

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE FISICA

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
TERMOLUMINISCENTES Y FOTOLUMINISCENTES
DEL $ZrO_2:TR$ Y SU APLICACION
A LA DOSIMETRIA DE LA
RADIACION IONIZANTE”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS
P R E S E N T A:

NOMBRE TEODORO RIVERA MONTALVO
MATRICULA 98280089

ASESOR: Dr. JUANAZORIN NIETO

OBJETIVO

Estudiar las propiedades termoluminiscentes y fotoluminiscentes del $ZrO_2:TR$ y su posible aplicación a la dosimetría de la radiación ionizante

Objetivos específicos:

➤ Determinar :

La respuesta Luminiscente Térmicamente Estimulada (LTE) y Luminiscente Ópticamente Estimulada (LOE) ante radiaciones ionizantes

Las características dosimétricas de los materiales estudiados

Los mecanismos involucrados en la emisión LTE y LOE

➤ Proponer la LOE como método dosimétrico alternativo

➤ Realizar pruebas de campo en pacientes sometidos a tratamientos con radiación ionizante de baja y alta energía

INDICE	Página
Abstract	v
Introducción	vi
CAPITULO I	
Principios básicos	
1.1 Introducción	8
1.2 Estructura atómica	8
1.3 Luminiscencia	11
1.4 Luminiscencia Térmicamente Estimulada (LTE)	14
1.5 Luminiscencia Ópticamente Estimulada (LOE)	25
CAPITULO II	
Dosimetría y unidades radiológicas	
2.1 Introducción	48
2.2 Cantidades radiométricas	49
2.3 Cantidades dosimétricas	50
2.4 Dosimetría de la radiación	55
2.4.1 Dosimetría termoluminiscente	56
2.4.2 Dosimetría fotoluminiscente	57

CAPITULO III

Desarrollo experimental

3.1 Instrumentación	59
3.2 Materiales	59
3.3 Características morfológicas	61
3.4 Propiedades ópticas	61
3.5 Propiedades dosimétricas	62
3.5.1 Características termoluminiscentes (TL)	62
3.5.2 Características luminiscentes ópticamente estimuladas (LOE)	65
3.6 Exposición	68
3.7 Efecto de la temperatura sobre la respuesta TL	69

CAPITULO IV

Resultados y discusión

4.1 Características morfológicas	72
4.2 Propiedades fotoluminiscentes	73
4.2 Características termoluminiscentes	74
4.3 Características ópticamente estimuladas	82
4.4 Tratamiento térmico de sinterizado	91

CAPITULO V

Conclusiones	97
---------------------	----

CAPITULO VI

Referencias	100
--------------------	-----

Abstract

The increased use of ionising radiation in the diagnosis and therapy of some diseases as well as the modern radiation diagnosis and radiotherapy equipment available make necessary the use of a highly reliable dosimeter which be able to measure more and more low energy radiation. In other hand, it is known that humanity is constantly exposed to the UV natural radiation reaching the earth surface. An important part of the UV spectrum it is considered as low energy ionising radiation. This make necessary to do an adequate evaluation of the dose absorbed by man due to UV radiation.

UV dosimetry using thermoluminescence (TL) has been suggested in the past and offers the advantage of being able to place the dosimeters, without requiring any special monitoring. A similar technique to measure charges released into the detector material after it is exposed to radiation in which the light emitted is proportional to absorbed dose as a result of a subsequent illumination of the sample with light, is named Optically Stimulated Luminescence (OSL). This technique has an advantage over conventional TL method due that the readout method is all optical, requiring no heating of the samples.

The use of OSL in radiation dosimetry has not been extensively reported, mainly because of the lack of a good luminescent material, which has both high sensitivity to radiation, and high optical stimulation efficiency. However, the use of OSL as a personal dosimetry method, is not yet so widespread, despite the fact that its use in this field has a much longer genesis. Firstly, it was suggested for dating application. The aim of this work is to study the main dosimetric characteristics of ZrO_2 and its application in environmental radiation and personal dosimetry, by means of both TL OSL method.

In order to prepare a thermoluminescent material to be used in dosimetric applications, it is necessary to perform a thermal treatment process, usually called annealing. Optimal thermal annealing consisted in heating at $300^\circ C$ during 10 min. Dosimetric properties studied were: glow curve, sensitivity, linearity, repeatability and fading. Each experimental data point represents the average of at least ten measurements. To investigate the glow curve and other thermally and optically stimulated luminescent properties of ZrO_2 , samples were individually exposed to a UV/light beam from a Xe lamp coupled with a monochromator to select different wavelengths between 200 and 400 nm and the same samples were exposed to beta radiation. To determine the linearity, samples were exposed to an UV light beam of 260 nm wavelength and $^{90}Sr/^{90}Y$ beta radiation source by varying the exposure time. To investigate repeatability properties a set of samples was exposed repeatedly for at least 10 times. Fading was determined for exposing samples at ionising radiation and storing them in the dark at room temperature for different periods of time

The most attractive characteristic of ZrO_2 is its very high sensitivity to UV radiation. Thermoluminescence (TL) glow curve of ZrO_2+PTFE showed one peak centered in $180^\circ C$, while the samples exhibited two peaks at 200 and $250^\circ C$ after $^{90}Sr/^{90}Y$ beta particles radiation; its TL response as a function of beta particles dose was linear in the range from 2 to 60 Gy. Repeatability along 10 cycles was 1.8%. Fading at room temperature was 3.8 per month.

Typical Optically Stimulated Luminescence (OSL) decay of light intensity showed a dependence on illumination time. OSL response of ZrO_2 samples as a function of irradiation time was linear in the

range of 5 to 900 seconds. OSL signal showed more than one components. LM-OSL curve showed a maximum approximately at 41 seconds of illumination time. LM-OSL curve of ZrO_2 showed an initial peak followed by a long tail one. OSL response as a function of absorbed dose showed linear from 10 to 200 Gy to $^{90}Sr/^{90}Y$ beta particles.

The TL measurements were made in a Harshaw 4000 TL analyzer connected to a PC to record and process the data. The TL signal was integrated from room temperature up to 300°C using a heating rate of 10°C/s. OSL measurements were made using the Riso automated TL/OSL reader DA – 15, using a green LED array with a wavelength of 523 nm and 300 mW/cm². All both TL and OSL measurements were carried out in a nitrogen atmosphere in order to erase any information undesirable.

TL and OSL signal was absent in ZrO_2 +PTFE samples which had not been irradiated, as well as those which had been heated to 300°C after. Re-irradiation after heating caused a reappearance of the stimulated luminescence. This effect confirms that the stimulated luminescence from irradiated samples was a result of the interaction of ionising radiation with matter.

Then we can say TL response is a very close function the annealing temperature of the structural changes which, furthermore, produces in ZrO_2 . This conclusion is confirmed by the results showed in the TL response and the post-irradiation annealing to samples irradiated. Thus we may conclude that the temperature dependence upon the luminescent efficiency of the recombination process is strongly connected to the specific emission of individual glow peaks. This affirmation is very important for dosimetric applications, mainly to environmental and personal dosimetry applications where the TL background has importance. In other specific situations, as radiation protection purpose in diagnostic therapy or in radiotherapy where a high accuracy is necessary, an individual background is used and checked periodically to avoid any possible mistakes in the dose determination owing to large variations of the background.

INTRODUCCION

Introducción

El proceso fundamental en la luminiscencia de cualquier índole es la emisión de la radiación electromagnética de un sólido debido a un agente estimulante. En este fenómeno se lleva a cabo un proceso combinado de absorción y emisión afectados por la interacción de la red del sólido por efecto de un agente excitante, la excitación puede hacerse de varias formas o métodos, la luminiscencia generada por radiación ionizante es conocida como radioluminiscencia; triboluminiscencia si la energía de excitación es mecánica y fotoluminiscencia si la fuente de excitación es radiación de frecuencia óptica. Si el intercambio de energía se lleva a cabo en el mismo centro (absorción y emisión) el fenómeno se denomina fluorescencia. Mientras que si la absorción de la energía la realiza un centro y la emisión la realiza otro a un tiempo posterior debido a la existencia de imperfecciones o defectos en la estructura del cristal denominados estados metaestables (estados tripletes de energía), se le conoce como fosforescencia.

Después de la excitación de la muestra con algunos agentes, parte de esta energía es absorbida por el ion o átomo en estudio, para ser emitida un cierto tiempo después y en general se realiza a diferente frecuencia, el medio de liberación de la energía puede ser de origen natural o artificial mediante el empleo de algún agente estimulante. El fenómeno recibe nombres especiales dependiendo del medio que se utiliza: radioluminiscencia térmicamente estimulada (RLTE) o radiotermoluminiscencia (RTL) o simplemente Termoluminiscencia (TL), si el método de excitación es la radiación ionizante y el medio utilizado para la liberación de la energía es la acción del calor; mientras que, si la energía de excitación es radiación ionizante y la liberación de la energía es por frecuencia óptica o acción de la luz, recibe el nombre de radioluminiscencia ópticamente estimulada (RLOE), luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) o simplemente fotoluminiscencia (FL).

El uso del fenómeno de luminiscencia para propósitos de aplicación analíticos y cuantitativos implica diferentes procesos, materiales y equipos, así como los modelos que intentan explicar el proceso. Siendo el primero a explicar, el proceso de absorción, almacenamiento y liberación de la energía por los métodos de LOE y LTE, que presentan un gran número de sólidos al ser sometidos a la acción de algún agente excitante.

En materiales expuestos a radiación ionizante los fenómenos de luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) conocido históricamente como termoluminiscencia (TL) y de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) al cual llamaremos simplemente luminiscencia fotoestimulada (LOE), se fundamentan principalmente en la presencia simultánea de trampas y centros luminiscentes en estados metaestables en la banda prohibida; proceso que implica la absorción de la energía de una fuente de radiación ionizante por un material aislante o semiconductor. Esto se debe a que cuando el material termoluminiscente o fotoluminiscente es irradiado, colecta una fracción de la radiación induciendo cargas en el material (electrones libres y agujeros). Como la fotoluminiscencia (LOE) está muy relacionada con la termoluminiscencia (TL), los materiales fotoluminiscentes son por lo general también termoluminiscentes, Sin embargo, lo contrario no necesariamente se cumple. La termoluminiscencia se presenta cuando las cargas atrapadas son liberadas por el calentamiento del material^(1,2,3), mientras que en el caso de la fotoluminiscencia el material es estimulado con luz de una longitud de onda distinta a la de la luz incidente^(4,5,6). Se ha encontrado que, en algunos casos, la cantidad de luz emitida es proporcional a la cantidad de radiación absorbida por el material^(7, 8,9).

El avance de la tecnología y la investigación han hecho posible la determinación de cantidades estocásticas con gran precisión, exactitud y bajo costo; tal es el caso de la cuantificación de la incidencia de la radiación sobre la materia usando materiales y métodos asociados a la fotoluminiscencia y termoluminiscencia principalmente en dosimetría ambiental y personal.

Desde el descubrimiento de los rayos-X y la radiactividad, el hombre ha utilizado los rayos-X y los radioisótopos para el diagnóstico y el tratamiento de algunas enfermedades. Las radiaciones de baja energía son de gran importancia en el diagnóstico de algunas enfermedades muy significativas para el ser humano, tales como el cáncer mamario, en la radioterapia superficial mediante el uso de rayos-X de energía menores de 100 kV y en el diagnóstico y tratamiento de otros padecimientos por medio de la medicina nuclear (partículas beta). La medición de la cantidad de radiación recibida por los pacientes sometidos a estos tipos de diagnóstico o tratamientos es de fundamental importancia para verificar que cumplen con los niveles orientativos establecidos por las Normas Básicas Internacionales de Seguridad Radiológica para prevenir posibles daños y obtener el beneficio deseado.

Existe en México una gran cantidad de hospitales que utilizan los rayos-X de baja energía en radiodiagnóstico y radioterapia, así como radionúclidos emisores beta y emisores gamma de baja energía en medicina nuclear, por lo que requieren de un dosímetro altamente confiable. Actualmente para rayos-X de alta energía (más de 100 kV) se utilizan dosímetros termoluminiscentes tanto importados como aquellos desarrollados y elaborados por el grupo^(10,11) los cuales han resultado muy adecuados para este tipo de aplicaciones. Sin embargo, debido a la constante modernización de los equipos de diagnóstico y tratamiento, cada vez se requiere medir dosis más bajas de radiaciones de menor energía.

En el presente trabajo se presentan resultados de estudiar algunos de los materiales elaborados por nuestro grupo de trabajo y de proponer nuevos métodos o técnicas de dosimetría con mayor o igual sensibilidad a bajas energías, utilizando la luz visible como fuente de estimulación, que sean susceptibles de ser utilizados en aplicaciones médicas de la radiación.

Estas investigaciones sobre termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada en óxido de circonio dopado con tierras raras tendientes a su uso como dosímetro de radiación ultravioleta energética, rayos-X y rayos gamma de baja energía; así como de las radiaciones de partículas beta, son las primeras que se realizan en México. En Estados Unidos, existe un grupo encabezado por el profesor Stephen McKeever, que ha estudiado la fotoluminiscencia del óxido de aluminio dopado con carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$) irradiado con radiación gamma⁽¹²⁻¹⁸⁾.

El estudio de la dosimetría de las radiaciones ionizantes y no ionizantes es de particular interés entre investigadores de alto nivel; por tal motivo nuestro grupo de investigación tiene como uno de sus objetivos estudiar las propiedades de óxidos metálicos activados con tierras raras ($\text{M}_x\text{O}_y:\text{TR}$), para su aplicación en la dosimetría de las radiaciones ionizantes de baja energía principalmente en el campo de la medicina (medicina nuclear, radiodiagnóstico, radioterapia, etc). En este contexto, nuestro grupo de trabajo ha realizado investigaciones acerca de las propiedades termoluminiscentes y ópticas de los óxidos metálicos, para su uso en la dosimetría de la radiación ionizante y no ionizante⁽¹⁹⁻²²⁾. Entre éstas destacan las investigaciones sobre la respuesta TL y FL del óxido de circonio dopado con tierras raras ($\text{ZrO}_2:\text{TR}$) en forma de película depositado sobre sustratos de cuarzo, vidrio, y SiO_2 tendiente a su uso como dosímetro de luz ultravioleta energética y de las radiaciones ionizantes de baja energía (rayos-X menores de 100kV)⁽²³⁻²⁶⁾. No hay antecedentes en la literatura acerca del uso de la luminiscencia ópticamente estimulada del ZrO_2 para la dosimetría de la radiación ionizante.

El presente trabajo se desarrolló en tres partes: siendo la primera consistente en dos capítulos, parte introductoria del planteamiento del trabajo, en la que se repasan los aspectos teóricos relacionados con el fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) y de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE), así como los conceptos y unidades radiológicas:

En el capítulo uno se hace un repaso de los fundamentos del fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) que por razones históricas se conoce como termoluminiscencia (TL) y de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) así como la cinética implicada en cada uno.

En el capítulo dos se presentan los conceptos de las magnitudes utilizadas en el campo de las radiaciones ionizantes, así como las principales unidades radiológicas empleadas en radioprotección.

La segunda parte consta de dos capítulos los cuales permiten validar los conceptos utilizados por los métodos propuestos y valorar la importancia de estos métodos en el campo de las radiaciones y más concretamente en la protección radiológica:

En el capítulo tres se describe el trabajo experimental, describiendo los equipos utilizados para la obtención de los materiales dosimétricos, el uso de fuentes de excitación y de estimulación, la utilización de equipo, así como su aplicación en la dosimetría de pacientes sometidos a radiodiagnóstico y los métodos de análisis de los datos.

En el capítulo cuatro se presentan y analizan los resultados obtenidos del presente trabajo, para tener fundamentos para emitir conclusiones más razonables, pertinentes y acordes con el fenómeno estudiado.

La tercera parte se emiten conclusiones referentes al trabajo realizado, la cual consta de dos capítulos

En el capítulo cinco se presentan las conclusiones derivados de los resultados obtenidos, mediante las cuales es posible emitir una razón para el uso de los materiales en estudio en la dosimetría de las radiaciones. Finalmente, en el capítulo seis, se enlistan las referencias consultadas durante la realización de este trabajo.

CAPITULO I

PRINCIPIOS BASICOS

Introducción

La luminiscencia es la emisión de luz por un material, independiente de la radiación térmica, sin variar la temperatura y de duración considerablemente mayor para los periodos de radiación en la banda óptica del espectro.

La teoría de física de estado sólido puede argumentar varias respuestas, tales como la formación de centros de color, la creación de estados metaestables, la recombinación de trampas o la migración de cargas debido a fuerzas desconocidas. Sin embargo, la explicación del comportamiento referente al proceso del fenómeno de la luminiscencia no es tan trivial, es decir no es tan fácil predecir el resultado de la interacción de un agente excitante con el sólido.

El modelo que intenta explicar el mecanismo de la luminiscencia es el de bandas de un semiconductor utilizando la hipótesis de la existencia de diferentes niveles energéticos y que el electrón puede moverse entre uno y otro dependiendo de la energía recibida por alguna fuente externa. Es decir, un ion que está en su estado base o en equilibrio, al absorber radiación pasa al estado excitado⁽²⁷⁾.

La emisión luminiscente puede ser evaluada por métodos diversos, entre los más comunes tenemos la fotoluminiscencia y la termoluminiscencia, usando equipos que nos permiten cuantificar la energía liberada durante la transición realizada por los electrones entre un nivel energético y otro.

Estructura atómica

La materia como se conoce ordinariamente es eléctricamente neutra. El hecho de que la materia puede ser electrificada fácilmente, hace posible el entendimiento de la existencia de partículas subatómicas de las cuales está compuesta. La manera en que las cargas eléctricas positiva y negativa pueden ser transportadas, es el interés de muchos investigadores. Desde el postulado de Rutherford (primer postulado del átomo nuclear) de que las cargas positivas de un átomo eran concentradas en un punto masivo central llamado núcleo y las cargas negativas situadas en algunos puntos remotos, pasando por el modelo atómico de Bohr semejante a un sistema solar con las cargas negativas simulando a los astros girando en torno al núcleo, se llega al postulado de la teoría cuántica de la radiación de Bohr, en la cual las radiaciones electromagnéticas son asumidas como partículas cuya energía depende solamente de la frecuencia. Adoptando la teoría cuántica de Max Planck y basándose en esta, desarrolló un modelo atómico que fuera consistente con el fenómeno atómico conocido, que se basa en los siguientes postulados:

i) Los electrones orbitales pueden girar alrededor del núcleo solamente en ciertos radios fijos, llamados estados estacionarios, de tal manera que el momento angular de su movimiento podría tener valores múltiplos de \hbar , es decir:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (1.1)$$

donde m = masa del electrón
 v = velocidad lineal del electrón
 r = radio de giro del electrón
 h = constante de Planck
 n = número entero positivo

ii) Se emite un fotón cuando un electrón pasa desde una órbita a otra de menor energía. La energía de este fotón es igual a la diferencia entre los niveles de energía de los electrones en las dos órbitas.

$$hf = E_2 - E_1$$

$$f = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} \quad (1.2)$$

Donde:

f = la frecuencia del fotón emitido

E_1 y E_2 = las energías de las órbitas de mayor y menor energía respectivamente.

Cuando el electrón gira alrededor del núcleo, la fuerza electrostática de atracción entre el electrón y el núcleo es balanceada por la fuerza centrífuga debida a la revolución del electrón⁽²⁸⁾.

$$k_0 \frac{Ze.e}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.3)$$

donde:

$k_0 = 8.99 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2$ constante de Coulomb

Z = Número atómico del átomo

e = Carga electrónica y protónica

Ze = Carga del núcleo

Resolviendo para r tenemos:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 Z k_0} \quad (1.4)$$

La ecuación 1.4 que proporciona el radio de la órbita electrónica, podría satisfacer la condición para estados estacionarios o estado fundamental cuyo valor de n es 1. En éste, el átomo se encuentra en su energía más baja y por consiguiente se encuentra en su condición más estable.

Las transiciones del estado fundamental a las órbitas de mayor energía son posibles a través de absorción de energía suficiente para transferir el electrón a una órbita de radio mayor; esta energía puede ser calculada considerando la energía cinética del electrón debido a su movimiento alrededor del núcleo y la energía potencial debida a su posición en el campo eléctrico del núcleo.

Puesto que la energía cinética del electrón es:
$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = k_0 \frac{Ze^2}{2r} \quad (1.5)$$

y la energía potencial:
$$E_p = k_0 \frac{Ze}{r} (-e) = -k_0 \frac{Ze^2}{r} \quad (1.6)$$

Por consiguiente la energía total en cualquier órbita permisible es:

$$E = E_k + E_p = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{k_0Ze^2}{r} = -\frac{k_0Ze^2}{2r} \quad (1.7)$$

sustituyendo el valor del radio en la ecuación tenemos:

$$E = \frac{-2\pi^2k_0^2mZ^2e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (1.9)$$

Esta última ecuación describe la energía total en cualquier órbita permitida. Por consiguiente se puede encontrar la frecuencia de la luz que es emitida desde un átomo cuando un electrón es transferido desde un estado excitado a uno de mas baja energía.

Relacionando esta ecuación con la ecuación 1.2 se puede encontrar la energía necesaria para excitar el electrón de un átomo que se encuentra a una órbita para su posterior transferencia.

Cuando una cantidad suficiente de energía es impartida para elevar al electrón a una órbita infinitamente grande; es decir, para removerlo del campo eléctrico del núcleo, se dice que el átomo está ionizado y que el electrón negativo junto con lo que queda del átomo cargado positivamente, constituyen un par de iones. Proceso denominado ionización.

Ionización o excitación podrían ocurrir cuando un fotón o una partícula cargada, tal como un electrón, un protón, o partícula alfa colisiona con un electrón orbital, mecanismo de gran importancia en física médica porque es la vía para la cual la energía del fotón es transferida del campo de radiación a la interacción con la materia produciendo daño biológico.

1.1 Luminiscencia

Es la energía liberada por la materia en forma de luz después de la absorción de la energía de algún agente excitante. La emisión de luz puede ser clasificada dependiendo del tiempo característico (τ) entre la absorción de la energía de excitación y la emisión luminiscente. La emisión de la luz por algún átomo cuando un electrón regresa de una órbita más energética a su órbita basal en un tiempo menor de 10^{-8} segundos, la luminiscencia recibe el nombre de fluorescencia; y es de una longitud de onda mayor que la luz absorbida debido a la pérdida de energía por la molécula. Mientras que si el regreso del electrón de su órbita más energética a su órbita basal se lleva a cabo en un tiempo desde 10^{-4} segundos hasta horas recibe el nombre de fosforescencia⁽²⁹⁾.

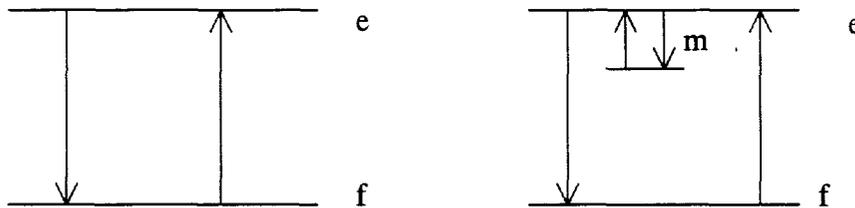


Fig. 1.1 Diagrama de los estados electrónicos de un semiconductor que muestra los estados excitado (e) y fundamental (f) para la emisión de luz. a) fluorescencia proceso de absorción y emisión de luz b) fosforescencia mostrando el estado metaestable que origina el retardo de la emisión de la luz.

El proceso de fosforescencia se presenta debido a que el electrón al intentar regresar a su estado inicial, queda atrapado en un estado metaestable. Si la transición dentro del nivel ocurre a una temperatura T , donde la energía de separación E entre e y m es tal que $E \geq$ varios kT , entonces es probable que el electrón permanezca en el estado m por un período considerable. En este caso, asumiendo una distribución de energía maxweliana, la probabilidad p por unidad de tiempo de excitación de las trampas es expresada por la siguiente ecuación:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.1.10)$$

Donde s es una constante con dimensiones $(1/t)$.

Entonces, el tiempo entre la excitación y relajación final al estado base es retardado por la residencia del electrón en el estado metaestable. Considerando un tiempo arbitrario después del cese de la excitación a este punto hay una migración de n electrones en el nivel metaestable (m). Siguiendo la ecuación de Randal y Wilkins se puede representar la rapidez de relajación o liberación de los electrones que se encuentran en el nivel m para regresar al estado fundamental.

En la ecuación 1.1.10 la forma de p depende del método de estimulación del estado metaestable para el regreso al estado fundamental, que puede ser estimulación óptica o térmica.

Estimulación térmica

La luminiscencia que se monitorea depende de la rapidez a la cual se desocupan los estados metaestables, es decir, la intensidad de la luminiscencia estimulada que emerge es proporcional a la variación de la concentración de los estados metaestables ocupados en el sistema, si el sistema es considerado en la estructura del cristal.

$$I_{LTE} = \frac{dN}{dt}$$

pero la variación de la concentración de los estados metaestables puede ser expresada como:

$$\frac{dN}{dt} = -N p(t) \quad (1.1.11.a)$$

Donde la forma de p depende del método de estimulación; para la estimulación térmica tenemos:

$$p(F) = \nu K \exp\left(-\frac{F}{kT}\right) \quad (1.1.11b)$$

en donde ν es la frecuencia vibracional del fotón en la estructura cristalina, K es la probabilidad de transición, F es la energía libre de Helmholtz y k es la constante de Boltzmann. La energía de barrido de Helmholtz puede ser expresada como $F = E - \Delta S T$, por lo que la ecuación para $p(E,s)$ queda:

$$p(E,s) = \nu K \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

en donde: $s = \nu K \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$ es denominado como factor pre-exponencial (s^{-1}).

ΔS = el cambio de entropía asociada con la transición y
 E = la energía interna de barrido.

Para fines de probabilidad, la rapidez de desexcitación de los portadores de carga atrapados en los estados metaestables, previamente almacenados en estos estados por la interacción del fotón con el material a una temperatura fija es descrita por la ecuación de decadencia isotérmica del estado metaestable al estado fundamental:

$$-\frac{dn}{dt} = np = sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.1.12)$$

el signo menos indica la pérdida de electrones bajo condiciones de no reatrapamiento: La intensidad de luminiscencia (I) la cual resulta de la liberación de la energía del electrón del

estado excitado e al estado fundamental f , se encuentra expresada y gobernada por la rapidez de transiciones de $m \rightarrow f$; entonces, la luminiscencia que monitoreamos es la rapidez a la cual decaen estos estados, donde la intensidad de la luminiscencia térmicamente estimulada⁽³⁰⁾ es:

$$I_{LTE} = -\eta \frac{dn}{dt} = \eta n s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.1.13)$$

donde s : es una constante (1/t)
 η : eficiencia radiativa
 n : es una constante

Estimulación óptica

Para la estimulación de la luminiscencia mediante el uso de la radiación electromagnética en la parte visible del espectro, puede estar representada por la siguiente ecuación:

$$p(E_0) = \Phi \sigma(E_0) \quad (1.1.14)$$

donde: Φ = es la intensidad de estimulación óptica
 $\sigma(E_0)$ = es la sección eficaz de fotoionización para la interacción del estado metaestable con el fotón incidente y
 E_0 = es el umbral de la energía de estimulación óptica requerido para regresar el sistema al estado de equilibrio. En donde $\sigma(E_0)$ es:

$$\sigma(E_0) = a \frac{\sqrt{E_0} (h\nu - E_0)^2}{h\nu (h\nu - \xi E_0)^2} \quad (1.1.14.b)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente de una longitud de onda dada, ξ es una constante relacionada con la masa (m^*) del portador de carga y a es una constante.

En las ecuaciones 1.1.13 y 1.1.14 T , λ y Φ son todos valores fijos independientes del tiempo. Sin embargo, la dependencia del tiempo de p puede ser introducida parametrizando las cantidades anteriores. Para un incremento lineal de la temperatura durante la estimulación térmica. Así tenemos:

$$T(t) = T_0 + \beta t, \quad \text{Donde } \beta = \frac{dT}{dt} \quad (1.1.15)$$

De forma similar durante la estimulación óptica podemos tener:

$$\Phi(t) = \Phi_0 + \beta t, \quad \text{con } \beta = \frac{d\Phi}{dt} \quad (1.1.16)$$

o también

$$\lambda(t) = \lambda_0 + \beta t \text{ con } \beta = -\frac{d\lambda}{dt}; \quad (1.1.17)$$

el signo menos indica que podemos trabajar con un fotón de longitud de onda larga hasta uno de longitud de onda corta o desde energía pequeña hasta energía grande.

La cantidad de electrones atrapados en la estructura cristalina de un material puede ser evaluada utilizando la frecuencia óptica óptima mediante, que representaría la probabilidad de electrones liberados por la frecuencia del haz incidente, representada por la siguiente ecuación:

$$I_{LOE} = -\frac{dn}{dt} = np \quad (1.1.18)$$

Donde p representa la transferencia óptica de los electrones atrapados

$$p = p_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (1.1.19)$$

Donde W = es la energía óptica requerida

De esta manera, la cantidad de luz emitida por los electrones atrapados es proporcional a la cantidad de radiación recibida por el material

$$I_{LOE} = np_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (1.1.20)$$

La ecuación 1.1.20 es similar a la ecuación 1.1.13. Es decir, la intensidad de luz monitoreada puede ser cuantificada utilizando uno o ambos métodos. Por consiguiente, nuestro interés es la descripción de la luminiscencia producida en un material basada en el proceso de absorción, almacenamiento o retención de esta energía impartida previamente por la radiación ionizante y la liberación de la energía almacenada por estimulación óptica o térmicamente, mediante la emisión de fotones.

1.2 Luminiscencia térmicamente estimulada (LTE)

La luminiscencia térmicamente estimulada es la emisión de luz en la región visible, resultante de calentar una sustancia que ha sido expuesta previamente a algún agente excitante, si se eleva su temperatura a un valor suficiente por debajo de su temperatura de incandescencia.

Considerando el caso de electrones atrapados a una energía E_t debajo de la banda de conducción, en este caso la energía de activación para la fosforescencia no puede ser producida en forma natural a la temperatura ambiente, debido a la presencia de estados metaestables. Para liberar los electrones que se encuentran en estados metaestables se

requiere de una energía igual o superior administrada térmicamente; en otras palabras, la termoluminiscencia requiere la perturbación del sistema de un estado de equilibrio termodinámico, mediante la absorción de energía externa, en un estado metaestable; la cual, es seguida con frecuencia de una relajación estimulada térmicamente. Entonces, en la TL, la perturbación es la absorción de la energía de la radiación ionizante y la relajación estimulada térmicamente para el estado de equilibrio, seguida por la emisión de la luminiscencia del sistema durante las transiciones de las cargas libres al estado base; fenómeno que puede ser descrito en términos de la perturbación del nivel de equilibrio de Fermi E_F . Uno puede definir dos niveles cuasi-Fermi, uno por E_{Fe} para electrones y E_{Fh} para agujeros respectivamente. Durante la relajación estimulada térmicamente (durante el calentamiento, la función de ocupación $F_e(E)$) regresa gradualmente a su estado fundamental; durante este proceso los niveles de cuasi-Fermi gradualmente regresan hacia los niveles de Fermi de equilibrio a medida que la concentración de carga atrapada decae o regresa a los valores de equilibrio. En la figura 1.2 el calentamiento es llevado a cabo de acuerdo a la función $T(t) = T_0 + \beta t$, donde T_0 es la temperatura inicial.

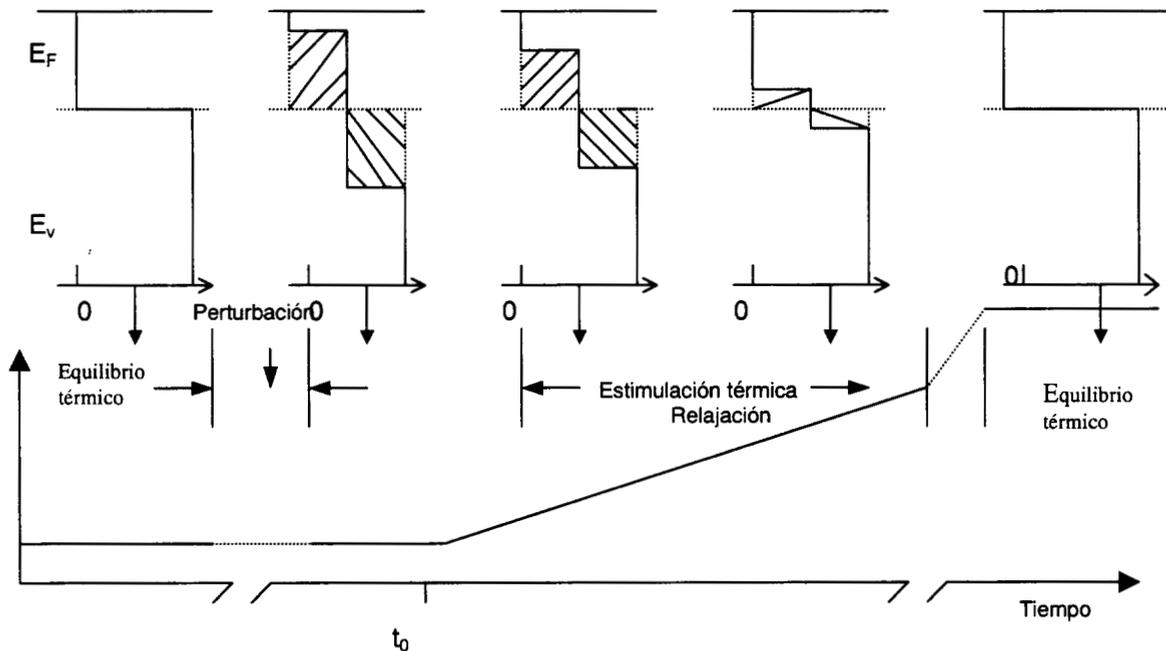


Fig.1.2. Función de llenado para una distribución de energía antes y después de la perturbación por un estímulo externo y durante la relajación por un proceso térmicamente estimulado.

Para la descripción del proceso se toman algunas consideraciones adicionales:

- a) Todas las transiciones dentro y fuera de los estados localizados envuelven procesos de creación de par (electrón - agujero) a través de la banda deslocalizada.
- b) Considerar un centro de atrapamiento en el que la probabilidad de excitación térmica del nivel en la banda deslocalizada respectiva es mayor que la probabilidad de recombinación de las cargas atrapadas con un portador de carga libre de signo opuesto. Al mismo tiempo, un centro de recombinación, en el que la probabilidad de recombinación con un portador de

carga de signo opuesto es mayor que la de estimulación térmica del portador de carga. Entonces, se puede utilizar otro término, el de nivel de demarcación, como el nivel de energía al que la probabilidad o probabilidades son iguales, de esta manera tenemos probabilidades de demarcación para electrones (E_{De}) y para agujeros (E_{Dh}).

- c) Las transiciones de electrones de la banda de conducción ($E \geq E_c$) a las trampas para electrones de energía E , $E_c > E > E_{Dn}$, no son radiativas, emitiendo fonones. Similarmente, las transiciones de agujeros de $E \leq E_v$ hacia trampas para agujero a $E_{Dp} > E > E_v$ no son radiativas. Aquí, E_c y E_v son las energías de la banda de conducción y de valencia respectivamente.
- d) Las transiciones de electrones libres de $E \geq E_c$ hacia sitios de recombinación de agujeros atrapados con $E_F > E > E_{Dp}$ o agujeros libres de $E \leq E_v$ hacia centros de recombinación de electrones atrapados con $E_{Dn} > E > E_F$ son radiativas, emitiendo un fotón.
- e) Cuando es desocupada una trampa inmediatamente, los portadores liberados no pueden distinguir entre ésta y otras trampas del mismo tipo.

En la figura 1.2 el diagrama de grado de ocupación es ilustrado para una distribución uniforme de las trampas, para cualquier función de estado de densidad arbitraria $N(E)$; a partir de este diagrama se puede escribir una serie de ecuaciones en función de E que describan el flujo de carga dentro y fuera de las bandas localizadas durante la estimulación térmica⁽³¹⁾:

$$\frac{dn_c}{dt} = \int_{E_{Dn}}^{E_c} p_n(E)N(E)f(E)dE - n_c v_n \int_{E_{Dn}}^{E_c} \sigma_n(E)N(E)[1-f(E)]dE - n_c v_n \int_{E_{Dp}}^{E_F} \sigma_{np}(E)N(E)[1-f(E)]dE \quad (1.2.1)$$

y

$$\frac{dn_v}{dt} = \int_{E_v}^{E_{Dp}} p_p(E)N(E)[1-f(E)]dE - n_v v_p \int_{E_v}^{E_{Dp}} \sigma_p(E)N(E)f(E)dE - n_v v_p \int_{E_F}^{E_{Dn}} \sigma_{np}(E)N(E)f(E)dE \quad (1.2.2)$$

donde:

- $p_e(E)$ y $p_h(E)$ = probabilidades de excitación térmica de las trampas
- $N(E)$ = densidad de las funciones de estado
- $f(E)$ = función de ocupación;
- n_c = concentración de electrones libres en la banda de conducción
- n_v = concentración de agujeros libres en la banda de valencia
- v_e y v_h = velocidades térmicas de los electrones y agujeros libres
- $\sigma_e(E)$ y $\sigma_h(E)$ = secciones eficaces de captura para el reatrapamiento de portadores libres y
- $\sigma_e(E)$ y $\sigma_{hn}(E)$ = secciones eficaces de recombinación para los portadores libres.

Asumiendo solamente dos tipos de estados localizados; una trampa para electrón con energía E_t , donde $E_c > E_t > E_{De}$ y un centro de recombinación (agujero atrapado) a una energía E , donde $E_{Dh} > E > E_v$.

De esta manera, la concentración de electrones atrapados será:

$$\int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) f(E) dE \rightarrow n \quad (1.2.3)$$

La concentración de trampas vacías:

$$\int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) [1 - f(E)] dE \rightarrow N - n \quad (1.2.4)$$

y la concentración de agujeros disponibles para recombinación será:

$$\int_{E_{Dp}}^{E_F} N(E) [1 - f(E)] dE \rightarrow h \quad (1.2.5)$$

Además, las energías de la trampa y del centro de recombinación son valores únicos, entonces σ_e y σ_{hn} también son valores únicos. Finalmente, asumimos que solo los electrones atrapados son liberados térmicamente durante la estimulación térmica ($p_h=0$) esto significa que $n_v=0$. Aquí, suponemos siempre que la señal TL es estimulada por la liberación de los electrones atrapados. Alternativamente, se puede asumir que los agujeros son los tipos de portadores de carga inestables térmicamente. Usando todas estas simplificaciones en la ecuación 1.2.1 tenemos:

$$\frac{dn_c}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) - n_c(N - n) a_T - n_c h a_R \quad y \quad (1.2.6)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = 0 \quad (1.2.7)$$

donde $a_T = v_n \sigma_n$ es la probabilidad de reatrapamiento y $a_R = v_n \sigma_{mn}$ es la probabilidad de recombinación (ambos expresados en unidades de volumen por unidad de tiempo). Con la misma notación para la cantidad de electrones atrapados tenemos:

$$\frac{dn}{dt} = n_c(N - n) a_T - ns \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (1.2.8)$$

$$\frac{dh}{dt} = - n_c h a_R \quad (1.2.9)$$

en la que $\frac{dn_c}{dt} = \frac{dh}{dt} - \frac{dn}{dt}$. Tomando la condición de neutralidad

$$n_c + n = h \quad (1.2.10)$$

Tenemos finalmente que la intensidad de la luminiscencia térmicamente estimulada emitida durante el retorno del sistema al equilibrio es:

$$I_{LTE} = -c \frac{dh}{dt} \quad (1.2.11)$$

Donde c es la eficiencia radiativa y es la misma constante usada en la ecuación 1.1.3. Si todos los eventos de recombinación producen fotones y todos los fotones son detectados entonces $c = 1$.

Aunque el fenómeno de LTE aún no se ha explicado a la perfección, el fundamento básico es cualitativamente bien entendido debido a modelos planteados y estudios experimentales realizados, por medio de los cuales se ha comprobado la producción de la luminiscencia.

Para describir el fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada (LTE), el mecanismo involucrado utiliza el modelo de bandas de un sólido con respecto a sus niveles de energía, modelo introducido por Randal y Wilkins⁽²⁷⁾.

El modelo supone una banda de valencia (BV) donde se encuentran los electrones antes de ser excitados; una banda de conducción (BC) a donde pasan los electrones al ser excitados y permanecen en movimiento hasta recombinarse en los centros de recombinación o trampas localizadas en la banda prohibida.

La interacción de la radiación ionizante con el sólido, proporciona la energía suficiente a los electrones que se encuentran localizados en la banda de valencia para llevarlos a la banda de conducción dejando a los correspondientes agujeros en la BV.

El ente móvil así producido (electrón o agujero), viaja por el cristal hasta que se recombina o es atrapado en los niveles metaestables

El modelo de bandas de un semiconductor puede ser representado por un diagrama como el de la figura 1.3 en la que se muestra una banda de conducción, una trampa para electrón (T) con una energía de activación E ; y un centro de recombinación radiativo R. La población de electrones atrapados en las trampas T y en la banda de conducción es n y n_c respectivamente. La población de agujeros en los centros de recombinación R es representada como h .

La rapidez de liberación térmica de los electrones capturados o atrapados en las trampas a temperatura T es $sn \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ donde s es la frecuencia de intento de escape o factor de frecuencia y $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ es el factor de Boltzmann.

La rapidez de reatrapamiento de los electrones liberados es $a_T n_c (N-n)$ y la rapidez de recombinación en el centro R es $a_R n_c h$. Los factores a_T y a_R son las probabilidades de atrapamiento y recombinación respectivamente.

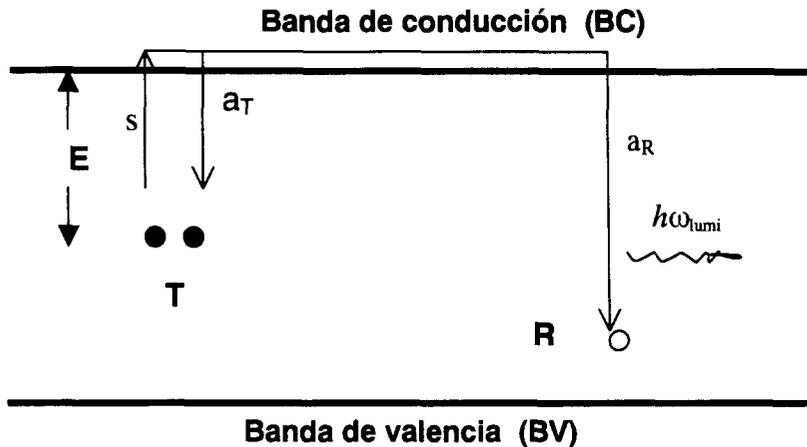


Fig. 1.3 Modelo de bandas en un semiconductor. En la figura se representa el modelo de Randall y Wilkins, aquí un ente móvil es liberado térmicamente de una trampa T para migrar hacia la banda de conducción. El electrón se recombina instantáneamente en un centro de recombinación R acompañado por la emisión de un fotón.

La cantidad de población de electrones en un material es relacionada a través de la condición de neutralidad, en la cual el tránsito de electrones entre la banda de conducción y los centros luminiscentes es descrito por el siguiente sistema de balance de ecuaciones:

$$\frac{dn_c}{dt} = sne^{-\frac{E}{kT}} - a_T n_c (N - n) - a_R n_c h$$

$$\frac{dn}{dt} = -sne^{-\frac{E}{kT}} + a_T n_c (N - n) \tag{1.2.12}$$

$$\frac{dh}{dt} = -a_R n_c h$$

$n_c + n = h$ como condición de neutralidad

Durante el proceso de emisión de luz visible en el centro de recombinación, la intensidad de la luminiscencia térmicamente estimulada del fotón es igual a la rapidez de recombinación.

$$I(t) = -\frac{dh}{dt} \tag{1.2.13}$$

La ecuación 1.2.12 es no lineal la cual no tiene solución analítica directa; pero sin embargo se puede tener una aproximación estándar aplicando la condición de cuasi-equilibrio, donde la población de electrones libres en la red es muy pequeña comparada con la población de electrones atrapados en las trampas T.

Cuasi-equilibrio

Quizá la más importante de todas las suposiciones introducidas en las ecuaciones es la de cuasi-equilibrio (CE):

$$\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn_v}{dt}, \frac{dh}{dt} \quad (1.2.14)$$

Esta suposición es de gran importancia y, requiere que la concentración de electrones libres en la banda de conducción sea cuasi-estacionaria⁽³²⁾. Esta desigualdad permite una simplificación de las ecuaciones $\left(\frac{dn_c}{dt}, \frac{dn_v}{dt}, \frac{dn}{dt} \text{ y } \frac{dh}{dt} \right)$. Considerando que la concentración inicial de portadores libres es pequeña ($n_{\infty} \approx 0$), esto significa que la carga libre nunca es acumulada en la banda de conducción durante la estimulación térmica. Aplicando las desigualdades anteriores tenemos:

$$-\frac{dn}{dt} \approx -\frac{dh}{dt} = I_{LTE}$$

y entonces
$$I_{LTE} = \frac{n \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) h \sigma_{hn}}{[(N-n)\sigma_n + h\sigma_{hn}]} \quad (1.2.15)$$

$$I_{LTE} = n \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + h\sigma_{hn}} \right] \quad (1.2.16)$$

Para la emisión termoluminiscente la ecuación 1.2.16 ha sido denominada ecuación general termoluminiscente para una trampa "EGT". En esta ecuación, el término entre corchetes indica la probabilidad de que los electrones sean liberados térmicamente sin reatrapamiento, y $\frac{(N-n)\sigma_n}{h\sigma_{hn}}$ es la razón de la probabilidad de reatrapamiento a la probabilidad de recombinación.

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

Cinética de primer orden para LTE

En este mecanismo, la recombinación es el proceso dominante sobre el reatrapamiento; por lo tanto el número de electrones excitados tiene una probabilidad de disminución constante; es decir, se asume que la rapidez de reatrapamiento de un electrón después de que éste ha sido liberado de la trampa, es muy pequeña comparada con la rapidez de recombinación en el centro de recombinación $R^{(33)}$, $a_T(N-n) \ll a_R n$. Entonces la concentración de los portadores retenidos en las trampas se puede representar por la siguiente ecuación:

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} = pn \quad (1.2.17)$$

Bajo estas consideraciones la intensidad TL en la expresión 1.2.16 es simplificada a la siguiente ecuación.

$$I(t) = sn \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

Ecuación conocida como ecuación de Randal-Wilkins de primer orden, donde s se refiere a la probabilidad de escape de los electrones. El factor de frecuencia s depende de la temperatura T y puede ser representado como:

$$s = N_c v_c \sigma \quad (1.2.18)$$

donde N_c es la densidad efectiva de los estados en la banda de conducción, v_c es la velocidad del portador de carga "un electrón" en la banda de conducción y σ es la sección eficaz del portador de carga⁽³⁴⁾, la cual es típicamente dependiente de la temperatura de la forma $\sigma \propto T^{-\alpha}$ donde $0 < \alpha < 4$, m^* es la masa del electrón en la banda de conducción⁽³¹⁾. Dando como resultado la siguiente ecuación:

$$N_c = 2 \left(\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad v_c = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}}$$

Esto sugiere que el factor de frecuencia s sigue una dependencia de la temperatura respetando la ley de potencia.

$$s(T) = s_0 T^b$$

donde b es la potencia esperada en el intervalo de -2 y 2.

Por definición, la razón entre la temperatura T y el tiempo t es rapidez de calentamiento $\beta = \frac{dT}{dt}$, la cual incorporando en la ecuación 1.1.13 se puede expresar la población de portadores de carga n por:

$$n(T) = n_0 \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right] \quad (1.2.19)$$

donde n_0 es la población inicial de portadores de carga para $T=T_0$

Función de Randall - Wilkins

Un análisis de las ecuaciones 1.1.13 y 1.2.19 muestran que la población de electrones $n(T)$ es removida por un ajuste de la temperatura inicial a $T_0 = 0$ y algo más importante, la forma de la intensidad TL no sufre ningún cambio. Esto significa que se puede definir una función normalizada proporcional a la intensidad de la LTE con la dependencia de T_0 . Para ello se sabe que la función que describe la intensidad TL de un material es el área bajo la curva de la rapidez de escape $\left(-\frac{dn}{dt} \right)$, es decir : $-\int \frac{dn}{dt} dT = n_0 \beta$ donde la función normalizada es proporcional a la intensidad TL que podría ser llamada función de Randall-Wilkins (término introducido primeramente por Bucci y Fieschi para determinar el efecto de polarización de los parámetros, usando el método de corriente termoiónica) y es obtenida por inserción de la ecuación 1.1.13 en 1.2.19 y posteriormente dividiendo por un factor de normalización $n_0 \beta$ se tiene:

$$RW_{[E,s]}(T) = -\frac{1}{n_0 \beta} \frac{dn}{dt} = \frac{s}{\beta} \exp \left[-\frac{E}{kT} - \int_0^T \frac{s(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right] \quad (1.2.20)$$

La temperatura T en los experimentos es incrementada en una forma lineal con el tiempo de la forma $T = T_0 + \beta t$ donde la rapidez de calentamiento β es constante y es definida como $\beta = \frac{dT}{dt}$ y T_0 es la temperatura inicial.

El uso de la función de Randall-Wilkins para estimar el factor de frecuencia s y la energía de activación E ajustando en una curva no es muy eficiente. Por consiguiente asumimos la rapidez de calentamiento como constante y el factor de frecuencia $s(T) = s_0 T^b$, donde el segundo término de la integral puede ser evaluado mediante una función gamma:

$$\int_0^T \theta^b e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta = \left(\frac{E}{k} \right)^{b+1} \Gamma \left(-b-1, \frac{E}{kT} \right) \quad (1.2.21)$$

Para encontrar el resultado usamos las series de convergencia para la función gamma $\Gamma(\alpha, x)$

$$\Gamma(\alpha, x) = \int_x^{\infty} t^{\alpha-1} dt$$

$$x \geq 1 \quad x^{\alpha-1} e^{-x} \left(1 - \frac{1-\alpha}{x} + \frac{(1-\alpha)(2-\alpha)}{x^2} + \dots + \frac{\Gamma(1-\alpha+m)}{\Gamma(1-\alpha)(-x)^m} + R_m \right) \quad (1.2.22)$$

considerando el residuo como $|R_m| \leq \frac{(2-\alpha+m)!}{(1-\alpha)} \frac{1}{x^{m-1}}$, y sustituyendo la serie en la ecuación 1.2.21 para $m=2$ tenemos:

$$RW_{[E,s]}(T) = \frac{s_0}{\beta} T^b \exp \left[-\frac{E}{kT} - \frac{s_0 k T^{b+2}}{\beta E} \left(1 - (b+2) \frac{kT}{E} + R_2 \right) e^{-\frac{E}{kT}} \right] \quad (1.2.23)$$

en la que podemos considerar una aproximación de la función de Randall-Wilkins para $\frac{E}{kT} > 1$ y con un error relativo

$$\epsilon_{rel} \leq \left[-\frac{s_0 k T^{b+2}}{\beta E} \left((b+2)(b+3) \left(\frac{kT}{E} \right)^2 \right) e^{-\frac{E}{kT}} \right] \ll 1 \quad (1.2.24)$$

El cálculo de la función de $RW(E,ns)$ puede ser hecho por aproximación para $b=0$ teniéndose como resultado:

$$RW_{[E,s]}(T) = \frac{s_0}{\beta} T^b \exp \left[-\frac{E}{kT} - \frac{s_0 k T^2}{\beta E} P \left(\frac{kT}{E} \right) e^{-\frac{E}{kT}} \right] \quad (1.2.25)$$

resultando una función de ajuste polinómico de:

$$P(x) = 0.999 - 1.999x + 5.994x^2 - 23.578x^3 + 104.380x^4 - 393.814x^5 + 799.255x^6 \quad (1.2.26)$$

Cuyo error puede ser expresado como $\epsilon_{max}(x \leq 0.1) = P(x) - \Gamma(-1,x)x^2 e^x < 10^{-7}$

Cinética de segundo orden y orden general

En este caso, la probabilidad de recombinación es proporcional al número de centros disponibles y se supone que existe un fuerte reatrapamiento, es decir, el proceso dominante es el reatrapamiento. Por lo tanto la información contenida en la curva TL se ajusta a una cinética

de segundo orden propuesta por Garlick y Gibson⁽³⁰⁾, ellos asumieron que el reatrapamiento es el proceso dominante si $a_T(N - n) \gg a_R h$.

Aplicando simplificaciones adicionales $N \gg n$ y $n = h$ a la ecuación de EGT (1.2.16) tenemos:

$$\frac{dn}{dt} = -pn^2$$

quedando la ecuación de intensidad TL como:

$$I_2(t) = -cpn^2$$

usando la ecuación EGT, la ecuación de Garlick-Gibson de segundo orden tenemos:

$$I_2(T) = -\frac{dn}{dt} = s_2 \frac{n^2}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad s_2 = \frac{a_R}{a_T} s \quad (1.2.27)$$

La solución normalizada de esta ecuación para la intensidad TL es:

$$I_2(T) = -\frac{1}{n_0 \beta} \frac{dn}{dt} = \frac{s_2}{\beta} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{n_0}{N} \left(1 + \frac{n_0}{N} \int_0^T \frac{s_2(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{kT}} d\theta\right)^{-2} \quad (1.2.28)$$

En la que la forma de la curva de I_2 depende del grado de ocupación inicial $\frac{n_0}{N}$ de las trampas

Se han reportado casos en la literatura donde las formas de la curva no se ajustan bien para una cinética de primer orden o de segundo orden. Para superar este problema May y Partridge⁽³⁸⁾ sugirieron una ecuación para cinética de orden general.

$$I(T) = \frac{dn}{dt} = s^b \frac{n^b}{N^{b-1}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.2.29)$$

donde b es el orden de la cinética. Para $b \neq 1$ la población de electrones es expresada como

$$n(T) = n_0 \left(1 + (b-1) \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} \int_0^T \frac{s^b(\theta)}{\beta(\theta)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\theta\right)^{-\frac{1}{b-1}} \quad (1.2.30)$$

donde n_0 es la población inicial de electrones. Podemos usar el mismo argumento para normalizar el factor de frecuencia como en la función de Randall-Wilkins, de esta forma la intensidad TL en función de la temperatura es proporcional a la función normalizada de orden I .

$$I_l(T) = \frac{s^b}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} \left(1 + (b-1) \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} \int_0^T \frac{s^b(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{kT}} d\theta\right)^{-\frac{1}{b-1}} \quad (1.2.31)$$

donde $b \neq 1$

En forma similar como ocurre para la cinética de segundo orden, la posición del pico de orden general I_l depende del grado de ocupación inicial $\frac{n_0}{N}$ de las trampas.

Interpretación física.

La interpretación física del modelo para cinética de orden general no es tan clara como en el caso de la cinética de grado uno. Sin embargo, se puede expresar una interpretación más clara partiendo de la función de distribución Γ normalizada, definida como:

$$\Gamma(x, \varepsilon, \psi) = \frac{1}{b^\varepsilon \Gamma(\varepsilon)} x^{\varepsilon-1} \exp\left(-\frac{x}{\psi}\right), \quad \varepsilon > 0, \psi > 0 \quad (1.2.32)$$

Como en el caso de la cinética de primer orden con una distribución Γ , factor de frecuencia (s) y de energía de activación (E), se puede obtener la misma expresión para la función de cinética de orden general I_{LTE} ecuación 1.2.31. Introduciendo una transformación de los parámetros ε y ψ se tiene:

$$\varepsilon \rightarrow \frac{1}{b-1}, \quad \psi \rightarrow \bar{s}(b-1) \left(\frac{\bar{n}_0}{N}\right)^{b-1}, \quad b \neq 1 \quad (1.2.33)$$

y definiendo un factor de frecuencia efectiva $s_{ef} = \bar{s} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^{b-1}$ tenemos:

$$I_{LTE}^{S_{ef}}(T) = \int_0^\infty \Gamma(s, \varepsilon, \psi) RW_{[E,s]}(T) ds$$

$$I_{LTE}^{S_{ef}}(T) = \frac{s_{ef}}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 + (b-1) \int_0^T \frac{s_{ef}(\theta)}{\beta(\theta)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) e^{-\frac{E}{kT}} d\theta\right)^{-\frac{b}{b-1}} \quad (1.2.34)$$

La diferencia que se puede encontrar entre las ecuaciones 1.2.31 y 1.2.34 respectivamente es la forma de $I_{LTE}^{s_d}(T)$ determinada por 1.2.34 y $I_i^{s_d}(T)$ determinada por 1.2.31. La $I_{LTE}^{s_d}(T)$ es basada en la cinética de primer orden y es determinada por b y s_{ef} en la distribución s , y la posición del pico es interpretada como un cambio en la distribución de s y no se debe a la población inicial n_0 de las trampas como es el caso de la cinética de orden general. La física que fundamenta el cambio de la distribución de s es probablemente la distorsión de la sección eficaz de captura (σ) de los portadores de carga inducida por una densidad alta de portadores capturados. En este efecto podrían ser incluidos la energía de activación E de los portadores de carga atrapados y un análisis de la dependencia de energía de los portadores de carga capturados.

1.3 Luminiscencia ópticamente estimulada (LOE)

El fenómeno de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) cubre un proceso en el que la incidencia de luz visible estimula y causa la emisión de un fotón de luz; es decir, el término de luminiscencia ópticamente estimulada se restringe para procesos donde la emisión de luz es debida a la recombinación de los portadores de carga durante la iluminación. Por consiguiente las mediciones convencionales de la LOE para una muestra irradiada y expuesta a un haz de luz a una longitud dada es monitoreada en función del tiempo de estimulación. La intensidad de LOE observada decae en función del tiempo y de una constante de decaimiento. Para una trampa dada puede ser determinada por la intensidad de la luz de estimulación y de la sección eficaz de fotoionización de la trampa $\sigma(E_0)$. Entonces, trampas con sección eficaz de fotoionización grande pueden ser desocupadas rápidamente y tener un decaimiento rápido; mientras que para una trampa con $\sigma(E_0)$ pequeña se espera que suceda lo contrario.

La incidencia de la luz de estimulación puede ser de dos formas: pulsada y continua. En el primer caso, se lleva a cabo la iluminación en forma pausada con un tiempo característico constante entre cada pulso. Mientras que la iluminación de forma continua se puede realizar mediante dos formas también; manteniendo constante la intensidad de estimulación Φ o variando la intensidad de la luz de iluminación. La intensidad puede ser variada linealmente de la forma $\Phi = \Phi_0 + \beta t$ con $\beta = \frac{d\Phi}{dt}$ como una función del tiempo, bajo este esquema se puede considerar que para $t = 0$, $\Phi = 0$

La señal de la LOE obtenida es entonces la intensidad desde un tiempo igual a cero ($\Phi_0 = 0$) hasta un tiempo posterior en el que las trampas llegan a ser desocupadas completamente, por lo cual en este punto la intensidad de LOE es cero. Por consiguiente, se puede tener un máximo en la señal de emisión en función del tiempo de iluminación, debido a que, la intensidad de LOE es gobernada por la variación de la rampa de la intensidad de iluminación (β) y de la sección eficaz de fotoionización $\sigma(E_0)$ de las trampas desocupadas. Como los materiales reales tienen diferente acomodamiento en la estructura cristalina, se espera obtener una señal integrada en forma de curva con varios máximos al obtener el espectro en función del tiempo a una intensidad de iluminación constante.

Para cuantificar la luz visible emitida se usa el mismo principio que en el fenómeno de la termoluminiscencia, es decir, que la cantidad de electrones liberados en función del tiempo es proporcional a la intensidad de LOE obtenida.

$$I_{LOE}(t) = n(t)p(E_0) = -\frac{dn(t)}{dt} \quad (1.3.1)$$

donde $p(E_0) = \Phi \sigma(E_0)$

integrando la ecuación anterior tenemos:

$$I_{LOE}(t) = n_0 p(E_0) \exp\left[-\frac{t}{\tau(E_0)}\right] \quad (1.3.2)$$

En esta ecuación, la intensidad luminiscente estimulada ópticamente con $n_0 = n(t)$ para $t = 0$ es la concentración inicial de cargas atrapadas en los niveles de atrapamiento con una energía de ionización óptica E_0 , y $\tau(E_0) = \frac{1}{p(E_0)}$ es la constante de decaimiento de la curva.

En la ecuación 1.3.2 se puede observar que la razón de estimulación $p(E_0)$ es dependiente del tiempo de estimulación y por consiguiente la constante de decaimiento $\tau(E_0)$ tiene una dependencia en la longitud de estimulación y una relación directa con la sección eficaz de fotoionización $\sigma(E_0)$, y como se puede observar en la ecuación, el decaimiento es de tipo exponencial.

Sin embargo, el decaimiento de la intensidad de la curva LOE con una intensidad de iluminación constante podría ser no exactamente del tipo exponencial. Esta variación puede ser atribuida a la interacción entre las trampas, reatrapamiento de los portadores de carga, centros múltiples de recombinación que en su totalidad contribuyen que el decaimiento no sea exactamente de forma exponencial y que la curva de decaimiento sea el resultado de una superposición múltiple de la curva de primer orden⁽⁵⁾.

Recordando que la intensidad de LOE tiene dependencia en el tiempo, pero que a la vez esta intensidad también puede ser expresada en función de la longitud de onda (λ), se puede tener la siguiente relación:

$$\rho(t, E_0) = \sigma(E_0) \Phi(t) = \sigma(E_0) \beta t.$$

Por lo tanto la ecuación 1.3.1 llega a ser:

$$I_{LOE}(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = n(t)\sigma(E_0)\beta t \quad (1.3.3)$$

teniendo como solución:

$$I_{LOE}(t) = n(t)\sigma(E_0)\beta t \exp\left[-\frac{\sigma(E_0)\beta t^2}{2}\right] \quad (1.3.4)$$

Aquí la intensidad LOE empieza desde $t=0$ y se incrementa hasta un máximo cuando t tiene un valor de :

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{\sigma\beta}}$$

Donde β tiene la forma de $\beta = \frac{d\Phi}{dt}$, por lo tanto se puede determinar la sección eficaz de fotoionización $\sigma(E_0)$ a una longitud de onda de estimulación constante. Si se usa una banda de longitud suficientemente ancha, la distribución de los valores de $\sigma(E_0)$ es un espectro con múltiples picos. Por lo tanto se puede tener un arreglo de la ecuación de la intensidad de la luz de estimulación.

$$\tau(E_0) = \frac{1}{\sigma(E_0)\beta t_f}$$

y entonces se tiene:

$$\tau(E_0) = \frac{t_m(E_0)^2}{t_f} \quad (1.3.6)$$

En la cual se puede observar la dependencia de la temperatura sobre el decaimiento de la curva, si se expresa este efecto en términos de la energía de activación desde el estado base hasta un estado excitado intermedio. Entonces el decaimiento sigue la ley de Arrhenius la cual puede ser interpretada como una función dependiente de la temperatura, de la sección eficaz de fotoionización.

Entonces:

$$\sigma(T, E_0) = \sigma_0(E_0) \exp\left[-\frac{E_A}{kT}\right] \quad (1.3.7)$$

donde $\sigma_0(E_0)$ es el factor pre-exponencial de la sección eficaz de fotoionización de la ecuación 1.3.4

Los materiales reales presentan estructura cristalina en la que sus átomos se encuentran ubicados en la estructura reticular de forma no ordenada. Por consiguiente, existe una distribución de estados de energía en la banda prohibida y se puede obtener información de la luminiscencia producida ópticamente en estos estados, expresada de la siguiente manera:

$$I_{LOE}(t) = \int_{E_0} n_0(E_0) \sigma(E_0) \beta t \exp\left[\frac{\sigma \beta t^2}{2}\right] dE_0 \quad (1.3.8)$$

Con respecto a la intensidad de la luz de estimulación, se puede variar la longitud de onda (λ) de estimulación también en forma lineal $\lambda(t) = \lambda_0 + \beta t$ con $\beta = -\frac{d\lambda}{dt}$ explorando desde longitudes de onda larga hasta longitudes de onda corta. Si se quiere cuantificar la concentración de centros de recombinación en función de la longitud de onda, ésta puede ser expresada como:

$$I_{LOE}(t) = n(t) \Phi(t) = \frac{dn(t)}{dt} \quad (1.3.9)$$

Si se usa la intensidad de estimulación constante se tiene:

$$I_{LOE}(\lambda) \approx K \sigma(\lambda) \quad (1.3.10)$$

donde K es una constante de proporcionalidad. De esta forma se puede determinar la dependencia de la longitud de onda de estimulación y de la sección eficaz de fotoionización $\sigma(E_0)$ pero si se usa la intensidad de luz de estimulación constante, la intensidad de LOE en función de la longitud de onda es proporcional a la cantidad de centros de recombinación activados por esa longitud de onda. Para una distribución de estados en la banda prohibida se tiene⁽³⁹⁾:

$$I_{LOE}(\lambda) = \int_{E_0} K(E_0) \sigma(E_0, \lambda) dE_0 \quad (1.3.11)$$

donde $K(E_0)$ es la constante de proporcionalidad de la distribución de cargas atrapadas $n_0(E_0)$ al iniciar el experimento.

Modelo usado para explicar el fenómeno de LOE

Basándose en las suposiciones planteadas, se puede decir que la intensidad de la LOE de un material es función de la rapidez de recombinación de los portadores de carga. Por consiguiente, la intensidad de LOE es proporcional a la densidad de los portadores de carga libres en la banda de conducción. En otras palabras, la incidencia de luz externa o luz de estimulación sobre el material irradiado proporciona la energía necesaria para liberar a los electrones atrapados y posteriormente tener la capacidad de recombinarse emitiendo como resultado de la liberación de esa energía una luminiscencia. Debido a que la incidencia se lleva a cabo en función del tiempo de iluminación, se genera un patrón de curva debido a la integral de la intensidad de la luminiscencia formando una curva dependiente del tiempo de iluminación

en la cual pueden ser determinadas sus características tales como el tipo de decaimiento y sus componentes.

El modelo utilizado para explicar el fenómeno de LOE es similar al empleado para la explicación del fenómeno de TL, el cual consiste de una trampa (T) sensible a la luz, un centro de recombinación radiativo, una banda de valencia y una banda de conducción. La rapidez de transición Φ de un electrón capturado en la banda de conducción es proporcional a la intensidad de la luz de estimulación externa I_{est} y es expresada como $c = I_{est}\sigma(E_0)$, donde $\sigma(E_0)$ es la sección eficaz de los centros luminiscentes del proceso de estimulación óptica, la cual depende fuertemente de la frecuencia ω_{est} de la luz de estimulación externa; para simplificar, la fuente de luz es considerada monocromática.

En la figura 1.4 se muestran en forma esquemática los términos empleados en este estudio, con un centro de recombinación H y dos estados de atrapamiento N_2 , y N_1 . Al principio suponemos que el competidor N_2 no existe y podemos considerar que N_1 es el único estado de atrapamiento capaz de capturar un electrón libre, los estados de atrapamiento señalados (N_1 y N_2) tienen dimensiones (m^{-3}) y su grado de ocupación estará representado como n (m^{-3}). H es la concentración de agujeros (m^{-3}) y h su ocupación instantánea (m^{-3}). B es el coeficiente de probabilidad (m^3s^{-1}) de que los agujeros sean capturados en el centro de recombinación durante la excitación. a_{n1} y a_{n2} son los coeficientes de probabilidad de reatrapamiento en N_1 y N_2 (m^3s^{-1}). En forma general para N trampas utilizaremos a a_T como el coeficiente de reatrapamiento y a_R el coeficiente de recombinación, n_c y n_v (m^{-3}) la concentración de electrones libres en la banda de conducción y electrones libres en la banda de valencia respectivamente, x y f representan la intensidad de excitación por la irradiación y la intensidad de la luz de estimulación respectivamente.

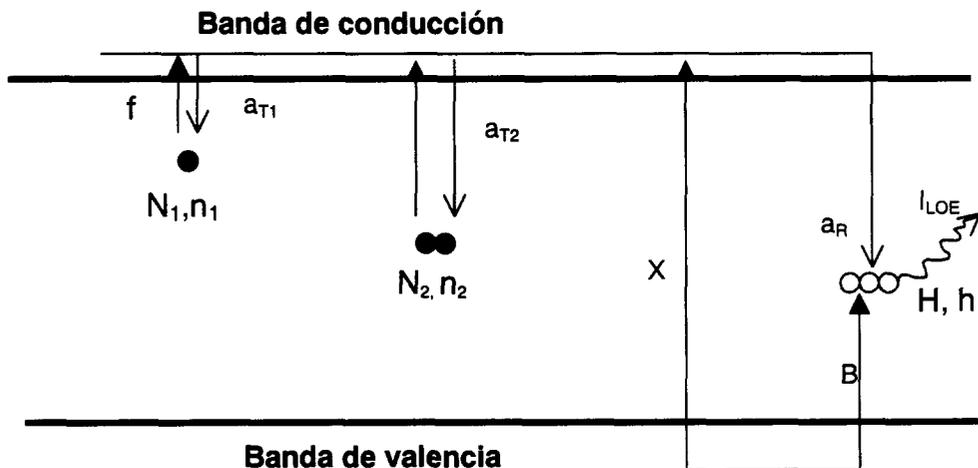


Figura 1.4 Conceptos básicos en el proceso de la LOE: Un electrón capturado en la trampa es ópticamente excitado hacia la banda de conducción y despreciando reatrapamiento, entonces el electrón se recombina en el centro de recombinación R en el que un fotón es emitido.

Usando el mismo fundamento introducido en la sección de la luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) para entes móviles libres en bandas deslocalizadas, es válido este mismo principio para la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE), el sistema de balance de ecuaciones que describe el intercambio de portadores de carga es expresado como⁽³⁹⁾:

$$\begin{aligned}\frac{dn_v}{dt} &= x - B(H - h)n_v \\ \frac{dh}{dt} &= -a_R h n_c + B(H - h)n_v \\ \frac{dn}{dt} &= -s n e^{-\frac{E}{kT}} + a_I n_c (N - n)\end{aligned}\quad (1.3.12)$$

donde $x = s n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ con dimensiones de $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ es la rapidez de producción de pares (electrón-agujero) debida a la fuente de estimulación, la cual es proporcional a la intensidad de la radiación incidente expresada en unidades apropiadas de luz.

Por consiguiente la cantidad de electrones que se encuentran en la banda de conducción es representada por:

$$\frac{dn_c}{dt} = s n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - a_T n_c (N - n) - a_R n_c h \quad (1.3.13)$$

Para el estudio experimental de las radiaciones ionizantes y su interacción con la materia así como su aplicación en el campo de la medicina usando el método de la luminiscencia ópticamente estimulada, nos interesan valores medibles iniciales y finales; es decir, la cuantificación de la intensidad de la LOE, en otras palabras, la medición de fotones de luz liberados por la fuente de estimulación externa en unidad de tiempo de estimulación. Por este motivo, es conveniente manejar únicamente las variables n , h , n_c , y n_v donde x es igual a cero. Reacomodando las ecuaciones 1.3.12 con éstos parámetros tenemos:

$$\begin{aligned}\frac{dh}{dt} &= -a_R n_c h \\ \frac{dn}{dt} &= -n f + a_T n_c (N - n) \\ \frac{dn_c}{dt} &= \frac{dh}{dt} - \frac{dn}{dt}\end{aligned}\quad (1.3.14)$$

Todas estas ecuaciones tienen las dimensiones de s^{-1} , de las ecuaciones 1.3.14 se puede encontrar una relación de $n f$ con la cantidad x en la ecuación 1.3.12. Donde f en la ecuación 1.3.14 representa la probabilidad de escape de los electrones a una frecuencia de estimulación óptica dada, representada por la siguiente ecuación:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right)$$

Sin embargo, x es una constante y nf no lo es. No obstante, para poder considerarlo como un término constante es necesario que la intensidad de la luz de estimulación sea constante, con un tiempo característico $\tau(E_0)$, la cual puede ser escrita como $p = p_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$. De esta manera, f resulta ser una constante la cual es proporcional a la intensidad de luz de iluminación. Por lo tanto, la intensidad de la luz de iluminación con una rapidez de recombinación en el centro de recombinación (R) es igual a la intensidad de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE).

$$I_{LOE} = -\frac{dh}{dt} \quad (1.3.15)$$

Aplicando la condición de cuasi-equilibrio tenemos:

$$I_{LOE}(t) = -\frac{dh}{dt} = -\frac{dn}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 - \frac{a_T(N-n)}{a_R h + a_T(N-n)}\right] \quad (1.3.16)$$

De acuerdo con su similitud con la ecuación 1.2.16 para la TL, podemos llamarla también ecuación general de LOE para una trampa.

Cinética de primer orden

Planteando la hipótesis de que el proceso dominante es la recombinación $a_R h \gg a_T(N-n)$ la ecuación EGT para la LOE se reduce a

$$I_{LOE}(t) = -\frac{dn}{dt} = n(t) p(E_0) \quad (1.3.17)$$

Esta ecuación es válida para describir el proceso para una cinética de primer orden porque guarda una relación de proporcionalidad entre la rapidez de escape $\left(-\frac{dn}{dt}\right)$ y la población total de electrones (n). La solución normalizada de la ecuación de cinética de primer orden para la intensidad de la LOE es:

$$I_{LOE}(t) = -\frac{\frac{dn}{dt}}{n_0} = p_0 \exp\left(-\int_0^t p(E_0) dE\right) \quad (1.3.18)$$

donde n_0 es la población inicial de electrones.

Para una iluminación con intensidad constante $\Phi(t) = \Phi_0$ esperamos una curva de decaimiento de LOE de primer orden⁽⁴⁰⁾ representada mediante la siguiente ecuación:

$$I_{LOE}(t) = p_0 \exp(-pt) \quad (1.3.18b)$$

la cual es una curva con decaimiento de forma exponencial con un tiempo de decaimiento característico de

$$\tau = \frac{1}{c_0}$$

Donde c_0 es una constante

Interpretando la ecuación 1.3.18b en función de la rapidez de excitación tenemos: $I_{LOE} = nf$ teniendo una solución del tipo:

$$I_{LOE} = n_0 f \exp(-tf) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.3.18c)$$

Donde: n_0 es la concentración inicial de electrones atrapados a $t=0$

I_0 es la intensidad inicial a $t=0$ y

$\tau = 1/f$ es la constante de decaimiento, la cual tiene una relación estrecha con la sección eficaz de fotoionización ($f = \phi \sigma$)

Cinética de segundo orden y de orden general

Si tenemos un proceso donde el mecanismo dominante es el reatrapamiento $a_R h \ll a_T(N-n)$ tenemos una ecuación de la siguiente forma:

$$I_{LOE}^2(t) = -\frac{dn}{dt} = p \frac{a_R}{a_T} \frac{n^2}{N} \quad (1.3.19)$$

la cual tiene una solución normalizada.

$$I_{LOE}^2(t) = p(t) \frac{a_R}{a_T} \frac{n_0}{N} \left(1 + \frac{a_R}{a_T} \frac{n_0}{N} \int_0^t p(\theta) d\theta \right)^{-2} \quad (1.3.20)$$

De la ecuación 1.3.20 podemos observar que la intensidad de LOE de segundo orden depende del grado de ocupación inicial n_0/N donde n_0 denota la población inicial de electrones en las trampas.

Para una iluminación de intensidad constante, se espera una rapidez de transición constante $n(t) = n_0$, resultando una curva de decaimiento de LOE de segundo orden:

$$I_{LOE}^2(t) = p_0 \frac{a_R n_0}{a_T N} \left(1 + \frac{a_R n_0}{a_T N} p_0 t \right)^{-2} \quad (1.3.21)$$

Estas ecuaciones pueden ser interpretadas de forma similar que las ecuaciones del fenómeno de luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) de cinética de primer y segundo orden respectivamente; por consiguiente es válido proponer una ecuación de cinética de orden general para la LOE de la forma:

$$I_{LOE}^2(t) = -\frac{dn}{dt} = p \frac{a^b}{N^{b-1}}$$

Normalizándola se tiene:

$$(t) I_{LOE}^2(t) = \left(1 + (b-1) \left(\frac{n_0}{N} \right)^{b-1} \int_0^T p(\theta) d\theta \right)^{-\frac{b}{b-1}} \quad (1.3.22)$$

La interpretación del orden b no está físicamente clara si se toma en consideración la expresión 1.3.9. Sin embargo, puede ser deducida de la suposición de que la sección eficaz para la estimulación de electrones capturados en la banda de conducción $\sigma(E)$ no es evaluada de forma sencilla sino más bien multi-evaluada siguiendo la distribución gamma 1.2.32. Aplicando las referidas para la TL se tiene:

$$\varepsilon \rightarrow \frac{1}{b-1}, \quad \psi \rightarrow c(b-1) \left(\frac{n_0}{N} \right)^{b-1}, \quad b \neq 1$$

la cual es una expresión idéntica para la cinética de orden general, para el caso de la TL.

La intensidad de LOE depende proporcionalmente de un control de tiempo de iluminación desde un tiempo $t = 0$ hasta la desocupación total de las trampas, por consiguiente a medida que la población de las trampas ocupadas disminuye gradualmente, la intensidad de LOE se aproxima a cero que es aproximadamente igual a la rapidez de escape de los electrones de las trampas T.

El proceso de incremento de la intensidad de luz de iluminación a una muestra con el fin de liberar la señal de la luminiscencia puede ser vinculada en una forma muy similar al procedimiento de calentamiento en el método de la LTE⁽⁴¹⁾. Sin embargo este método de la LOE no ha sido todavía estudiado con mayor detalle.

La variación de la temperatura en el método de la LTE puede ser tomada en consideración para aplicar el concepto de variación de la intensidad de iluminación de forma lineal $\Phi_{esti} = \Phi_0 + \beta t$ donde β es la constante de rapidez de la intensidad de luz de estimulación. Entonces la rapidez de transición óptica de los electrones capturados en la banda de conducción es descrita como $n(t) = \gamma t$ donde $\gamma = \sigma \Phi_{esti}$ y σ denota la sección eficaz para el proceso excitónico óptico.

Entonces la intensidad de la LOE de 1.3.22 llega a ser.

$$I_{LOE}(t) = n_0 \gamma t r e^{-\frac{\gamma}{2}t^2} \quad (1.3.23)$$

la cual es una gaussiana multiplicada por un polinomio de primer orden. El incremento lineal de la intensidad de iluminación en el método de LOE permite distinguir la participación de las diferentes trampas en el decaimiento de la intensidad de la LOE, la cual es representada en forma de una curva con diferentes máximos para diferentes valores de sección eficaz. Este fenómeno podría tener potencial para el desarrollo de una herramienta promisorio como método dosimétrico en materiales policristalinos y en especial para ZrO_2 un candidato fuerte como material dosimétrico en el campo de las aplicaciones médicas, principalmente en el campo de la radioprotección de las radiaciones ionizantes de baja energía, objetivo fundamental de este estudio.

Para un material real es probable que tenga varias trampas ópticamente activas y una combinación de trampas profundas en competencia, competencia de trampas superficiales, y centros de recombinación radiativos y no radiativos. Basándose en esta consideración podría ser interpretada que la desintegración de la curva LOE de una muestra pueda ocurrir de forma exponencial bajo ciertas circunstancias especiales y condiciones experimentales fijas. La forma de la curva sería dependiente de la temperatura y rapidez de excitación.

Análisis de la LOE para dos trampas activas

El modelo que más se utiliza para explicar el fenómeno de la luminiscencia ópticamente estimulada cuando participan dos trampas activas ópticamente es el que se encuentra esquematizado en la figura 1.5, en la que la luz estimula los electrones atrapados (figura 1.5a) y estos pasan a la banda de conducción para posteriormente recombinarse. Si se tienen dos trampas activas ópticamente (n_1 y n_2) a una rapidez de excitación (f_1 y f_2) se tiene:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dR}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} \quad (1.3.23)$$

Aplicando la condición de neutralidad de la carga de $n_1 + n_2 = R$ se tiene:

$$n_1 = n_{10} \exp\{-t f_1\} \quad (1.3.24.a)$$

y

$$n_2 = n_{20} \exp\{-t f_2\} \quad (1.3.24.b)$$

entonces la desintegración de la curva LOE es la suma de dos exponenciales:

$$I_{LOE} = n_{10} f_1 \exp\{-t\tau_1\} + n_{20} f_2 \exp\{-t\tau_2\} = I_{10} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} + I_{20} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\} \quad (1.3.25)$$

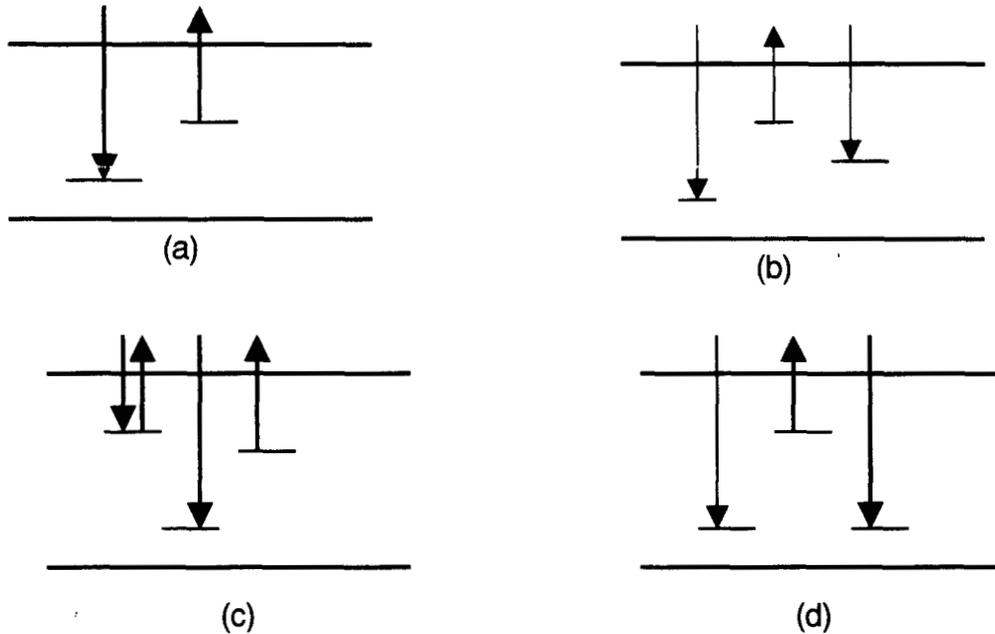


Fig. 1.5 Modelos representativos para la emisión de la LOE con varios parámetros: a) Modelo que implica una trampa para electrón y una trampa para agujero (que actúa como un centro de recombinación radiativo) que migra a la BC, b) Modelo que contiene una trampa profunda compitiendo c) Modelo que contiene competencia de trampas superficiales, d) Modelo que contiene dos sitios de recombinación (uno radiativo y otro no radiativo)

Alternativamente, si la trampa adicional es inactiva térmica y/u ópticamente, ésta actúa como un agujero, entonces, la intensidad de la LOE compete solamente a la trampa (fig. 1.5b), quedando la ecuación

$$I_{LOE} = n_{10} f \exp\{-t\tau\} - \frac{dn_2}{dt} \quad (1.3.26)$$

donde:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c (N_2 - n_2) a_{T2} \quad (1.3.27)$$

adoptando la suposición adicional de $N_2 \gg n_2$ entonces $n_c N_2 a_{T2} \approx \text{constante} = C$.

Por lo tanto:

$$I_{LOE} = n_{10} f \exp\{-tf\} - C \quad (1.3.28)$$

y la intensidad de la LOE es reducida hasta cierto punto por el reatrapamiento en las trampas profundas.

En el límite, cuando $t \rightarrow \infty$, $n_c \rightarrow 0$ y además $C \rightarrow 0$. Entonces, C tiene de hecho una variación muy lenta en función del tiempo.

Si consideramos la competencia de trampas poco profundas o superficiales los cuales son térmicamente inestables a la temperatura (temperatura del laboratorio) de las medidas de LOE (fig. 1.5c) y la ecuación (1.3.27) se tiene:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c(N_2 - n_2)a_{T2} - n_2p \quad (1.3.29)$$

donde p es la rapidez de excitación térmica en la salida de la trampa. Ahora se tiene.

$$I_{LOE} = n_{10} f \exp\{-tf\} + n_2p - n_c(N_2 - n_2)a_{T2} \quad (1.3.30)$$

Los dos términos de la ecuación (1.3.30) se combinan para producir una desintegración de la intensidad de LOE de vida media larga dependiente de la temperatura (conocida como Long Tail). La formación de este espectro podría ser debido a un incremento inicial de la intensidad, seguida por un decremento a tiempos largos. Dependiendo sobre todo la desintegración de la curva LOE comparado con el tamaño del primer término. El tamaño relativo de las dos componentes solo depende de la rapidez de excitación f para tal caso, que a bajos valores el término dependiente de la temperatura podría ser significativo.

Para el caso de dos centros de recombinación (1.5d) uno de los cuales (R_1) es radiativo y el otro (R_2) es no radiativo, se tiene que $n = R_1 + R_2$, y $n = n_0 \exp(-tf)$, y

$$I_{LOE} = n_0 f \exp\{-tf\} - \frac{dR_2}{dt} \quad (1.3.31)$$

Para el caso de las trampas profundas, la intensidad LOE es reducida por la existencia de trayectorias no radiativas. Entonces

$$\frac{dR_1}{dt} = -n_c R_1 a_{R1} = -n_1 h_1 a_{R1} \quad (1.3.32)$$

y

$$\frac{dR_2}{dt} = -n_c R_2 a_{R2} \quad (1.3.33)$$

Usando el principio de cuasi-equilibrio $\left(\frac{dn_c}{dt} \approx 0\right)$ se tiene:

$$R_1 \approx R_{10} \exp\{-tn_c a_{R1}\} \quad (1.3.34)$$

y

$$R_2 \approx R_{20} \exp\{-tn_c a_{R2}\} \quad (1.3.35)$$

dividiendo 1.3.18 entre 1.3.19 resulta:

$$\frac{R_1}{R_2} \approx \frac{R_{10}}{R_{20}} \exp\{-tn_c [a_{R1} - a_{R2}]\} \quad (1.3.36)$$

En la cual se observa que la razón R_1/R_2 es una función dependiente del tiempo. Sin embargo, si $a_{R1} = a_{R2}$, entonces $\frac{R_1}{R_2} = k$. Bajo estas circunstancias la condición de neutralidad de la carga es escrita como:

$$R_1 + \frac{R_1}{k} = n \quad (1.3.37)$$

o

$$R_1 = \frac{n}{1 + \frac{1}{k}} = \frac{n}{K} \quad (1.3.38)$$

Derivando la ecuación anterior con respecto al tiempo:

$$\frac{dR_1}{dt} = \frac{1}{K} \frac{dn}{dt} = -\frac{nf}{K} \quad (1.3.39)$$

y

$$I_{LOE} = \frac{1}{K} n_0 f \exp\{-tf\} = I_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} \quad (1.3.40)$$

En la ecuación 1.3.40 se puede observar que la desintegración de la curva LOE es del tipo exponencial en el caso de dos tipos de centros de recombinación, pero solamente si las secciones eficaces de los centros de recombinación son las mismas. Comparando las ecuaciones 1.3.18c y 1.3.40 se obtiene lo esperado, la señal de la LOE observada, aunque en la ecuación 1.3.40 puede resultar más débil por el factor $\frac{1}{K}$.

A bajas temperaturas, las trampas superficiales, las trampas profundas y centros de recombinación no radiativos contribuyen para producir una desintegración de la curva de LOE débil de tipo no exponencial. A medida que la temperatura se incrementa, entonces las trampas

superficiales empiezan a participar menos, de esta manera la intensidad presenta un máximo en la curva LOE a tiempos cortos.

Se presume que la carga liberada pasa de la banda de conducción a los sitios de recombinación. Como tal, el análisis es válido si la transición óptica a la banda de conducción es directa o es asistida térmicamente en el estado excitado^(42,43). Los procesos tardíos impuestos a la dependencia de la temperatura en la rapidez de excitación, descritos por la siguiente ecuación:

$$f = f_0 \exp\left\{\frac{W}{kT}\right\} \quad (1.3.41)$$

donde W es la energía de activación térmica requerida. A partir de entonces la desintegración de la curva LOE es constante $\tau = f^{-1}$, entonces la rapidez desintegración LOE podría solo ser activada térmicamente de acuerdo a:

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{-\frac{W}{kT}\right\} \quad (1.3.42)$$

Esta ecuación indica que el proceso puede ser asistido térmicamente en forma experimental.

Sin embargo, otra hipótesis puede ser planteada para tratar de explicar el mecanismo de la LOE cuando los electrones no proceden de la banda de conducción, sino que en su lugar podría ocurrir otro mecanismo; tal es el caso de la recombinación donador - aceptor^(44,45). Es decir, una vez que un electrón es estimulado en los estados excitados del donador, hay un traslape o superposición de la función de onda con el aceptor por recombinación para ocurrir un proceso excitado. El fenómeno de recombinación del par donador - aceptor ha sido bien establecido en las propiedades de luminiscencia de semiconductores por muchos autores utilizado principalmente para la explicación del fenómeno de TL⁽⁴⁷⁾. De esta manera, la probabilidad de recombinación depende de la distancia de separación entre donador (d) y aceptor(a), la cual podría ser estimada por la concentración de donadores y aceptores (N) usando la función de distribución del par donador- aceptor.

$$G(r) = 4\pi r^2 N \exp\left(-4\pi N \int_0^r r^2 dr\right) \quad (1.3.43)$$

donde G(r) es normalizada como $\int_0^{\infty} G(r) dr = 1$:

La cinética de recombinación para el par d-a es compleja y depende críticamente de la concentración. Esto es, la desintegración es más rápida para altas concentraciones, debido a que a estas concentraciones la desintegración se lleva a cabo como t^{-2} . Mientras que si las concentraciones son bajas, ésta procede como t^{-1} . A tiempos cortos la desintegración es mucho más rápida y no es expresada analíticamente.

Modelo cinético avanzado

Basándose en el balance de ecuaciones de la curva TL a una rapidez de calentamiento constante se puede aplicar el mismo principio para el método de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) utilizando una intensidad de iluminación constante, la cual, permite manejar la relación entre la población de electrones liberados y la energía de estimulación térmica (ec. 1.2.19); haciendo uso además de la suposición de la existencia de una trampa para electrón y de una trampa para agujero. Con esta suposición y simplificando las ecuaciones 1.3.14 a su mínima expresión tenemos una función de $RW_{[E,S]}$ para una curva LOE con cinética de primer orden, cuya intensidad puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$I_{LOE}(t) = c_0 \exp(-c_0 t)$$

En donde C_0 es la constante para $t=t_0$

Este fundamento, puede ser no tan válido, si el modelo de bandas utilizado es más complejo; por consiguiente, la población de electrones liberados por estimulación térmica u óptica y la intensidad de la curva TL o LOE no es proporcional a la cantidad de energía proporcionada al material para la excitación de sus electrones, debido a la participación de trampas profundas y la estructura del material.

La presencia de diferentes tipos de defectos en el material dan una complicada interrelación entre los portadores de carga, los centros y las bandas. El comportamiento de un cristal óptica o térmicamente estimulado es determinado por:

- i) La propiedad física asociada a los tipos de defectos o centros implicados
- ii) La cinética asociada con la transición de los portadores de carga en el sistema
- iii) Condición de equilibrio
- iv) Localización de los niveles energéticos

Las propiedades físicas de los defectos son entre otras, las probabilidades de transición y energías de activación. Así como, la propiedad cinética del fenómeno resultante, tales como la competencia entre centros, saturación de trampas y liberación de energía. Esta complejidad en el intercambio de los portadores de carga en un cristal requiere la solución de un sistema de ecuaciones para describir su comportamiento, utilizando la condición de equilibrio impuesta anteriormente; más aún, para materiales reales, que no tienen una estructura cristalina uniforme, las trampas se encuentran dispersas en toda la estructura y esto hace que las trampas se encuentren en diferentes niveles energéticos.

En la figura 1.6 se presenta un modelo que esquematiza los elementos que intervienen en el fenómeno de LOE describiendo algunos parámetros implicados para materiales reales que tienen las propiedades descritas anteriormente. El modelo muestra la presencia de trampas superficiales para electrón (T_1) que representan todas aquellas trampas poco profundas en un material real, las cuales son parcialmente estables a temperaturas bajas; las trampas para

electrón (T_2) que representan todas aquellas trampas óptica o térmicamente activas que son desocupadas durante el precalentamiento y la presencia de trampas profundas para electrón (T_3) las cuales son desocupadas térmicamente. Estos estados se activan mediante el tratamiento térmico y capturan los entes móviles liberados de las trampas superficiales para su posterior liberación cuando se leen a temperaturas altas.

El modelo tiene dos centros de recombinación R_1 y R_2 , y se hace la suposición de que uno de los centros de recombinación es radiativo mientras que el otro no lo es (o es alternativamente radiativo pero produce fotones de longitudes de onda fuera de la ventana de detección del equipo). La presencia de dos centros de recombinación introduce un efecto de competencia, lo que produce mayor sensibilidad luminiscente del material modificando la concentración activa entre los centros de recombinación.

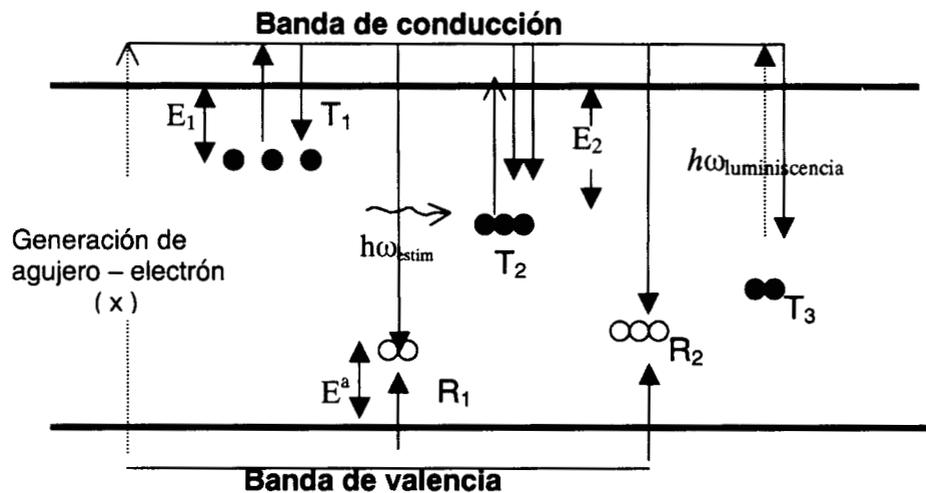


Fig. 1.6. Modelo de bandas que explica la presencia de trampas superficiales para electrón T_1 , trampas para electrón T_2 , trampas profundas para electrón T_3 , las cuales son desocupadas térmicamente y dos centros de recombinación R_1 y R_2 . Se hace la suposición de que uno de los centros de recombinación es radiativo mientras que el otro no lo es

El sistema de ecuaciones que describe el tránsito de los portadores de carga entre las bandas y los centros luminiscentes en el modelo de bandas para un semiconductor utilizado en el presente trabajo, es restringido para describir el intercambio de los portadores de carga entre las trampas, centros de recombinación y las bandas (banda de conducción y de valencia), que puede ser representado por:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dh_v}{dt} - \sum \frac{dn_i}{dt} + \sum \frac{dh_i}{dt}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dn_1}{dt} &= -s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)n_1 + a_{T1}n_c(N_1 - n_1) \\
\frac{dn_2}{dt} &= -s_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)n_2 + a_{T2}n_c(N_2 - n_2) - c_2n_2 \\
\frac{dn_3}{dt} &= a_{T3}n_c(N_3 - n_3) \\
\frac{dn_i}{dt} &= -n_i f + a_{Ti}n_c(N_i - n_i)
\end{aligned} \tag{1.3.44}$$

$$\frac{dh_1}{dt} = -a_{R1}n_c h_1 + a_{v1}h_v(H_1 - h_1)$$

$$\frac{dh_2}{dt} = -a_{R2}n_c h_2 + a_{v2}h_v(H_2 - h_2)$$

$$\frac{dh_i}{dt} = -a_{Ti} h_i n_c + \sum a_{vi} h_v (H_i - h_i)$$

$$\frac{dh_v}{dt} = x - \sum a_{vi} h_v (H_i - h_i)$$

Para $T = T_0 + \beta t$

Donde:

- n_c = población de electrones en la banda de conducción (m^{-3})
- n_i = población de electrones atrapados (m^{-3})
- h_i = concentración de agujeros atrapados (m^{-3})
- h_v = población de agujeros en la banda de valencia (m^{-3})
- T_i = concentración de trampas para electrón (m^{-3})
- R_j = población de agujeros en los centros de recombinación (m^{-3})
- N_j = concentración de trampas (m^{-3})
- H_j = concentración de agujeros (m^{-3})
- x = producción de par electrón-agujero (s. m^{-3}) por la excitación de la radiación
- a_{T} = probabilidad de reatrapamiento
- a_R = probabilidad de recombinación

donde la irradiación con radiación ionizante crea pares (e-a) a una rapidez x . El transporte de los electrones entre la banda de conducción (BC) y las trampas (T_i) con la población de electrones (n_i), es descrita por la rapidez de transición

$x = -s_i n_i \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, caracterizada por la energía de activación E_i , y el factor de frecuencia s_i ,

factor de atrapamiento en las trampas $a_{Ti} n_c (N_i - n_i)$ y estimulación óptica de las trampas $c_i n_i$, donde $c_i = I_{est} \sigma_i$.

El transporte de agujeros entre la banda de valencia y los centros de recombinación R_i es descrita por la rapidez de transición de estos en los centros de recombinación $h_\nu(H_i - h_i)$. Finalmente la recombinación de los electrones de la banda de conducción con los centros de recombinación R_i esta dada por $-a_{Ri} n_c h_i a_{vi}$.

Sin embargo, muchos procesos no son incluidos en el presente análisis, entre ellos:

- Las transiciones directas de una trampa a otra y de un electrón a un agujero o un centro de recombinación. Las transiciones desde bandas deslocalizadas no son consideradas directas ya que no pueden ser detectadas como una corriente, porque la luminiscencia es detectable siempre que la recombinación sea radiativa.
- El proceso de tunelaje que sufre un electrón; es decir, la probabilidad de que un electrón sea capturado en un túnel a través de la barrera de energía E_T cercano a los centros luminiscentes, capaz de aceptar electrones, lo que se puede representar por la siguiente expresión:

$$P \approx \exp\left(-2\sqrt{\frac{2mE_T}{\hbar^2}}d\right)$$
 donde d es la profundidad del túnel; expresión que muestra la dependencia de la temperatura; éste es quizá el motivo por el cual una curva puede presentar un desvanecimiento llamado desvanecimiento anómalo. (anómalo es definido como un decremento rápido de la población de las trampas con energía de activación E y factor de frecuencia s). El tiempo de decaimiento evaluado para una curva de cinética de primer orden es $\tau = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ y tiene una dependencia fuerte de la temperatura, la cual es contraria al proceso de tunelaje, y es quizá por estas razones un desvanecimiento anómalo llamado también desvanecimiento atómico.

- Blanqueo óptico y térmico de la luminiscencia

Bajo el sistema de ecuaciones (1.3.44) el objetivo primordial es remover o crear trampas por tratamiento térmico modificando la concentración de centros de recombinación H_j o la concentración de centros para electrón N_j . Esto es, si se modifica la concentración de trampas profundas para electrón T_3 , al monitorear la luminiscencia se tiene una curva con un pico dosimétrico.

En el estudio de la luminiscencia térmica u ópticamente estimulada, la eficiencia de la luminiscencia con frecuencia decrece a medida que la temperatura de la muestra aumenta. Este fenómeno es llamado blanqueo térmico. La información contenida en el material también decrece si existe alguna incidencia de luz sobre el material irradiado y esta luz es de energía suficiente para liberar los entes móviles atrapados fenómeno llamado blanqueo óptico. Para saber si un material tiene efecto de la dependencia del blanqueo óptico o térmico, se determina la eficiencia de la luminiscencia.

La eficiencia de la luminiscencia a temperatura T es definida como la razón entre la rapidez de transición radiativa n_r y la rapidez de transición total del proceso radiativo y no radiativo.

Entonces, la eficiencia de la luminiscencia es determinada de la razón entre la rapidez de transición de electrones haciendo recombinaciones radiativas y la suma de ambas, rapidez de transición radiativa y no radiativa ($a_{R1}n_c h_1$ y $a_{R2}n_c h_2$) respectivamente; entonces

$$\eta(T) = \frac{a_{R1} n_c h_1}{a_{R1} n_c h_1 + a_{R2} n_c h_2} \quad a_{R1} = a_{R2} \frac{h_1}{h_1 + h_2} = \frac{h_{10}}{h_{10} + h_{20}} \exp \left[-\frac{s_{v1}}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_1^h}{kT}} d\theta \right]$$

$$\stackrel{\text{primerorden}}{\approx} \frac{h_{10}}{h_{10} + h_{20}} \frac{1}{1 + C \exp \left(-\frac{E_1^h}{kT} \right)} \quad (1.3.46)$$

$$\text{Donde } C = \frac{s_{v1} k T^2}{\beta E_1^h} \left(1 - 2 \frac{kT}{E_1^h} \right)$$

Otro mecanismo propuesto para el blanqueo térmico es basado en el diagrama configuracional de coordenadas el cual es una representación gráfica de las energías electrónicas presentes en un defecto, para el estado de interés base o excitado⁽⁴⁶⁾.

La interacción entre el defecto y el cristal es considerada como un acoplamiento electron-red en la estructura cristalina del material dependiendo solamente de la coordenada Q de la red. Las coordenadas de la red cristalina Qb y Qe representadas en la figura 1.8 son las posiciones de los estados basal y excitado respectivamente.

En el diagrama configuracional de coordenadas el electrón es inicialmente capturado en un estado excitado del centro de recombinación y eventualmente hace una transición radiativa al estado basal. Sin embargo, si hay cruce de nivel (dibujado ---- en la figura 1.8), la transición puede ser solamente una relajación donde la energía es transferida a la red cristalina por un proceso multifonónico, presentándose la condición del blanqueo térmico; por consiguiente, la eficiencia de la luminiscencia es determinada por la rapidez de transición no radiativa activada

térmicamente n_{nr} , la cual es proporcional al factor de Boltzmann $\exp \left(-\frac{E_Q}{kT} \right)$. Entonces:

$$\eta = \frac{n_r}{n_r + n_{nr}} = \frac{1}{1 + C \exp \left(-\frac{E_Q}{kT} \right)} \quad (1.3.47)$$

donde E_Q es la energía de blanqueo térmico.

Las figuras 1.7 y 1.8 revelan la expresión de la eficiencia radiativa obtenida tanto en el modelo de bandas como en el configuracional de coordenadas representadas por las ecuaciones 1.3.46 y 1.3.47. Mediante las cuales se puede decir que el blanqueo térmico se presenta cuando el

proceso térmico libera agujeros en los centros radiativos R_1 a los centros radiativos R_2 reduciendo el proceso de recombinación a una trampa para electrón T_1 , en el cual el proceso de reatrapamiento es despreciado.

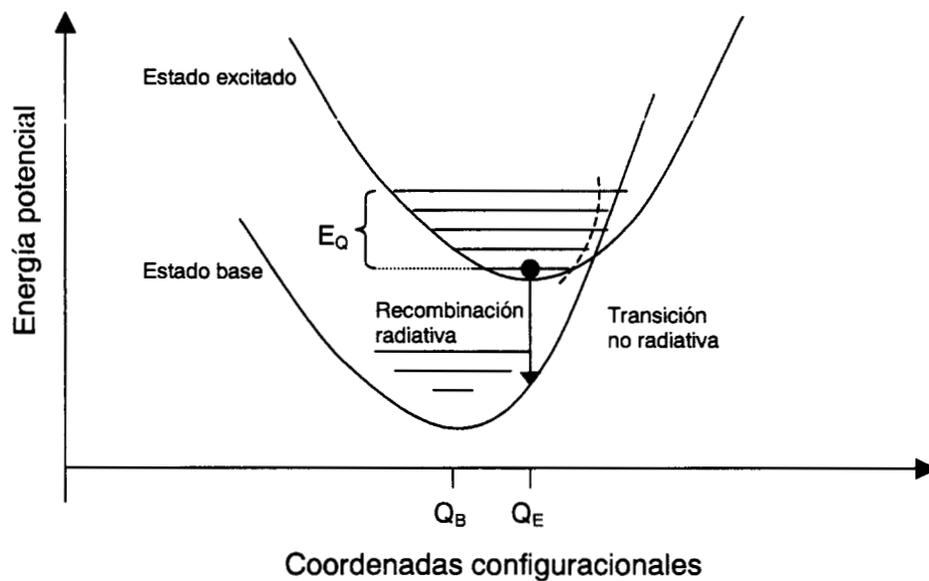


Fig. 1.8. Modelo configuracional de coordenadas describiendo el blanqueo térmico de un centro luminescente. Un electrón es capturado en el estado excitado del centro, y otro puede hacer una transición radiativa o no radiativa al estado base.

CAPITULO II

DOSIMETRIA Y UNIDADES DE RADIACION

Introducción

A raíz del descubrimiento de los rayos-X y de la radiactividad y valorando el extraordinario interés que estas radiaciones podían tener en el campo de la medicina, comenzaron a aunar sus esfuerzos físicos, médicos de diversas especialidades e ingenieros para realizar contribuciones en lo referente al avance y superación continua en el mejoramiento de los equipos y en la protección radiológica. Particularmente en las últimas dos décadas, se han producido grandes cambios, especialmente la incorporación de nuevos equipos emisores de radiaciones ionizantes.

Con el avance tecnológico la evolución y perfeccionamiento de la imagenología, no se ha hecho esperar la incorporación de nuevos conocimientos y desarrollos tecnológicos de otras técnicas de diagnóstico, dando como resultado el incremento en su utilidad y por consiguiente un aumento en lo que constituye al factor de riesgo de naturaleza física o biológica al que las personas pueden estar expuestas por causas naturales o artificiales. Paralelo a ello, la Comisión reguladora de protección y seguridad radiológica⁽⁵⁰⁾, propone el cumplimiento y la vigilancia radiológica cada vez más estricta, para ello establece la obligatoriedad de cumplir normas básicas específicas de protección radiológica mediante el uso de un dosímetro apropiado, como los DTL y DLOE.

2.1 Magnitudes

La necesidad de establecer normas de protección contra los efectos biológicos perjudiciales, producidos por las radiaciones ionizantes, se hizo patente a los pocos meses del descubrimiento de los Rayos X por Roentgen en 1895 y el comienzo del trabajo con elementos radiactivos en 1896.

Como consecuencia del trabajo con radiaciones ionizantes, algunos operadores en este campo, comenzaron a manifestar efectos nocivos. El análisis de síntomas patológicos de un conjunto de radiólogos, permitió establecer en 1922 que la incidencia de cáncer en este grupo de trabajo, era significativamente, más alta respecto a otros médicos, circunstancia ésta que demostró la peligrosidad de las radiaciones ionizantes y la necesidad de establecer normas específicas de radioprotección, con la introducción de nuevas magnitudes radiológicas, así como sus correspondientes unidades.

La normativa internacional que inició la normalización de las magnitudes y unidades en el campo de la metrología, tuvo su arranque cuando en 1875, 17 países firmaron la Convención del Metro y se creó la oficina internacional de Pesas y Medidas (BIPM).

En 1925, se creó la Comisión Internacional de Medidas y Unidades Radiológicas (ICRU), cuya misión más importante se centra en hacer recomendaciones respecto a:

- Magnitudes y unidades de radiación y radiactividad.
- Métodos de medida y campos de aplicación en radiobiología y radiología clínica.
- Datos y constantes físicas requeridas para la aplicación de estos procedimientos.

De 1953 a 1962 la ICRU estableció las definiciones de las magnitudes: dosis absorbida, exposición, dosis equivalente y actividad, y sus correspondientes unidades especiales: rad, roentgen, rem y curie. En mayo de 1975 a propuesta de la ICRU, la BIMP adoptó como unidades SI el becquerel (Bq) y el gray (Gy) para actividad y dosis absorbida respectivamente, abriéndose un período de 10 años para la adopción definitiva de las nuevas unidades.

Las magnitudes en el campo de la Radiología se pueden clasificar en cinco categorías:

- 1) Radiometría.- Que trata con magnitudes asociadas a un campo de radiación. Tales son, flujo de energía (cantidad) y distribución espectral (calidad) de un haz de radiación.
- 2) Coeficiente de interacción.- (Atenuación, absorción, etc.). Trata con magnitudes asociadas a la interacción de la radiación con la materia.
- 3) Radiactividad.- relacionada con magnitudes asociadas a un material radiactivo, generador de un campo de radiación.
- 4) Radioprotección.- Aquí las magnitudes están relacionadas con el efecto biológico de magnitudes dosimétricas, y que atienden tanto al tipo de radiación como a la naturaleza del medio irradiado.
- 5) Dosimetría.- Trata con magnitudes relacionadas con la medida de la energía absorbida y de su distribución. Las magnitudes dosimétricas son, producto de magnitudes de las dos categorías anteriores.

Entre las magnitudes radiológicas, unas son específicamente definidas para partículas cargadas o directamente ionizantes y otras, para partículas neutras o indirectamente ionizantes.

Cuando la radiación ionizante pasa a través de la materia se producen interacciones con los átomos y las moléculas constitutivas de ese medio, resultando ionizaciones (con formación de radicales libres muy reactivos) y excitaciones.

Todas las actividades basadas en el uso de los campos radiación están basadas en las recomendaciones de dos comités internacionales: La Comisión Internacional de Protección Radiológica (CIPR) "International Commission on Radiological Protection (ICRP) encargada de emitir las normas de protección contra las radiaciones y la limitación de dosis⁽⁴⁸⁾ y la Comisión Internacional de Unidades Radiológicas y Medidas (CIURM), "International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU) que define las cantidades para fines de protección radiológica⁽⁴⁹⁾.

Para definir y cuantificar el efecto de los campos de radiación ionizante al interaccionar con la materia consideraremos las siguientes cantidades: radiométricas y dosimétricas.

2.2 Cantidades radiométricas

Los campos de radiación están caracterizados por cantidades radiométricas. Una de las más usuales es la afluencia de partículas, descrita como el cociente de dN entre da.

$$\Phi = \frac{dN}{da} \quad (2.1)$$

Donde dN es el número de partículas incidentes sobre una sección transversal esférica de área da .

La energía que portan estas partículas incidentes (afluencia de energía) es definida como:

$$\Psi = \frac{dR}{da} \quad (2.2)$$

donde dR es la energía radiante incidente y da es el área de sección transversal de una esfera, con unidades dadas en $J.m^{-2}$.

Tratándose de la energía transferida de los rayos incidentes, esta puede ser representada por $R=EN_e$ donde la afluencia de energía es: $\psi=E\phi$

Donde las unidades de la energía de la partícula o fotón incidente son MeV o keV, la cual es la energía cinética adquirida por una partícula cargada al ser removida de un pozo con una diferencia de potencial cuando el átomo se encuentra en estado de reposo⁽⁵⁰⁾. Por consiguiente, la energía total que portan estas partículas es descrita por:

$$E = \frac{dE}{dl} \quad (2.3)$$

2.3 Cantidades dosimétricas

Un problema principal en la interacción de los campos de radiación con la materia es la descripción y cuantificación de la energía impartida por los fotones descritos en cantidades estocásticas. Las cantidades dosimétricas son el resultado de la combinación de las cantidades radiométricas con cantidades asociadas con la deposición de la energía en la materia, estas cantidades resultantes son: kerma (K), exposición (X) y dosis absorbida (D)

La primera de ellas es el depósito de energía en la materia, denominada KERMA (K) "kinetic energy released in matter" cantidad relevante solo para radiaciones directamente ionizantes, y que es definida en términos de la energía transferida (ϵ_{tr}) y de la energía radiante R (energía emitida, transferida o recibida por la partícula). Por consiguiente, Kerma, es la suma de las energías cinéticas iniciales de todas las partículas cargadas (iones y electrones) producidos en una unidad de masa del material por partículas sin carga (fotones y neutrones^(51,52)). La energía impartida por la radiación ionizante a la materia en un volumen dado es:

$$\epsilon_{tr} = R_e - R_s + \sum Q \quad (2.4)$$

donde:

R_e = es la energía radiante de la partícula incidente

R_s = energía de la partícula que emerge en un volumen dado

$\sum Q$ = energía convertida del resto de la masa (del núcleo en cualquier transformación nuclear), es decir, la energía transferida es justamente la energía cinética recibida por partículas cargadas en un volumen finito.

El promedio de la energía impartida (suma de las energías cinéticas) por la radiación ionizante a una porción de la materia dm , en un volumen dado será:

$$K = \frac{d\varepsilon}{dm} \quad (2.5)$$

donde $d\varepsilon$ es la energía transferida en un volumen finito.

Antes de continuar con las magnitudes del campo de radiación es conveniente analizar dos términos.

2.3.1 Actividad de una fuente

La actividad de una fuente se define como la disminución del número de núcleos por unidad de tiempo y es representada por la siguiente ecuación:

$$A(t) = \frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N(t) \quad (2.6)$$

donde $A(t)$, la actividad de la fuente, es función del tiempo; en el Sistema Internacional (SI) se expresa en becquerels (Bq). La constante de desintegración λ , es la probabilidad constante de desintegración de un núcleo por unidad de tiempo, y es característica de cada elemento. $N(t)$ es el número de núcleos presentes en el tiempo t .

Un parámetro importante en la actividad de los radionúclidos es el llamado periodo o vida media ($T_{1/2}$) que representa el tiempo necesario para que la población de átomos radiactivos en una muestra decaiga a la mitad.

2.3.2 Roentgen (R)

Unidad utilizada para medir la intensidad de radiación X o γ capaz de producir una unidad de carga de cualquier signo (positivo o negativo) en 1 cm^3 de aire en condiciones normales de temperatura y presión, lo cual equivale a la absorción de 87.7 erg por gramo de aire.

2.3.3 Exposición (X)

La exposición es una medida de la ionización producida en aire por la radiación electromagnética (X o γ). En Seguridad Radiológica la exposición (X) es una cantidad no estocástica que se define como la cantidad de radiación electromagnética capaz de producir un Coulomb de carga electrostática, de cualquier signo por kg de aire

$$X = \frac{dQ}{dm} \quad (2.7)$$

donde dQ es el valor absoluto de la carga total de iones de un solo signo producidos en el aire cuando todos los electrones liberados por los fotones dentro de un volumen elemental de aire, dm son detenidos completamente. La ICRU propone ningún nombre especial para las unidades internacionales de exposición, las cuales son Coulomb por kilogramo.

Su equivalencia con el Roentgen es: $3876 \text{ R} = 1 \text{ C/kg}$ (2. 8)

La variación en exposición (dX) entre el intervalo de tiempo (dt) es denominada rapidez de exposición.

$$\dot{X} = \frac{dX}{dt} \quad (2.9)$$

2.3.4 Dosis absorbida y rapidez de dosis absorbida

La dosis absorbida es una medida de la energía depositada en un elemento de volumen de masa dm , es decir:

$$D = \frac{d\varepsilon}{dm} \quad (2.10)$$

La ICRU considera que esta cantidad física es de tal importancia en radiología, radioterapia y protección radiológica que se justifica el empleo de un nombre especial, asignándole el de gray (Gy), cuyas unidades son joule por kilogramo. Esta cantidad de energía corresponde a la energía calorífica necesaria para elevar la temperatura de un litro de agua de 4°C a 4.00024°C .

La rapidez de dosis absorbida (\dot{D}) se obtiene al dividir el incremento de dosis absorbida entre el intervalo de tiempo dt :

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (2.11)$$

El gray es aplicable a todo tipo de radiación ionizante, tanto a la debida a campos externos de radiación gamma, neutrones o partículas cargadas, como a la causada por la incorporación de radionúclidos en un organismo. Si bien, este concepto de "dosis absorbida" por la materia es importante, especialmente en trabajos de biología, tiene el inconveniente de ser difícil de cuantificar directamente.

Hasta ahora, las magnitudes tratadas están relacionadas; así, una fuente de radiación de intensidad conocida, producirá una cierta ionización en el aire que le rodea, dando lugar a una exposición; si esta energía es absorbida por un tejido se tiene una dosis absorbida; por lo que existe una relación entre estas magnitudes.

2.3.5 Dosis equivalente y rapidez de dosis equivalente

La dosis absorbida (D) es insuficiente para predecir la severidad del daño sobre la salud resultante de una exposición dada, puesto que no todas las radiaciones tienen la misma “eficiencia biológica”; es decir, no todas las radiaciones producen el mismo efecto biológico para una misma dosis absorbida. La dosis equivalente especifica el efecto biológico de un tipo particular de radiación y se obtiene al multiplicar la dosis absorbida por un factor de ponderación, Q, (o bien, efectividad biológica relativa, (EBR) que estima la capacidad de cada tipo de radiación para producir daño biológico.

Cabe mencionar que el empleo de “factor de efectividad biológica relativa” resultaba ambiguo dadas las múltiples variables que intervenían en su determinación, a saber: tipo del sistema biológico, distribución espacial de la radiación en éste, dosis absorbida, fraccionamiento de dosis, rapidez de absorción, temperatura, etc., por lo que conjuntamente la ICRU y la ICRP propusieron el uso de un factor de ponderación. Algunos de los valores se muestran en la tabla 2.1.

TABLA 2.1. Valores del factor de ponderación en relación con los diferentes tipos de radiación primaria recomendados por la ICRU

Tipo de radiación e intervalo de energía	Factor de ponderación, Q
Radiación gamma, rayos X	1
Partículas beta y electrones (E > 0.03 MeV)	1
Partículas beta y electrones (E < 0.03 MeV)	1.7
Neutrones, con energía	
< 10 keV	5
10 keV a 100 keV	10
100 keV a 2 MeV	20
2 MeV a 20 MeV	10
> 20 MeV térmicos	5
Protones < 2 MeV	5
Partículas alfa, iones pesados	20

Matemáticamente, la dosis equivalente se define como:

$$H = D \cdot Q \quad (2.12)$$

Donde: D es la dosis absorbida y
Q es el factor de ponderación.

En el sistema Internacional las unidades de H son el joule por kilogramo y la ICRU estableció el nombre de sievert (Sv) para este caso.

La rapidez de dosis equivalente es el incremento de la dosis equivalente en el tiempo, es decir:

$$\dot{H} = \frac{dH}{dt} \quad (2.13)$$

y tiene por unidades $J \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ o sea $Sv \cdot s^{-1}$

La relación existente entre la dosis absorbida y la rapidez de exposición esta dada mediante la siguiente ecuación.

$$D = 0.87 X \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{material}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{aire}} \quad (2.14)$$

donde la relación de coeficientes de absorción másico para tejido y aire y en el intervalo de energías de los radionúclidos de uso más común en las aplicaciones médicas da un valor promedio de 1.08046 por lo que esta ecuación queda como sigue:

$$D = 0.94 X$$

Lo cual significa que la dosis absorbida por el tejido es un poco menor que la exposición. Por lo tanto la equivalencia entre rad y roentgen, para el caso de tejido es:

$$1R = 0.94 \text{ rad} \quad (2.15)$$

y la relación entre dosis absorbida y exposición para el caso de que el material absorbente sea aire es:

$$1 R = 0.87 \text{ rad}$$

2.3.6 Dosis equivalente en tejido (H_T)

La ICRP emplea magnitudes dosimétricas macroscópicas, pero reconoce que las magnitudes microdosimétricas basadas en la distribución estadística de eventos en un volumen pequeño de material pueden ser más apropiadas.

Esta magnitud es la dosis equivalente a tejido u órgano y ponderada por la calidad de la radiación de interés, que ahora se le llama factor de peso por radiación (W_R) y es seleccionado de acuerdo al tipo y energía de la radiación incidente. Esta magnitud está dada por la siguiente ecuación.

$$H_T = \sum_R W_R D_{T,R} \quad (2.16)$$

Donde $D_{T,R}$ = Es la dosis promedio absorbida en un órgano o tejido T, debido a la radiación R
 W_R = Factor de ponderación por radiación

La unidad de esta magnitud es el joule por kilogramo con el nombre especial de sievert (Sv)

2.3.8 Dosis efectiva (E)

Se ha encontrado que la relación entre la probabilidad de efectos estocásticos y dosis equivalente también depende del órgano o tejido irradiado, por lo cual es apropiado, además de la dosis equivalente en tejido definir una magnitud adicional, derivada de la dosis equivalente, que indique la combinación de diferentes tejidos de manera que correlacione a probabilidad total de los efectos estocásticos. El factor por el cual la dosis equivalente en un órgano o tejido es ponderada se llama factor de ponderación por tipo de tejido (W_T), el cual representa la contribución relativa del órgano o tejido al detrimento total debido a estos efectos resultantes de una irradiación a cuerpo total.

La dosis efectiva es la suma de las dosis equivalentes ponderadas en todos los órganos y tejidos del cuerpo y esta dada por la ecuación:

$$E_{ef} = \sum_T W_T H_T \quad (2.17)$$

Donde H_T = Dosis equivalente en el órgano o tejido T
 W_T = Factor de peso para el tejido T. En la tabla 2.2 se tienen los factores de peso para tejido recomendados por el ICRP-60

Tabla 2.2 Factores de peso por tejido (W_T)

Organo o tejido	Factor de peso (W_T)
Gónadas	0.20
Médula ósea roja	0.12
Colon	0.12
Pulmón	0.12
Estómago	0.12
Vejiga	0.05
Mama	0.05
Hígado	0.05
Esófago	0.05
Tiroides	0.05
Piel	0.01
Superficie Osea	0.01
Los restantes	0.05

2.4 Dosimetría de la radiación

Una característica de las radiaciones ionizantes es la dificultad para su detección y en cierta forma su comprensión, debido a que no impresiona nuestros sentidos, sus efectos no son tangibles a menos que sea de muy alta intensidad. Debido a que las radiaciones producen principalmente

ionizaciones y excitaciones en los átomos del material que atraviesan, la detección de las mismas no se limita a indicar únicamente su presencia, es muy importante cuantificarlas.

Cualquier detector que se pretenda usar para la cuantificación de la radiación, basa su funcionamiento en la interacción de la radiación con la materia y en consecuencia, existe una gran variedad de detectores que satisfacen las más diversas necesidades; entre los más comunes se tienen los de estado sólido en los cuales se encuentran los termoluminiscentes, los cuales por sus características han despertado interés en su uso, principalmente en las aplicaciones médicas.

2.4.1 Dosimetría termoluminiscente

Existen dispositivos, llamados dosímetros, que miden las dosis totales recibidas durante intervalos relativamente largos, de varias horas, días o semanas. Estos dispositivos son ligeros y sencillos y suelen llevarse consigo mismo suspendidos en la ropa de trabajo, por lo que se acostumbra a llamarlos dosímetros personales, que pueden ser de cámara de ionización, película fotográfica o de materiales termoluminiscentes. En la actualidad y como objetivo de este trabajo es la propuesta del uso de éstos últimos materiales pero la obtención de la información de la energía depositada en ellos es por el método de la fotoluminiscencia (luminiscencia ópticamente estimulada) "LOE".

La luminiscencia térmicamente estimulada (LTE) comúnmente conocida como termoluminiscencia (TL) es el método más versátil y útil para monitorear la radiación absorbida en muestras sólidas las cuales pueden ser utilizadas como materiales dosimétricos.

La utilización del método de la termoluminiscencia y/o del método alternativo fotoluminiscente para la evaluación de la dosis de radiación puede ser considerada como la más adecuada para la dosimetría médica debido a las características los materiales empleados, tanto físicas como dosimétricas. La dosis de radiación en un campo de radiación puede ser determinada mediante la interpolación de las lecturas de los dosímetros en una curva elaborada previamente con dosímetros irradiados a dosis conocidas (curva de calibración).

La información obtenida respecto a la dosis absorbida por un material determinada por ambos métodos TL y LOE, es gobernada por la proporcionalidad entre el número de recombinaciones radiativas y el número de iones atrapados, por la cinética del proceso y de los factores externos tales como la eficiencia del equipo. Pero en sí la luminiscencia obtenida es proporcional al número de pares "electrón-agujero", creados por ionización. En definitiva, la luminiscencia emitida es proporcional, dentro de ciertos límites, a la dosis absorbida por el material TL y LOE.

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

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

La propiedad de estos materiales es la emisión de luz al ser calentados a una determinada temperatura, si previamente han sido expuestos a las radiaciones ionizantes. Las radiaciones ionizantes al atravesar ciertos materiales ceden parte de su energía produciendo fenómenos de excitación y ionización. La peculiaridad de los materiales utilizados en la dosimetría por termoluminiscencia, también llamada TLD, es que la desexcitación con la consiguiente emisión de luz no se produce de forma inmediata, necesita un suministro energético en forma de calor para que ésta se produzca.

La lectura de un material termoluminiscente consiste en medir la intensidad luminosa o la cantidad total de luz emitida. Para registrar las curvas TL se requiere un equipo de calentamiento del dosímetro, y un detector de la luz emitida. El detector puede ser un tubo fotomultiplicador, que transforma la intensidad luminosa en una señal eléctrica.

2.4.2 Dosimetría fotoluminiscente

La dosimetría por medio de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE), la que por razones históricas se denominará fotoluminiscencia, es el método novedoso que podrá emplearse para la cuantificación de la dosis absorbida. En la actualidad la luminiscencia ópticamente estimulada, ha empezado a tener importancia como método alternativo de la termoluminiscencia en algunas aplicaciones de la dosimetría de las radiaciones principalmente en fechamiento y en medicina

Una de las ventajas de este nuevo método es que la muestra no necesita calentarse, evitando así la contribución de la radiación de cuerpo negro emitida por el material cuando éste es calentado a altas temperaturas. Este método fue sugerido en 1996, durante la 11th Conferencia Internacional sobre Dosimetría de Estado Sólido, por el Dr. Stephen McKeever y colegas que propusieron un método luminiscente novedoso utilizando como medio estimulante la luz, resultando el método de la dosimetría por luminiscencia ópticamente estimulada.

La intensidad de luz emitida durante la estimulación óptica o térmica está directamente relacionada con la dosis de radiación recibida por el material; por lo que dichos materiales son utilizados como dosímetros. En un dosímetro práctico solamente se emplean materiales para los cuales la relación entre dosis y luminosidad sea lineal.

Con la hipótesis de que la señal TL y LOE debe ser proporcional a la dosis, es deseable que el dosímetro sea de gran sensibilidad. Además, la señal TL y LOE no deberá debilitarse en forma sensible con el paso del tiempo. Los materiales estudiados en este trabajo reúnen los requisitos para ser utilizados como materiales dosimétricos.

Ventajas de la dosimetría por termoluminiscencia o fotoluminiscencia.- Los dosímetros evaluados por los métodos de termoluminiscencia o fotoluminiscencia resultan más precisos que los de película fotográfica. Ello, unido al hecho de que pueden ser borrados y utilizadas de nuevo, repetidamente, hace que su uso esté extendido. Por su tamaño son ideales para su uso portátil

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentación

Equipo lector TL victoreen 2800-M
Equipo lector TL Harshaw 4000
PC HP Vectra Super VGA
PC HP Brio
Monocromador PTI con rejilla de 1200 L/mm, 300 nm
Lámpara de Xenón Xe Oriel Modelo 66057 (190 - 400 nm)
Lámpara de deuterio Oriel Modelo 66055 (200 - 400 nm)
Fluorómetro Perkin-Elmer modelo 650-10S
Fluorómetro Perkin-Elmer modelo LS-50 B
Irradiator de partículas B 6527 A de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de 1mCi actividad y una rapidez de dosis de 1.46000 ± 0.06374 Gy/h
Fuente de rayos-X de 20 keV y 50 mA
Difractómetro de rayos-X de 25-45 keV, 25-35 mA
Equipos de R- X para diagnóstico Médico
Equipo Láser que emite en 472 y 488 nm
Equipo lector RISO TL/OSL – DA- 15
Equipo para crecimiento de películas
Equipo de rayos x convencional

3.2 Materiales

Los principales materiales usados en dosimetría TL que existen pueden dividirse en dos grupos: los de número atómico efectivo bajo y respuesta prácticamente independiente de la energía, pero de baja sensibilidad a las radiaciones como el LiF y aquellos que tienen muy alta sensibilidad pero con un número atómico efectivo alto y su respuesta es muy dependiente de la energía, a bajas energías como el ZrO_2 , objeto de estudio en este trabajo.

La temperatura de sinterizado ha sido un factor fundamental en este material para el estudio de las propiedades TL y LOE, ya que variando este parámetro se ha estudiado su efecto en la estructura cristalina y de los centros luminiscentes⁽⁵³⁾. La termoluminiscencia inducida en ZrO_2 por rayos X, gamma o luz UV ha despertado interés en varias líneas de investigación⁽⁵⁴⁾. Dependiendo de las impurezas empleadas pueden cambiarse las propiedades TL y FL de este material usando como impurezas las tierras raras, como ha sido el objeto de este trabajo.

3.2.1 Preparación de las muestras

Para el análisis de las propiedades del óxido de zirconio activado con tierras raras expuesto a fotones en la región del espectro electromagnético que comprende la luz ultravioleta, se usaron muestras elaboradas en forma de película usando la técnica de rocío pirolítico, que consiste en el empleo de un generador ultrasónico para la generación de aerosol, como se puede ver en la figura 3.1.

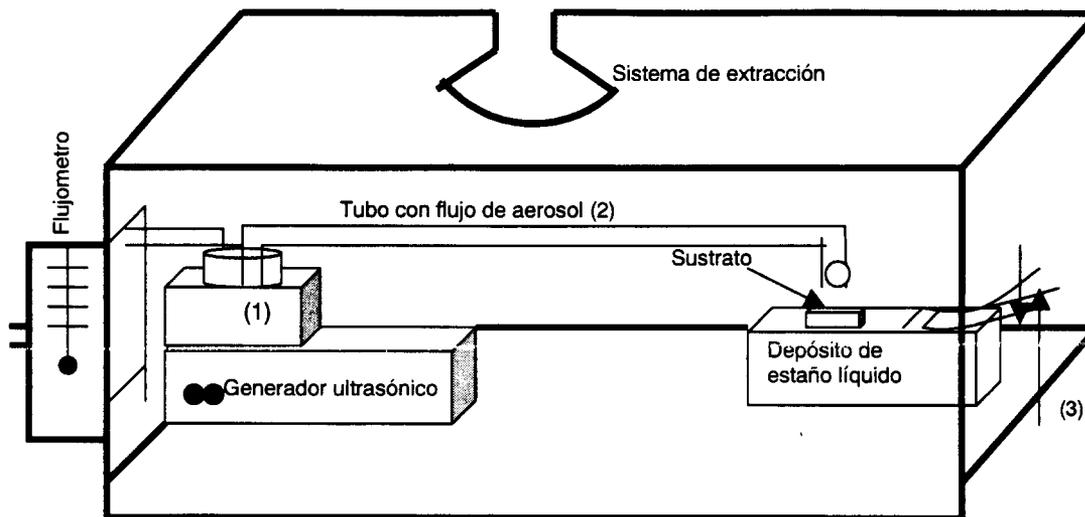


Figura 12. Equipo utilizado para el depósito de películas por la técnica de rocío pirolítico

Una vez generado, el aerosol es transportado hacia el sustrato a través de un tubo (2); para este propósito, se introduce en el recipiente con la solución acuosa un flujo de gas (1), que arrastrará el aerosol hacia y a través del tubo de transporte. Con la finalidad de controlar la velocidad con la que el aerosol llega al sustrato, en diversas ocasiones se introduce otro flujo de gas en la parte del tubo de transporte cercano a la cámara de depósito (3). En general esta técnica no utiliza el último flujo de aire sino que el aerosol que va en el tubo (2) es depositado directamente sobre el sustrato. En nuestro caso el medio conductor fue el aire, la calidad del depósito depende de la frecuencia y de la intensidad del haz ultrasónico así como de la naturaleza del líquido, es decir, de la tensión superficial, entre otras propiedades.

El aerosol consistió de una solución 0.05M de oxiclورو de zirconio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ Merk) adicionando cloruro de tierras raras, como material dopante, en agua deionizada. La adición del material dopante $TRCl_3$ a la solución de aerosol fue en el intervalo de 1 a 20 % atómico con relación al contenido de zirconio. El tamaño de la gota que conforma el aerosol está determinado por la frecuencia del ultrasonido, la tensión superficial y la densidad del líquido.

La temperatura a la que se depositó la película sobre el sustrato fue variada en el intervalo de 250 a 550°C con incrementos de 50°C. Resultando la temperatura óptima de depósito la de 550°C. El tiempo necesario para llevar a cabo el proceso de depósito de la película fue de 10 min.

Los polvos del material estudiado se obtuvieron mediante la técnica de evaporación del solvente mezclando 12 g de nitrato de material matriz, cloruro de tierras raras en concentraciones de 5, 10, 15 y 20 % y 5 ml de alcohol etílico, esta mezcla se calienta a 250°C durante media hora, elevándose posteriormente a 350°C por media hora más con el objeto de evaporar el solvente. El polvo obtenido es sometido a tratamientos térmicos durante 2 horas a temperaturas de 500, 700 y 900, y para estabilizar las trampas estas

muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de sinterizado en el intervalo de 1000 y 1100°C en un tiempo desde 5 hasta 50h.

Después de haber obtenido las muestras en polvo, el producto es molido y tamizado para seleccionar tamaños de grano entre 80 y 200 μm . Para facilitar el manejo de los materiales en estudio también se elaboraron pastillas mezclando en una proporción de 2:1 el material TL y resina de politetrafluoretileno (PTFE) como material aglutinante. La mezcla es colocada en un dado de acero y presionada a 1 Gpa a temperatura ambiente. Las pastillas resultantes son tratadas térmicamente por un periodo de 5 horas en una mufla a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del PTFE. Resultando materiales en forma de disco con dimensiones de 1 mm de diámetro y 0.5 mm de espesor con un peso aproximado de 30 ± 0.5 mg

3.3 Características estructurales morfológicas

Para determinar la estructura cristalina de las películas y de los polvos policristalinos, se utilizó un difractor de rayos X Siemens D-5000 con una radiación proveniente de un blanco de Cu ($\lambda = 0.15406$ nm de longitud de onda).

Para observar las características morfológicas superficiales se utilizó un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6300) usando un voltaje de 15 kV y una amplificación de 5000X.

La concentración de las impurezas fue determinada por medio de fluorescencia de rayos-X y Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDE).

3.4 Propiedades ópticas

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos usando un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer modelo λ -5 el cual está equipado con dos lámparas; una de tungsteno-halógeno y otra de deuterio, lo que permite determinar el espectro de absorción de sólidos, en el intervalo de longitudes de onda de 190 a 900 nm.

Los espectros de excitación de las muestras, tanto sin irradiar como expuestas a la luz UV, se determinaron utilizando el espectrofotómetro Perkin-Elmer LS-5, excitando con luz de diferentes longitudes de onda entre 200 y 600 nm proveniente de una lámpara de Xenón de 150 W, de emisión continua.

Los espectros de emisión TL se midieron con el mismo espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer LS-5 al cual se le acopló un sistema de calentamiento para la muestra y se le bloqueó la luz de excitación.

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron con un espectrofluorómetro comercial Perkin-Elmer LS50B en el intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm usando una longitud de onda de excitación de 250 nm. Los espectros fueron medidos con un filtro de 430 nm para bloquear la señal de excitación. El espectro final fue el resultado de un promedio sobre tres barridos a 400 nm/min.

3.5 Propiedades dosimétricas

3.5.1 Características termoluminiscentes (TL)

Las características analizadas en este trabajo fueron: curva TL, concentración del material dopante, sensibilidad relativa, reproducibilidad de la respuesta TL, linealidad en función de la dosis, respuesta termoluminiscente en función de la longitud de onda y el desvanecimiento de la respuesta TL. Cada valor experimental representa el valor promedio de 10 a 15 mediciones.

Después de los correspondientes tratamientos térmicos de borrado en un horno eléctrico (300°C durante 30 min, para los materiales preparados en forma de película y 300°C durante 10 minutos para los materiales preparados en forma de pastillas), se procedió a la exposición ante el haz producido por una lámpara de Xenón a una longitud de onda de 260 nm, y a la irradiación con partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ y con fuentes emisores de rayos-X y su posterior toma de lectura correspondiente.

3.5.1.1.- Procedimiento térmico de borrado

Este procedimiento persigue dos objetivos: el primero es desocupar completamente las trampas del material irradiado, el segundo es estabilizar dichas trampas para obtener, dentro de los límites experimentales, las mismas curvas TL después de ciclos repetidos de uso. Para determinar el tratamiento térmico de borrado óptimo para los materiales en estudio elaborados en forma de película, se tomaron lotes de las muestras a una concentración de 5% y se designaron mediante las letras ABCDEFGHI y se les aplicaron diferentes tratamientos térmicos de borrado como se muestra la siguiente tabla 2.1.

Las letras A, B, C D y E corresponden a las muestras activadas con terbio y las letras F, G, H e I a las muestras activadas con europio, (cabe señalar que el motivo de no haberse aplicado un tratamiento térmico a mayor temperatura para las muestras es debido a que la matriz del depósito es de vidrio por consiguiente si se aumentaba la temperatura se perdía el material o reaccionaba el vidrio con el material en estudio).

Tabla 2.1. Tratamiento térmico de borrado para $ZrO_2:Tb$ y $ZrO_2:Eu$ elaborados en forma de película

Muestra	Tratamiento térmico de borrado	
	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)
A	60	200
B	45	250
C	20	300
D	30	300
E	10	400
F	60	200
G	30	300
H	10	520
I	10	550

Las muestras elaboradas en forma de pastilla también fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos de borrado que oscilaron entre 250 y 400°C tal como se puede observar en la tabla 2.2

Tabla 2.2. Tratamiento térmico de borrado para ZrO_2 elaborados en forma de pastilla

Muestra	Tratamiento térmico de borrado	
	Tiempo (min.)	Temperatura (°C)
A	60	250
B	40	280
C	20	300
D	10	300
E	10	350
F	10	400

3.5.1.2.- Sensibilidad

La sensibilidad de un material TL es la intensidad de la luminiscencia producida por el material por unidad de exposición a la radiación. Para determinar esta propiedad, se colocaron las muestras en un crisol dándoles un tratamiento térmico de borrado de 300°C durante 30 minutos. Después de este proceso, se dejaron enfriar las muestras a temperatura ambiente y posteriormente se procedió a la exposición ante una lámpara de Xenón durante

un tiempo de exposición de 1 minuto a una longitud de onda de 260 nm, para posteriormente tomar las lecturas.

3.5.1.3.- Repetibilidad

Para la determinación de esta propiedad se tomaron 10 muestras del grupo E y 10 del grupo G, las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico de borrado de 300°C durante 30 minutos para las muestras elaboradas en forma de película y el lote marcado con la letra D para aquellas elaboradas en forma de pastilla. Después de los correspondientes tratamientos térmicos de borrado, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriadas se procedió a la exposición individualmente durante 1 minuto a la luz UV de longitud de onda 260 nm, tomándose las lecturas inmediatamente después de cada exposición para las muestras elaboradas en forma película. Las muestras elaboradas en forma de pastilla, después de este tratamiento, fueron enfriadas a temperatura ambiente, dividiendo el lote en dos subgrupos, el primero de ellos se expuso en forma individual durante 1 minuto frente a un haz de luz ultravioleta de longitud de onda de 260 nm. Mientras que el otro grupo se colocó en un compartimiento de la unidad del irradiador de partículas beta en grupos de 5 dosímetros a las cuales se les aplicó una dosis absorbida de 25 Gy. Este procedimiento se repitió hasta por diez ciclos consecutivos.

3.5.1.4.- Desvanecimiento

La pérdida de la información de un material TL es de primordial importancia para los usos en monitoreo ambiental; así mismo para el monitoreo de las radiaciones ionizantes de alta y de baja energía. Para la realización de esta prueba se seleccionaron muestras de los lotes E y G elaboradas en forma de película y del lote D elaboradas en forma de pastilla, las cuales recibieron el tratamiento térmico de borrado correspondiente y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriadas las muestras se procedió a la exposición individual de cada una de ellas a una misma exposición. Posteriormente, a unas muestras les fue tomada la lectura inmediatamente después de la exposición; mientras que a las otras, a las dos, cuatro, 24 y 48 horas después de la exposición, debido a la respuesta obtenida, no se procedió a dejar las muestras un mayor tiempo.

Para las muestras elaboradas en forma de pastilla se les aplicó a una dosis absorbida de 25 Gy previamente tratadas térmicamente a 300°C durante 10 min, posteriormente a este procedimiento el lote fue dividido en 6 grupos, al primero de ellos se les tomó la lectura inmediatamente después de la irradiación, el segundo a las dos horas, el tercero a los 24 horas, el cuarto a las 48 horas, el quinto a los 8 días y el sexto a los 30 días.

3.5.1.5.- Linealidad

Para la determinación de ésta característica las muestras de $ZrO_2:TR$ previamente sometidas a tratamiento térmico de borrado, fueron expuestas individualmente ante un haz colimado de una lámpara de Xenón a una longitud de onda de 260 nm durante diferentes

tiempos de exposición a temperatura ambiente, para las muestras de $ZrO_2:TR$ elaboradas en forma de película y en pastilla. Para el estudio de la linealidad de la respuesta a las radiaciones ionizantes correspondientes a las partículas beta, las muestras utilizadas fueron las elaboradas en forma de pastilla o en polvo después de los correspondientes tratamientos térmicos de borrado, éstas fueron colocadas en el compartimiento de la unidad del irradiador de partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ variando la dosis desde 5 hasta 70 Gy. También estas muestras fueron expuestas a un haz de rayos-X para diagnóstico y tratamiento dental variando el tiempo de exposición.

3.5.1.6.- Tratamiento de sinterizado

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la curva TL y la respuesta TL residual o remanente, las muestras fueron tratadas térmicamente desde la temperatura de recocido (500, 700 y 900°C) hasta 1100°C en intervalos de tiempo entre 5 y 50 horas. La explicación y procedimiento se tratará en el apartado del efecto de la temperatura sobre la respuesta TL y LOE donde se explica con detalle el efecto sobre de la temperatura la respuesta TL de la curva de brillo.

Después de los correspondientes tratamientos térmicos de borrado en un horno eléctrico (300°C durante 30 min, para los materiales preparados en forma de película y 300°C durante 10 minutos para los materiales preparados en forma de polvo y pastillas), se procedió a la exposición ante el haz producido por una lámpara de Xenón a una longitud de onda de 260 nm para un lote y a la irradiación del otro lote con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$. Las muestras del segundo lote también fueron expuestas ante una fuente emisora de rayos-X y la posterior toma de lectura de ambas muestras.

3.5.2 Características luminiscentes ópticamente estimuladas (LOE)

Para proponer al fenómeno de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) como un método alternativo para la dosimetría de las radiaciones ionizantes de baja y alta energía, se analizaron algunas características que permiten derivar observaciones y conclusiones para el uso de este método dosimétrico. Las características analizadas para este método fueron en principio las analizadas para el método de TL tales como: concentración del material dopante, reproducibilidad de la respuesta, desvanecimiento de la información, tratamiento térmico de borrado, adicionalmente, se analizaron otras características como, linealidad en función de la dosis, respuesta ópticamente estimulada en función de la longitud de onda, el efecto del tiempo de iluminación y el efecto de la potencia de la fuente de estimulación.

Para estudiar el efecto de la Luminiscencia Ópticamente Estimulada o fotoestimulada, las muestras de un lote fueron excitadas primeramente con radiación ultravioleta de 260 nm y con partículas beta el otro. Las muestras de ambos lotes fueron estimuladas con una longitud de onda del espectro visible de 470 nm, utilizando varias fuentes tales como un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer 650-10S, lámpara de Xenón, equipo láser

para observar la influencia de la longitud de onda y de la potencia de la fuente estimulante sobre la respuesta fotoluminiscente de la muestra.

3.5.2.1 Acondicionamiento de la fuente de estimulación

Debido a la falta de equipos y accesorios adecuados para estudiar el fenómeno de la luminiscencia ópticamente estimulada, en primera instancia se acondicionaron los equipos existentes para obtener un haz del espectro electromagnético que fuera capaz de blanquear la información contenida en el material dosimétrico. Para ello se seleccionó con el monocromador un haz de longitud de onda 470 nm procedente de una lámpara de Xenón con una potencia de 120 wats, una corriente de 6 amperes y una diferencia de potencial de 6 volts.

Con el propósito de seleccionar la longitud de onda de estimulación las muestras, previamente borradas térmicamente e irradiadas, fueron colocados en un espectroflúorímetro para la obtención del espectro de absorción, una vez obtenido el espectro de absorción, de este se conoce en que longitud de onda absorbe el material logrando observar que para este material la absorción ocurre en 470 nm. Una vez obtenida la longitud de onda de estimulación se procedió a la exposición en forma individual de las muestras a diferentes tiempos de iluminación que osciló entre 10 y 300 segundos.

Para este trabajo es pertinente aclarar que el fenómeno de la luminiscencia ópticamente estimulada no se pudo correlacionar directamente usando estas fuentes forma cuantitativa, ya que la LOE, es la emisión de la radiación en el espectro visible, esta luz puede ser cuantificable si se tiene el equipo adecuado para este fin. Por otro lado, sabemos que la emisión de la luz es la liberación de los electrones atrapados en estados metaestables del material; por consiguiente, después de la iluminación existe una cantidad de electrones que no fueron liberados, si se grafica esta cantidad de electrones remanentes se obtiene lo que se conoce como información remanente del material o "long-term", debido a que con la incidencia de la luz a esta longitud de onda la muestra es blanqueada; es decir, borrada la información contenida en la muestra mediante la incidencia de la luz.

Para relacionar la cantidad de electrones liberados durante el tiempo de iluminación con la cantidad de electrones remanentes, las muestras fueron leídas después de la iluminación, con ello se verificó la efectividad del método para la liberación de los electrones usando la luz como agente estimulante.

Para verificar estos procesos, las muestras en forma de pastilla fueron irradiados a una dosis de 25 Gy durante 2 minutos ante el haz de luz UV a una longitud de onda de 260 nm para las elaboradas en forma de película. Posteriormente las muestras fueron colocadas en un portamuestras y expuestas frente a un haz de 470 nm de longitud de onda variando el tiempo de iluminación desde 10 hasta 300 segundos.

La cuantificación de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) se llevó a cabo colocando las muestras previamente irradiadas con radiación UV o con partículas beta en los portamuestras de lectura del equipo lector TL/OSL – DA- 15 usando una luz de estimulación con una longitud de onda de 523 nm y una potencia de 30 mW/cm². Esta luminiscencia

obtenida es el resultado de la respuesta del material en función del tiempo de iluminación usando una intensidad de estimulación constante

Para determinar la participación de las diferentes trampas que se encuentran en la estructura del material, las muestras previamente irradiadas, fueron iluminadas variando la intensidad de iluminación con una rapidez de 1mW/cm^2 con un tiempo de adquisición de 300 segundos

3.5.2.2 Dependencia de longitud de onda de estimulación

La longitud de onda de estimulación es muy importante para poder blanquear todo material dosimétrico si se escoge la longitud de onda adecuada. Para nuestro estudio se tomaron tres fuentes de emisión de luz, la primera es una lámpara que emite en todo el espectro electromagnético, acoplada a un monocromador para seleccionar a 470 nm variando los tiempos de iluminación desde 10 hasta 300 segundos. Posteriormente las muestras estimuladas fueron colocadas en la plancheta de calentamiento del equipo lector Harshaw modelo 4000 para la obtención de la lectura remanente. La otra fuente utilizada es un equipo láser con una longitud de onda de emisión de 488 nm y por último se empleó un equipo láser con una banda de emisión de luz a una longitud de onda de 472 nm . Posteriormente, a las muestras estimuladas por ambos equipos les fue tomada la lectura remanente.

3.5.2.3 Tiempo de iluminación

Previamente irradiadas las muestras elaboradas tanto en forma de película como en forma de pastilla, fueron colocadas en un portamuestras y expuestas frente a un haz de luz de 470 nm y también frente a haces de láser de 472 y 488 nm de longitud de onda variando el tiempo de iluminación en el intervalo de 10 hasta 1200 segundos para todos los haces. En este intervalo se observó que a partir de 300 segundos de iluminación la información que presentaron las muestras es constante. Las muestras iluminadas usando una longitud de onda de estimulación de 523 nm , también presentaron una curva constante después de los 300 segundos de iluminación

3.5.2.4 Respuesta LOE en función de la dosis

Después de borradas térmicamente las muestras de ZrO_2 , unas fueron irradiadas usando fuentes de radiación luz UV procedente de una lámpara de deuterio a diferentes tiempos de exposición manteniendo constante la potencia y otras fueron irradiadas con radiación de partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ variando la dosis absorbida. Posteriormente, todas las muestras irradiadas fueron iluminadas usando un haz de luz visible de 523 nm de longitud de onda

3.6 Exposición de las muestras

3.6.1. Radiación UV energética

Previamente a la exposición de las muestras al haz de radiación UV en el intervalo de 200 a 400 nm de longitud de onda, aquellas elaboradas en forma de película fueron tratadas térmicamente a 300°C durante 30 minutos; mientras que las muestras elaboradas en forma de pastilla a 300°C durante 10 minutos. Después de los correspondientes tratamientos térmicos, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y una vez enfriadas se procedió a tomar una lectura inicial de estos dosímetros.

Las muestras fueron expuestas en forma individual ante un haz producido por una lámpara de Xenón acoplada a un monocromador para seleccionar diferentes longitudes de onda en el intervalo de 200 a 400 nm

Para llevar a efecto el estudio de las propiedades TL inducidas por irradiación con rayos-x, los materiales fueron sometidos previamente a los tratamientos térmicos de borrado en las condiciones antes mencionadas. Después de los correspondientes tratamientos térmicos, los dosímetros fueron colocados en grupos de cuatro en portadosímetros para su posterior colocación frente a un haz de rayos-X utilizando 3 diferentes fuentes: a) una fuente de referencia de 20 keV y 50 mA, b) una fuente de difracción de rayos-X de 25-45 keV, 25-35 mA y c) equipos de diagnóstico médico tanto dental como convencional variando el tiempo de exposición para todo los equipos en estudio.

Con el propósito de estudiar las propiedades TL y LOE de los materiales ante la incidencia de partículas beta, éstos fueron sometidos primeramente a tratamientos térmicos de borrado y posteriormente colocados en grupos de 8 dosímetros en el compartimiento de la unidad del irradiador de partículas β de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ para irradiarlos a una rapidez de dosis de 0.4055 ± 0.0177 mGy/s por períodos de tiempo desde 5 min hasta 60 h.

Las lecturas de los dosímetros TL de $\text{ZrO}_2:\text{TR}$ elaborados tanto en forma de película como en forma de pastilla se llevaron a cabo usando un equipo analizador TL modelo 4000 Harshaw, conectado a una computadora personal PC para almacenar la información de los espectros para su posterior análisis con los parámetros de operación mostrados en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros de lectura para materiales utilizados

Parámetros	película	Pastilla
Pre calentamiento	50°C	100°C
Velocidad de calentamiento	10°C/s	10°C/s
Temperatura máxima de calentamiento	300°C	400°C
Borrado térmico	300°C	400°C
Tiempo de adquisición	30 seg.	40 seg.
Voltaje de operación	615 volts	615 Volts

Tanto la señal TL como la temperatura fueron digitalizadas por medio de dos canales de una interface RC 232C. El software ejecuta las siguientes acciones:

- Registra los datos de la curva TL, la muestra en la pantalla y la imprime en papel
- Almacena los datos en discos flexibles, necesarios para su posterior análisis
- Resta el fondo a una señal para obtener la emisión TL neta
- Calcula la integral de partes pre-seleccionadas de la curva de brillo (regiones de interés)

Todas las lecturas se realizaron en atmósfera de nitrógeno, integrando la señal entre la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y 300°C para los materiales elaborados en forma de película; y desde 20°C hasta 400°C para los materiales en forma de pastilla.

3.7 Efecto de la temperatura de sinterización en la termoluminiscencia

El cambio de la temperatura durante la sinterización de las muestras fue gran valor para estudiar sus propiedades tanto cristalográficas como morfológicas y dosimétricas. Razón por la cual se observa el cambio, quizá se deba a la modificación de la estructura cristalina de los materiales por la aplicación de la temperatura y su relación directa con la respuesta TL de los materiales previamente expuestos ante un agente excitante tal como la radiación ionizante. Para estudiar la importancia que tienen los tratamientos térmicos en las muestras de ZrO_2 activadas con tierras raras, los tratamientos térmicos considerados para este estudio fueron divididos en cuatro apartados:

- a) Tratamiento térmico de preparación
- b) Tratamiento térmico de borrado
- c) Tratamiento térmico de post-irradiación
- d) Tratamiento térmico de sinterizado

3.7.1 El tratamiento térmico de iniciación o de preparación. Fue aplicado para las muestras recién elaboradas. El objetivo de este tratamiento es estabilizar los niveles de las trampas en la estructura cristalina de los materiales en estudio para usos subsecuentes de tal manera que su respuesta de fondo sea lo más baja posible después de cada aplicación. Este tratamiento térmico se aplica una sola vez.

3.7.2 El tratamiento térmico de borrado. Es usado para eliminar la termoluminiscencia residual de las muestras después de haberse realizado un ciclo de uso (preparación, irradiación y lectura de la muestra) el objetivo de este tratamiento es borrar cualquier información contenida en el material antes de irradiar nuevamente, para que la diferencia entre la respuesta intrínseca del material y la respuesta de la influencia con el medio ambiente sea significativa debido a la exposición de las muestras a un campo de radiación

uniforme o debido a la radiación de fondo natural después de un tiempo prolongado de almacenamiento de las muestras.

3.7.3 El tratamiento térmico de post-irradiación. Es comúnmente usado para borrar los picos de baja temperatura si estos son encontrados en la curva TL, debido a que estos picos se eliminan a temperatura ambiente en un corto tiempo, lo que puede marcar un error en la dosis de los dosímetros.

3.7.4 El tratamiento térmico de sinterizado. Este es utilizado comúnmente para mejorar la morfología de los materiales. En nuestro caso utilizamos este tratamiento para estabilizar las trampas existentes en la estructura cristalina del material

El objetivo de este apartado, consistió en investigar el efecto de la temperatura sobre la respuesta de un material termoluminiscente. Para las muestras elaboradas en forma de pastilla se observó que después de los correspondientes tratamientos térmicos de preparación, de borrado y de recocido presentaron una respuesta TL residual remanente alta y además los picos no eran bien definidos, quizá debido a la inestabilidad de las trampas o al arreglo cristalino del material. Para eliminar toda respuesta remanente antes y después de irradiar las muestras se dividieron en subgrupos, el primero no fue sometido a ningún tratamiento térmico adicional, mientras que el segundo se dividió nuevamente en 5 subgrupos, aplicando en cada uno de ellos diferentes tratamientos, aplicando temperaturas desde 500 hasta 1100°C en un intervalo de tiempo de 30 hasta 300 minutos, tomando su lectura correspondiente al término de los tratamientos. Para observar la influencia de la temperatura y del tiempo de los tratamientos térmicos, las muestras fueron sometidas a una temperatura 1100 °C a diferentes tiempos en un intervalo de 5 hasta 50 horas. Verificando así el arreglo cristalino que adquieren los materiales con la temperatura.

Para observar el efecto de la temperatura de post-irradiación sobre la respuesta TL de las muestras elaboradas en forma de pastilla. Estas fueron sometidas a una temperatura de post-irradiación de 100°C por diferentes tiempos de calentamiento que fueron variados desde 0.5 hasta 20 min. Las muestras fueron previamente irradiadas con partículas beta, observando el comportamiento de la curva TL y el corrimiento de la posición de los picos dosimétricos.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

Resultados y discusión

4.1 Características estructurales

Las características estructurales de los materiales estudiados tanto en forma de película como en polvo pueden observarse en la figura 4.1, en la que se puede observar el espectro de los patrones de difracción de rayos-X para las muestras de $ZrO_2:Tb$ y las de $ZrO_2:Eu$ ($ZrO_2:TR$) elaboradas en forma de película depositadas en sustratos de vidrio para temperaturas de sustrato mayores o iguales a $400^\circ C$. En este espectro se observa una estructura cristalina correspondiente a la fase tetragonal metaestable del óxido de circonio. Para temperaturas menores a la mencionada se observa un comportamiento similar al de un material altamente desordenado o amorfo. En el difractograma mostrado en la figura 4.1 se puede apreciar reflexiones cercanas a 30.5° , 35° , 51° , 60° y 63° las cuales corresponde a las líneas (111), (200), (202), (131) y (222), respectivamente de la fase tetragonal de la circonia. En este caso la reflexión (111) es la más intensa indicando una orientación preferencial en el crecimiento del material en esa dirección, la cual es perpendicular a la superficie del sustrato. Es claro que, a medida que se incrementa la temperatura del sustrato durante el crecimiento del material hay un incremento en la intensidad de los picos de rayos-X, lo cual indica una mejor cristalinidad o mejor arreglo del material.

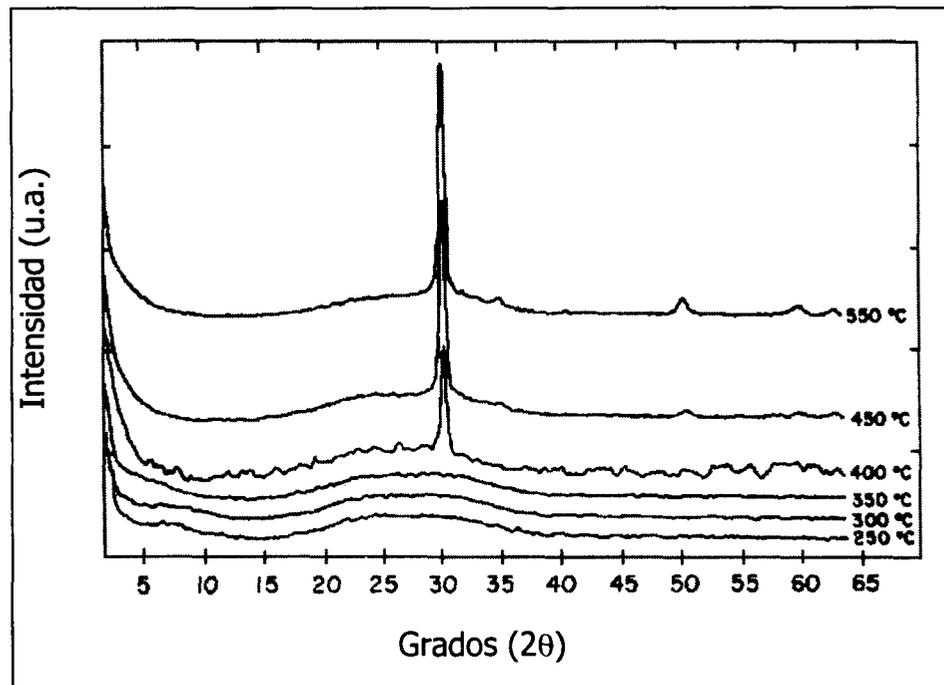


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos-X para $ZrO_2:TR$ elaborada en forma de película depositada en sustratos de vidrio a diferentes temperaturas de depósito.

En la figura 4.1b se puede observar el espectro de los patrones de difracción de rayos-X para las muestras de ZrO_2 elaboradas en forma de pastilla para tres temperaturas de sinterizado. Los patrones de difracción para las muestras tratadas a $350^\circ C$ muestran picos relacionados a la fase tetragonal metaestable.

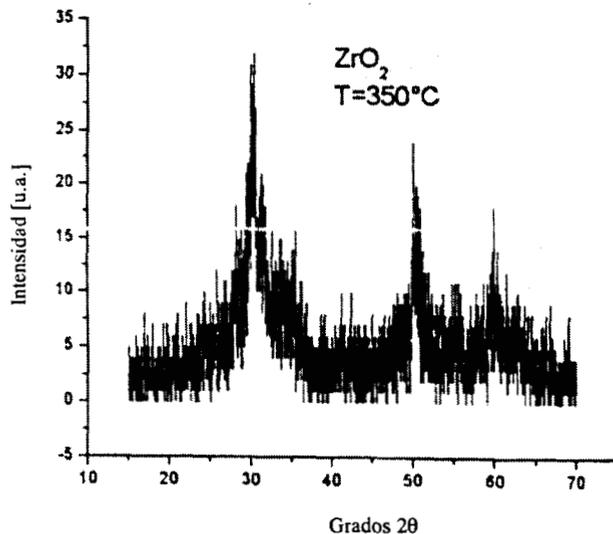


Figura 4.1b. Patrones de difracción de rayos-X para ZrO_2 obtenida en forma de polvo calentada a $350^\circ C$

Las muestras tratadas térmicamente a $600^\circ C$ presentan inestabilidad ya que los picos de los patrones de difracción son principalmente debidas a la fase cubica pero presentan tambien picos correspondientes a la fase monoclinica. En el difractograma mostrado en la figura 4.1c se puede apreciar reflexiones cercanas a 30.5° , 50.6° , 35.2° y 60.1° las cuales corresponden a las líneas (111), (220), (200) y (311), respectivamente de la fase cubica de la circonia. Siendo la reflexión (111) la de mayor intensa intensidad

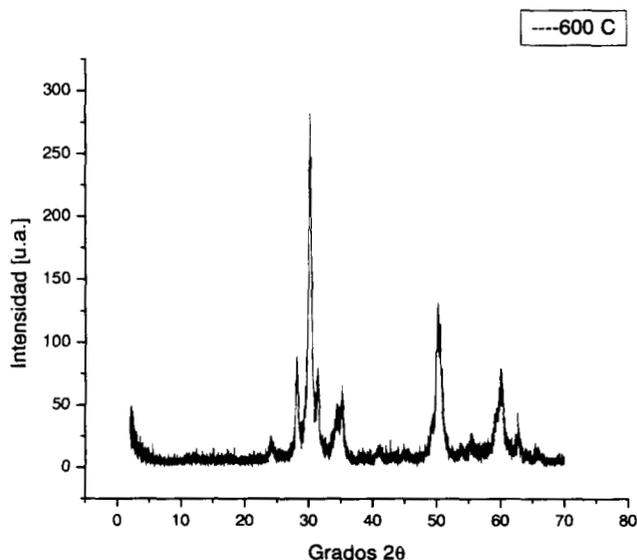


Figura 4.1b. Patrones de difracción de rayos-X para ZrO_2 obtenida en forma de polvo calentada a $600^\circ C$

En la figura 4.1.d se presentan los resultados de los espectros de los patrones de difracción de rayos-X para las muestras calentadas a 1100°C. En el difractograma mostrado en la figura 4.1d se pueden apreciar reflexiones en 28.2°, 31.5°, 50.1° y 49.2° las cuales corresponden a las líneas (-111), (111), (022) y (220), respectivamente de la fase monoclinica de la circonia. En este caso la reflexión (-111) es la más intensa indicando una orientación preferencial en el crecimiento del material en esa dirección. Es claro que, a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado del material hay un incremento en la intensidad de los picos de rayos-X, lo cual indica una mejor cristalinidad o mejor arreglo del material. Estos patrones de difracción de rayos X se ajustan con los patrones de referencia (Powder Diffraction File No. 37/1484) de la circonia conocida como baddeleyita.

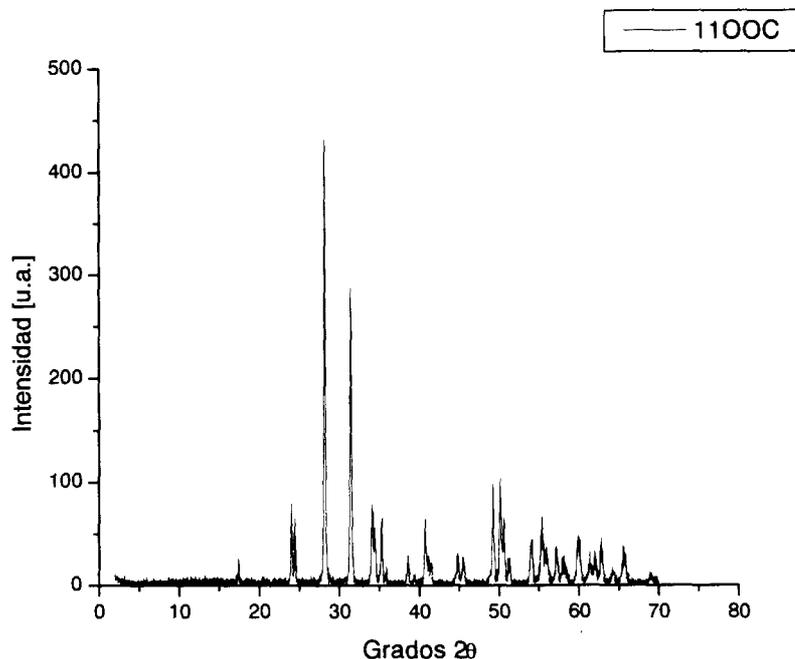


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos-X para ZrO_2 obtenida en forma de polvo y calentada a 1100 C.

La dependencia de la intensidad de la luminiscencia determinada en las muestras por el método de termoluminiscencia variando la concentración del material dopante, así como la temperatura de preparación se muestra en la figura 4.2. En esta figura se puede apreciar que la concentración óptima del material dopante fue de 5% en solución y 1.8 % en peso para las muestras elaboradas en forma de película de $ZrO_2:TR$, así como el efecto de la temperatura óptima del sustrato que ilustra en la figura 4.2a a manera de gráfica como función de la temperatura de depósito a una concentración de dopante fija, en la que se puede observar que la temperatura de depósito es de 550°C mientras que la figura 4.2b muestra la intensidad de la respuesta TL dependiente del porcentaje de concentración del material dopante en las muestras, elaboradas en forma de película depositadas en sustrato de vidrio, a la temperatura de 550°C.

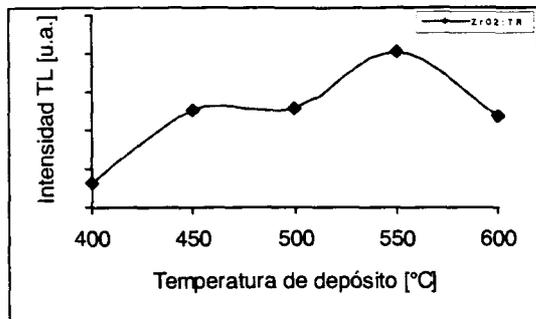


Fig. 4.2a. Intensidad de luminiscencia en función de la temperatura de depósito del sustrato, a una concentración de dopante constante

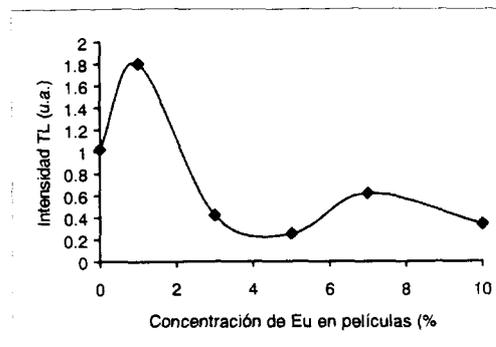


Fig. 4.2b Intensidad de la luminiscencia en función de la concentración en peso del material dopante a 550°C

4.2 Propiedades fotoluminiscentes

La figura 4.3 muestra un espectro característico de la emisión fotoluminiscente inducido por un haz de luz UV de 275 nm del ZrO_2 dopado con europio preparado en forma de película. El espectro, obtenido con un espectrofluorómetro Perkin-Elmer 650-10S, exhibe tres máximos 588, 612 y 650 nm, con la máxima emisión a 612 nm que comprende a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ del ión Eu^{3+} .

En la figura 4.4 se muestra el espectro de emisión fotoluminiscente del $ZrO_2:Tb$ inducido por luz UV a 275 nm el cual presenta 5 máximos a 487, 542, 582 y 619 que corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ del ión Tb^{3+} mostrando una máxima emisión en 542 nm

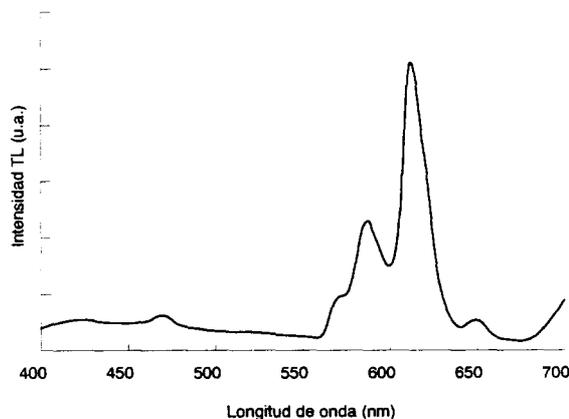


Fig. 4.3 Espectro de emisión fotoluminiscente de $ZrO_2:Eu$ preparado en forma de película depositado a una temperatura de 550°C y excitado con luz UV de 275 nm.

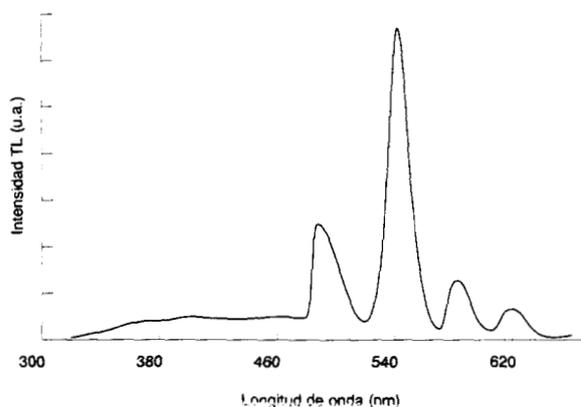


Fig. 4.4 Espectro de emisión fotoluminiscente de $ZrO_2:Tb$ preparado en forma de película depositado a una temperatura de $550^\circ C$ y excitado con luz UV de 275 nm.

Estas transiciones pueden ser asociadas a transiciones radiativas entre los niveles de energía electrónicos del ion de Tb^{3+} , en particular a aquellos correspondientes a transiciones entre el nivel 5D_4 a 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 y 7F_3 respectivamente. La localización de estos picos está ligeramente desplazada de los valores esperados (490, 548, 590 y 624nm) lo cual puede ser debido a la naturaleza desordenada del material huésped.

4.3 Características termoluminiscentes

Las muestras estudiadas presentaron curvas TL dependientes de la energía de excitación. En la figura 4.5 se puede observar la curva de TL del ZrO_2 dopado con Eu expuesto a luz UV de 260 nm, depositado en sustrato de vidrio en la cual se observan dos máximos a 120 y $290^\circ C$. El primero se desvanece completamente a temperatura ambiente en 24 horas mientras que el segundo permanece estable. En la figura 4.6 se muestra la curva TL del $ZrO_2:Tb$ expuesto a una longitud de onda de 260 nm que exhibió dos máximos a 112 y $270^\circ C$ respectivamente, el primero por ser de un pico de baja temperatura se desvanece en 24 horas después de la irradiación.

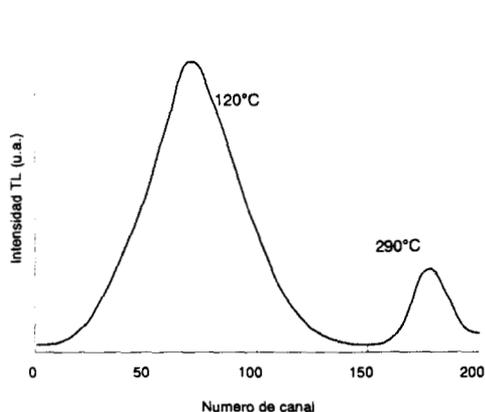


Fig. 4.5 Curva TL del ZrO_2 dopado con europio expuesto a la radiación UV de 260 nm

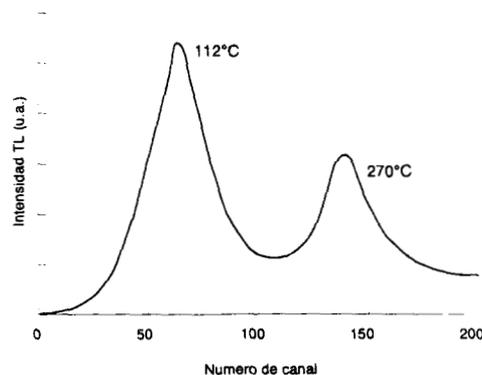
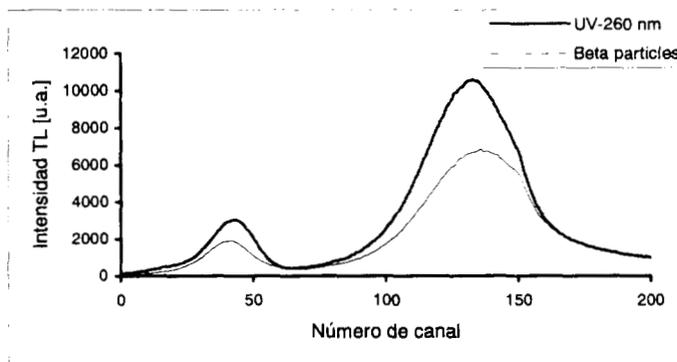


Fig. 4.6 Curva TL del ZrO_2 dopado con terbio expuesto a la radiación UV de 260 nm

Los resultados experimentales del análisis de la curva TL del ZrO_2 en forma de pastilla se muestra en la figura 4.7 en la cual se observan los picos TL del espectro de ZrO_2 irradiado con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 25 Gy (----), previamente sometidas a un tratamiento térmico de recocido de $900^\circ C$ durante 2 horas. También en la figura se representa el espectro de la curva TL como resultado de la exposición del material a radiación UV de 260 nm a $3000 \mu J/cm^2$ (—) de irradiancia espectral bajo el mismo tratamiento térmico de recocido. Como se pueden apreciar la forma de las curvas TL obtenidas a esta temperatura de recocido del material no están bien definidas por lo que se decidió aplicarles un tratamiento térmico a temperaturas más elevadas.

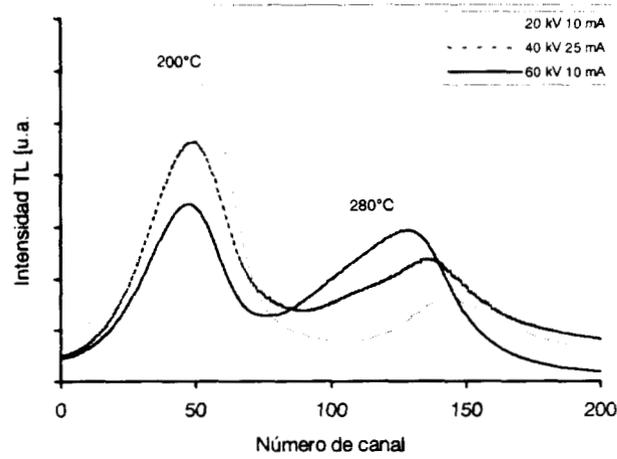
Fig 4.7 Curvas TL del ZrO_2 tratado térmicamente a $900^\circ C$ durante 2 horas expuesto a partículas beta de ^{90}Sr a una dosis de absorbida de 25 Gy (----); Irradiado con UV a una dosis de $3000 \mu J/cm^2$ de irradiancia espectral (—)



Para nuestro análisis de la curva TL como una función de las trampas presentes en la estructura del material y su cambio de concentración mediante el efecto de la temperatura de recocido, las muestras fueron tratadas a diferentes temperaturas de recocido variando desde $900^\circ C$ hasta $1100^\circ C$ temperatura a la cual se reportan las características dosimétricas. En la figura 4.8 se muestran las curvas TL del ZrO_2 previamente irradiadas con rayos-X de diferentes energías. Previamente las muestras fueron sometidas a un tratamiento de sinterizado de $1100^\circ C$ durante 24 horas. Estas curvas muestran diferentes intensidades para energías de radiación incidente para rayos-X de 20 keV, 40 keV y 60 keV de energía, respectivamente. Para todas las muestras analizadas para radiaciones de mismas energías se observan siempre dos máximos en la curva TL.

Fig. 4.8 Curva TL del ZrO_2 tratadas térmicamente a $1100^\circ C$ durante 24 horas expuesta a rayos x de baja energía:

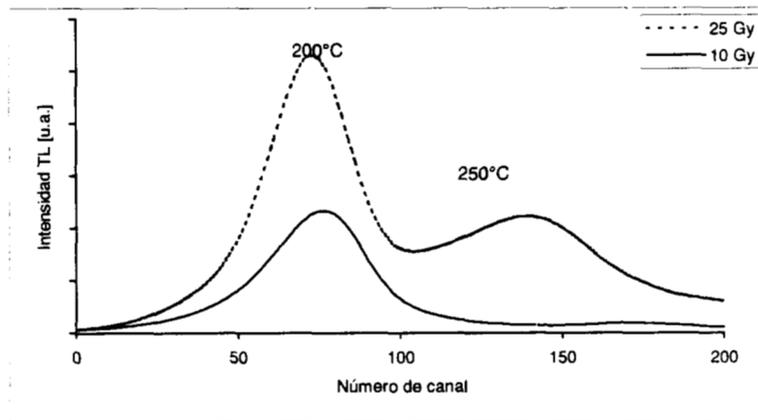
- a) 20 keV
- b) 40 keV
- c) 60 keV



En esta figura podemos apreciar que a medida que se incrementa la energía de excitación la curva TL cambia la intensidad de sus picos, pero ambos picos dosimétricos están bien definidos; el primero, de mayor intensidad se presenta a 200°C mientras que el segundo de menor intensidad se encuentra alrededor de 280°C. El segundo pico incrementa su intensidad a medida que se incrementa la energía de la radiación incidente, de tal manera que la intensidad TL de la muestra del segundo pico es similar para aquellas irradiadas con rayos-X de 60 keV.

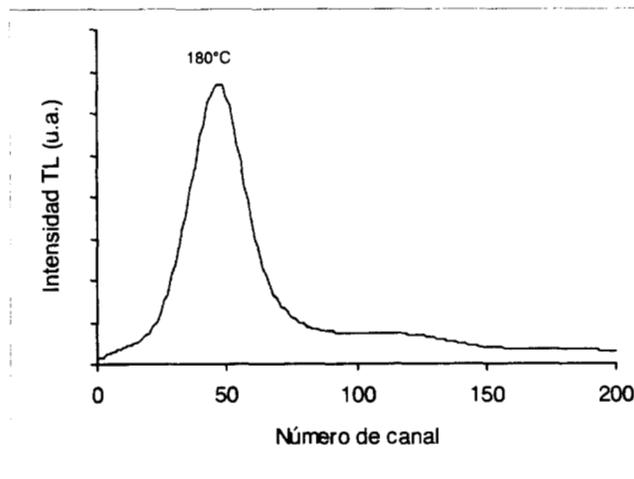
En la figura 4.9 se muestra la curva TL de ZrO_2 irradiado con partículas beta $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 10 Gy (—). Las muestras fueron sometidas previamente a 1100°C durante 24 horas. En esta figura también se puede apreciar la forma de la curva termoluminiscente de ZrO_2 irradiada con partículas beta a una dosis de 25 Gy, la que presenta dos picos dosimétricos, el primero a 200°C y el segundo a 250°C, mientras que la muestra irradiada a 10 Gy solo presenta un pico cercano a los 200°C. En forma similar para la curva TL obtenida con rayos-X de 60 keV, la curva TL obtenida previamente irradiada con partículas beta el segundo pico incrementa a medida que se incrementa la dosis absorbida

Fig. 4.9 Curva TL del ZrO_2 previamente tratado térmicamente a 1100°C durante 24 horas irradiada a 25 Gy con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$



En la figura 4.10 se muestra la curva TL de ZrO_2 irradiado con radiación UV de 260 nm de una lámpara de Xenón a una dosis de 2400 $\mu J/cm^2$ de irradiancia espectral. Las muestras fueron previamente sometidas a 1100°C durante 24 horas. En esta figura se puede observar la forma de la curva con un pico dosimétrico a 180°C

Fig. 4.10 Curva TL del ZrO_2 previamente tratado térmicamente a 1100°C durante 24 horas irradiado con UV-260 nm a 2400 $\mu J/cm^2$ de irradiancia espectral



4.3.1 Respuesta TL en función de la longitud de onda

La respuesta TL en función de la longitud de onda de las muestras de $ZrO_2:Eu$ en forma de película expuestas a radiación UV en el intervalo de 200 a 400 nm, presentó tres picos a 210, 260 y 320 nm, siendo el de mayor intensidad el que se presentó a 260 nm. Estos picos se pueden observar en la figura 4.11; mientras que en la figura 4.12 se muestran los picos exhibidos por el espectro de la respuesta TL de $ZrO_2:Tb$ expuesto a diferentes longitudes de onda, en la que se pueden observar cuatro máximos a 210, 230, 260 y 302 nm respectivamente, siendo el tercero de máxima intensidad.

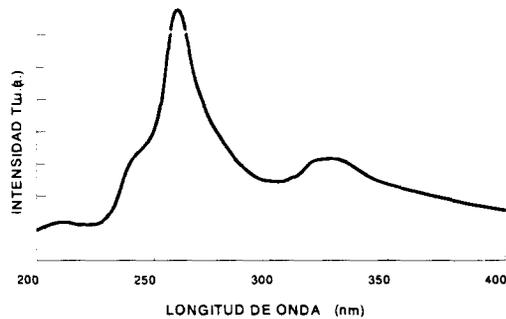


Fig. 4.11 Respuesta TL del $ZrO_2:Eu$ en forma de película irradiadas con radiación UV en el intervalo de 200 - 400 nm de longitud de onda

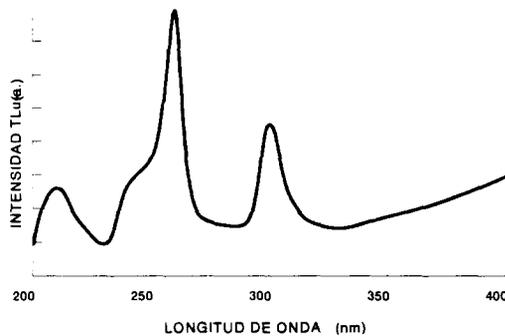


Fig. 4.12 Respuesta TL del $ZrO_2:Tb$ en forma de película irradiadas con radiación UV en el intervalo de 200 - 400 nm de longitud de onda

En la figura 4.13 se muestran los resultados de estudiar la respuesta TL del ZrO_2 elaborado en forma de pastilla expuesto a diferentes longitudes de onda en el intervalo de 200 a 400 nm.

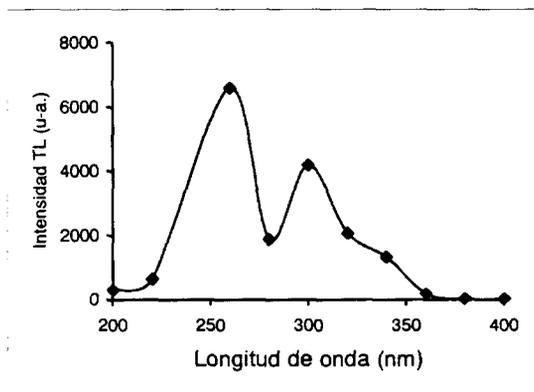


Fig. 4.13. Respuesta TL del ZrO_2 elaborado en forma de pastilla expuesto a diferentes longitudes de onda en el intervalo de 200 - 400 nm de longitud de onda, presentando el máximo en 260 nm

4.3.2 Reproducibilidad

Las mediciones de la respuesta TL de los materiales en estudio presentaron buena reproducibilidad como se puede apreciar en la figura 4.14. La respuesta TL presentó una desviación estándar de $\pm 2.6\%$ para las muestras de $ZrO_2:Eu$ obtenidas en forma de película y $\pm 3.1\%$ para las muestras de $ZrO_2:Tb$ de las mismas características; mientras que las muestras de ZrO_2 en forma de pastilla presentaron una desviación estándar de $\pm 1.8\%$.

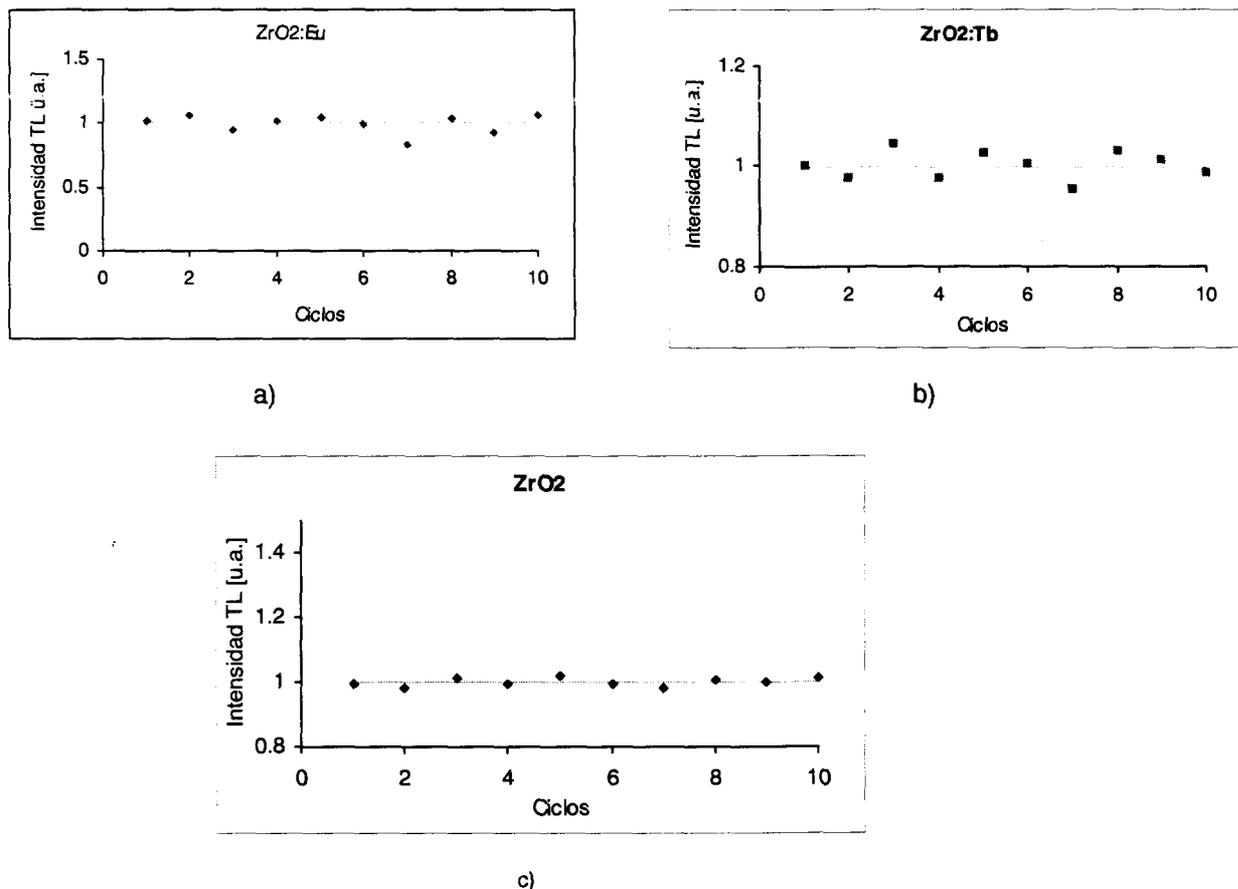
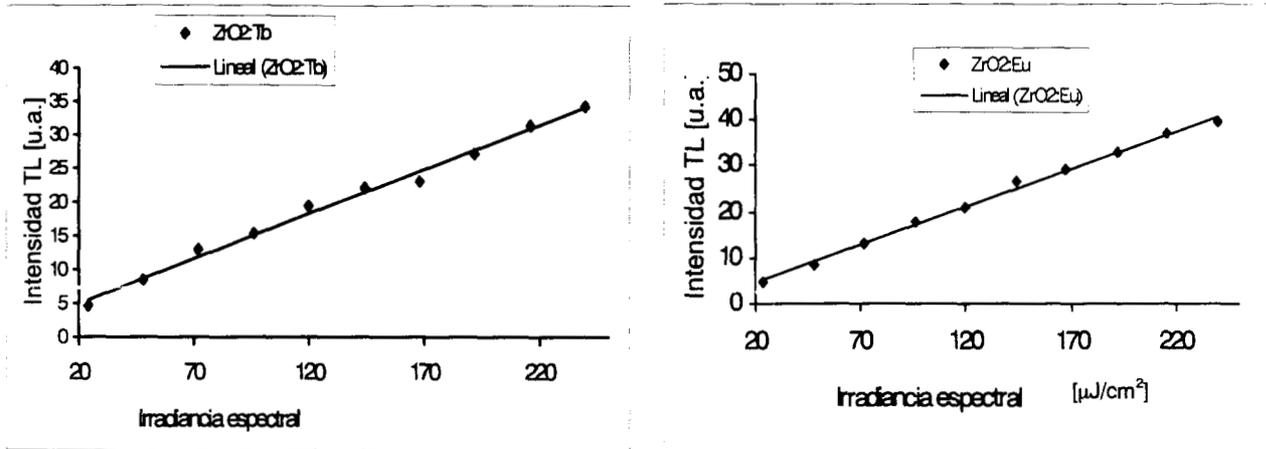


Fig. 4.14 Reproducibilidad de la respuesta TL de las muestras estudiadas después de varios ciclos de uso. a) Películas de $ZrO_2:Eu$ depositadas en sustrato de vidrio, b) Películas de $ZrO_2:Tb$ depositadas en sustrato de vidrio, c) Muestras de ZrO_2 elaboradas en forma de pastilla recocidas previamente a $1100^\circ C$ durante 24 horas

4.3.2 Respuesta TL en función de la dosis

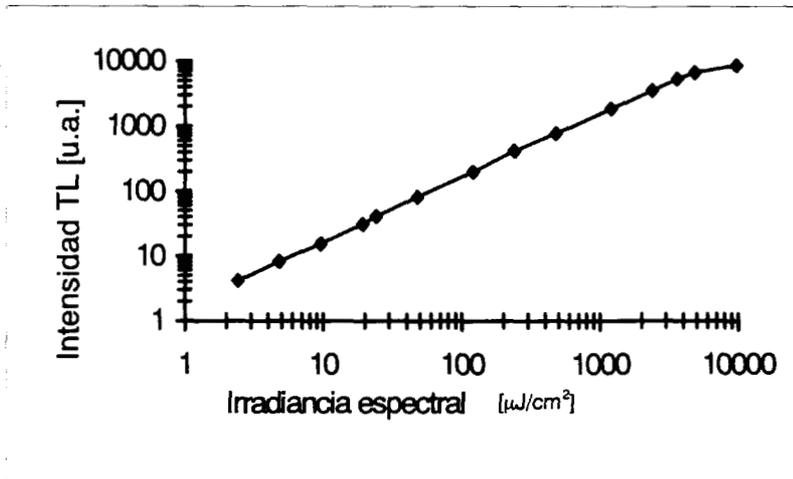
La respuesta TL de las muestras de $ZrO_2:Eu$ y $ZrO_2:Tb$ en forma de película depositadas en sustratos de vidrio expuestas a radiación UV de 260 nm presentaron linealidad en el intervalo de 24 a $240 \mu J/cm^2$ de irradiancia espectral; mientras que las muestras elaboradas en forma

de pastilla presentaron una respuesta lineal en el intervalo de 2.4 a 3000 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ de irradiancia espectral como se puede observar en la figura 4.15c.



a)

b)



c)

Fig. 4.15 Linealidad de la respuesta TL de los materiales de $\text{ZrO}_2:\text{TR}$ expuestos a radiación UV de 260 nm de longitud de onda. a) $\text{ZrO}_2:\text{Tb}$, b) $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$, c) ZrO_2+PTFE

La respuesta TL de ZrO_2 para radiaciones ionizantes de otras energías como las partículas beta o las radiaciones provenientes de equipos de rayos-X principalmente los utilizados en el área de radiodiagnóstico, así como de otros equipos de referencia fue investigada.

Las muestras de ZrO_2 irradiadas con rayos-X de 60 keV de energía presentaron una linealidad en el intervalo de 0.001 hasta 1.2 Gy de dosis absorbida, tal como se puede apreciar en la figura 4.16; mientras que las mismas muestras irradiadas con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ presentaron una respuesta lineal en el intervalo de 2 hasta 60 Gy de dosis absorbida. Esta linealidad se muestra esquemáticamente en la figura 4.17.

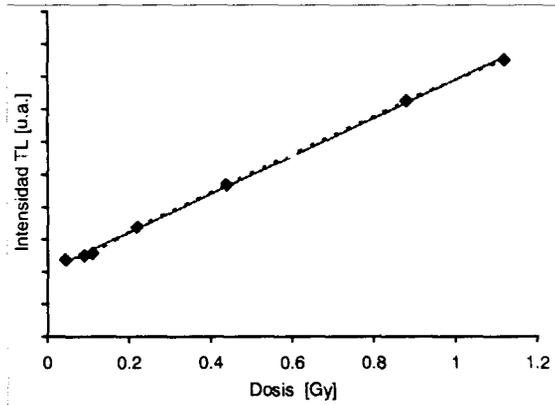


Fig. 4.16 Linealidad de la respuesta TL del ZrO_2 irradiada con rayos-X de 60 keV

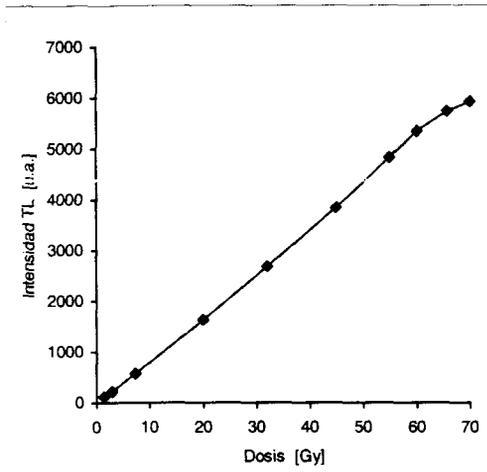


Fig. 4.17 Respuesta TL de ZrO_2 irradiado a diferentes dosis absorbidas con radiación de partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$

4.3.3 Desvanecimiento de la información

Una de las características más relevantes de los materiales usados en dosimetría de las radiaciones ionizantes es la pérdida de información que sufre dicho material, ésta característica depende en gran porcentaje de la estructura cristalina y de su historia térmica. Las muestras de ZrO_2 elaboradas en forma de película y tratadas térmicamente a $400^\circ C$ presentan menor estabilidad ya que la pérdida de información almacenada es de 3.75% en 24 horas; mientras que las muestras elaboradas en forma de pastilla y además tratadas térmicamente a $1100^\circ C$ durante 24 horas presentan un desvanecimiento de 1.63% en 30 días, lo cual hace que el material sea un candidato fuerte a la dosimetría de la radiación para diferentes campos de aplicación, principalmente en las aplicaciones médicas de las radiaciones de baja energía.

En la figura 4.18 se ilustran los resultados de la estabilidad de la respuesta TL en función del tiempo de almacenamiento, en la que podemos observar que las muestras dopadas presentan un desvanecimiento alto en las primeras 24 horas después de la irradiación esto se debe al desvanecimiento del primer pico mientras que la respuesta TL después de 24 horas permanece casi constante que se debe a la información contenida en el segundo pico, lo que indica que presenta mayor estabilidad.

La respuesta TL de las muestras en estudio para diferentes energías de radiación presentó una fuerte dependencia de la estructura cristalina, la temperatura de depósito y de los tratamientos térmicos de sinterizado.

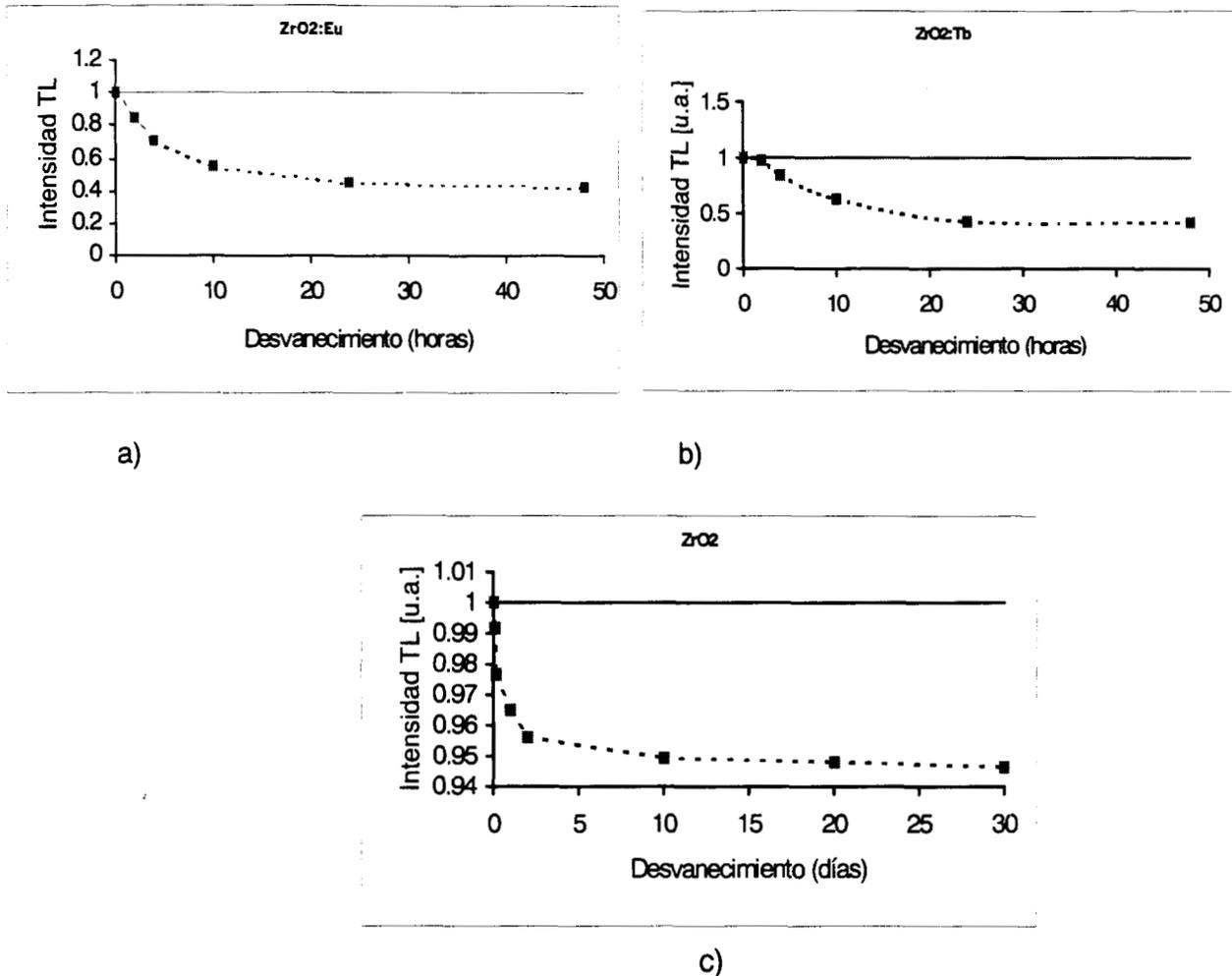


Fig. 4.18 Desvanecimiento de la información contenida en el material de ZrO₂ dopado y sin dopar:
a) Muestra de ZrO₂:Eu después de haber sido irradiado con UV de 260 nm,
b) Muestra de ZrO₂:Tb después de haber sido irradiado con UV de 260 nm,
c) Muestra de ZrO₂ irradiado con partículas beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y a una dosis de 25 Gy.

4.4 Características ópticamente estimuladas

El fenómeno de luminiscencia ópticamente estimulada es la emisión de luz, en la región visible del espectro, por un material previamente excitado con radiaciones ionizantes al ser iluminado con luz visible de longitud de onda adecuada. Esta luz permite liberar los electrones atrapados en las trampas, los cuales al ser sacados de sus trampas viajan por la red cristalina hasta recombinarse liberando energía mediante la emisión de un fotón de luz. Por consiguiente esta cantidad de luz emitida por el material puede ser cuantificada y relacionada con la cantidad de radiación impartida a dicho material. Dicho material es capaz de guardar información de la

cantidad de energía recibida en los defectos del material y posteriormente, mediante la incidencia de luz visible como fuente de estimulación, puede liberarla. Esta luz emitida puede ser cuantificada y relacionada con la cantidad de dosis absorbida recibida por el material. De esta manera el material es útil para la detección de las radiaciones ionizantes y más aún su utilidad tanto en el campo de las radiaciones de baja como para las de alta energía. El objetivo principal de este estudio es la propuesta de este fenómeno como un método de dosimetría de las radiaciones ionizantes usando el fenómeno de la luminiscencia ópticamente estimulada.

Para utilizar las muestras en estudio como materiales dosimétricos, éstas tienen que cubrir ciertos requisitos. Entre éstos se tiene la curva TL, la historia de tratamientos térmicos de borrado, el desvanecimiento de la información almacenada en el material, el efecto de la luz, la influencia de las condiciones ambientales, la respuesta del material en función del tipo y energía de radiación de excitación y la linealidad de la respuesta en función de la dosis absorbida; características que fueron estudiadas para el fenómeno de termoluminiscencia. Estas características son contempladas para el método de la luminiscencia ópticamente estimulada. Para éste último fenómeno se estudió además, el efecto de la longitud de onda de estimulación sobre la respuesta LOE, la variación de la intensidad de iluminación y la respuesta en función del tiempo de iluminación.

Para verificar el efecto de la longitud de onda de estimulación se utilizaron cuatro tipos de fuentes de luz; la primera de ellas es una lámpara de Xenón acoplada a un monocromador obteniendo un haz resultante de 470 nm. La segunda y la tercera fueron obtenidas de un láser que emite en 488 y 472 nm. Las tres fuentes anteriores proporcionaron una luz de estimulación para la liberación de los electrones atrapados en la red cristalina de los materiales en estudio. Posteriormente a esta exposición de los materiales a la luz en función del tiempo, se procedió a tomar la información remanente contenida en cada muestra usando el equipo lector TL para verificar la efectividad del fenómeno de fotoestimulación de los electrones atrapados. Para cuantificar la cantidad de electrones liberados por los materiales en estudio al ser fotoestimulados, previamente irradiados con algún agente excitante, las muestras fueron leídas en el equipo lector RISO TL/OSL – DA – 15, usando una luz de estimulación en la región verde con una potencia de 50 mW/cm².

Para determinar la respuesta LOE en función del tiempo de fotoestimulación, las muestras fueron analizadas a diferentes tiempos de iluminación, las cuales proporcionaron información acerca del desvanecimiento de la información contenida en el material representada en forma de curva para todas las fuentes utilizadas.

En la figura 4.19a se presentan los resultados obtenidos para las muestras de ZrO₂+PTFE en el equipo lector TL Harshaw modelo 4000, al ser estimuladas con un haz de luz de 470 nm de longitud de onda variando el tiempo de iluminación. Estas muestras fueron excitadas previamente con luz UV a una longitud de onda de 260 nm. Como se puede observar en las figuras presentadas en este cuadro, la información contenida en las muestras disminuye a medida que el tiempo de iluminación aumenta. Esto se manifiesta por el decremento del tamaño de las curvas. En la figura 4.19b se graficó la información remanente obtenida en el equipo lector TL posterior a dicha fotoestimulación; en la que se puede apreciar un decaimiento de tipo no exponencial a medida que se incrementa el tiempo de iluminación. Además, se puede apreciar una información contenida en el material después del tiempo de iluminación, lo que se puede interpretar como la información remanente (long tail) después de un periodo prolongado de iluminación, información que puede ser atribuida a la cantidad de electrones que todavía quedan atrapados en las trampas profundas.

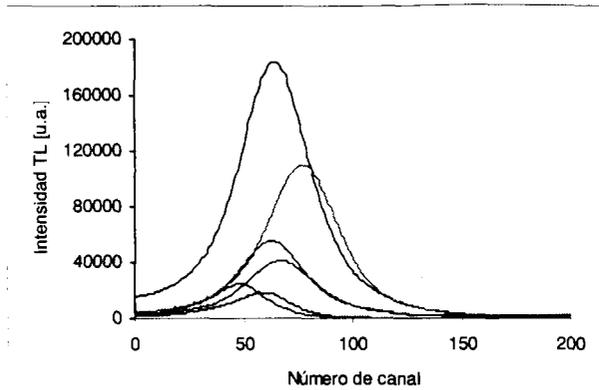


Fig. 4.19a Curva luminiscente del ZrO_2+PTFE estimulada a 470 nm en un intervalo de 10 s a 300s

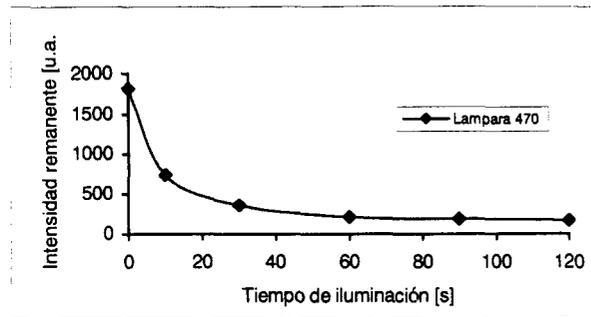


Fig. 4.19b Gráfica de la lectura remanente después de la estimulación a 470 nm con lámpara de Xenón

En la figura 4.20 se muestra la disminución de la información al graficar los datos remanentes de cada muestra de ZrO_2+PTFE obtenidas en el equipo lector TL Harshaw. Las muestras fueron expuestas a un haz de luz de estimulación de 488 nm de longitud de onda y previamente irradiadas con UV de 260 nm.

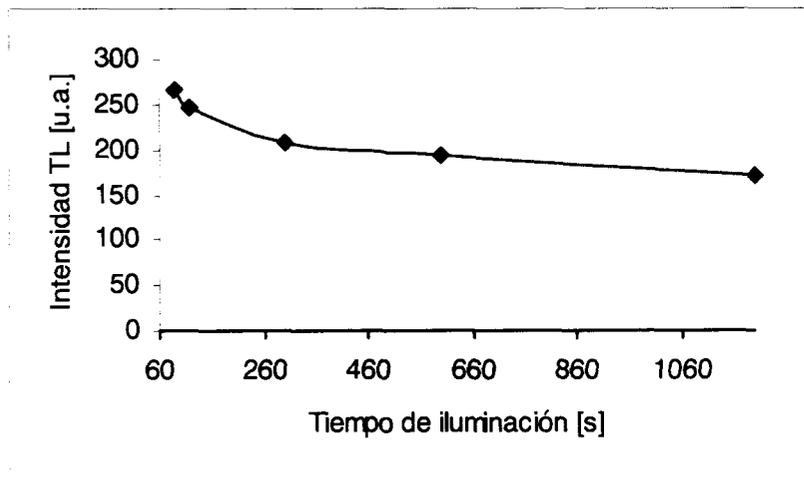


Fig. 4.20 Gráfica de las lecturas remanentes obtenidas después del tiempo de estimulación utilizando un haz de 488 nm procedente de un láser

En la figura 4.21a se muestran las curvas luminiscentes obtenidas en el equipo lector TL Harshaw de muestras de ZrO_2+PTFE estimuladas con luz en el espectro visible de 472 nm. Mientras que en la figura 4.21b se muestra la señal remanente obtenida en el equipo lector. Las muestras fueron excitadas previamente por radiación de luz ultravioleta de 260 nm de longitud de onda.

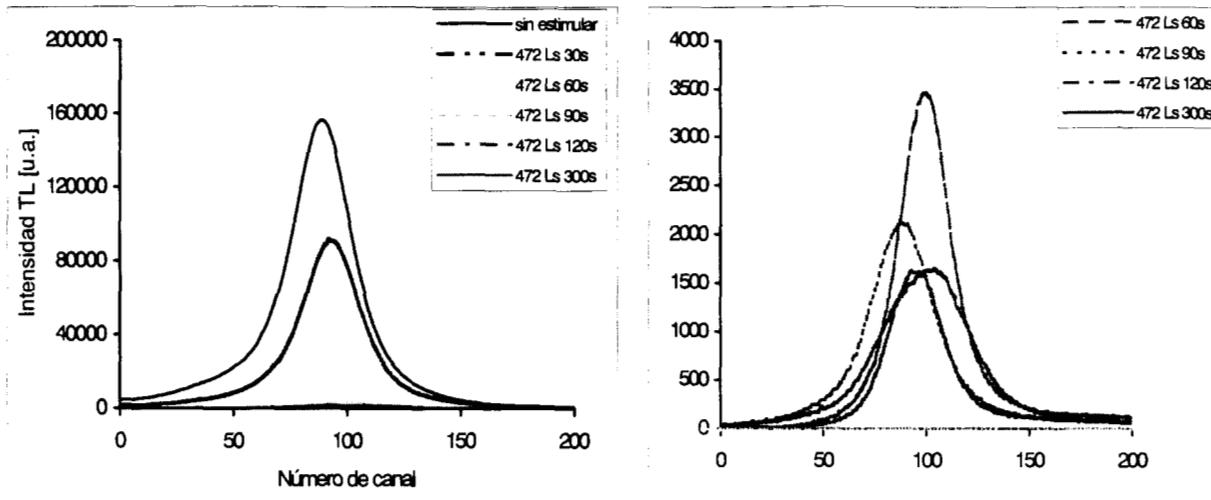


Fig. 4.21a Curva de la señal luminiscente obtenidas en el equipo lector Harshaw 4000 de ZrO_2+PTFE previamente estimuladas con luz visible de 472 nm procedente de un láser. A pesar de incrementar el tiempo de estimulación la forma de la curva permanece igual que a tiempos cortos de iluminación

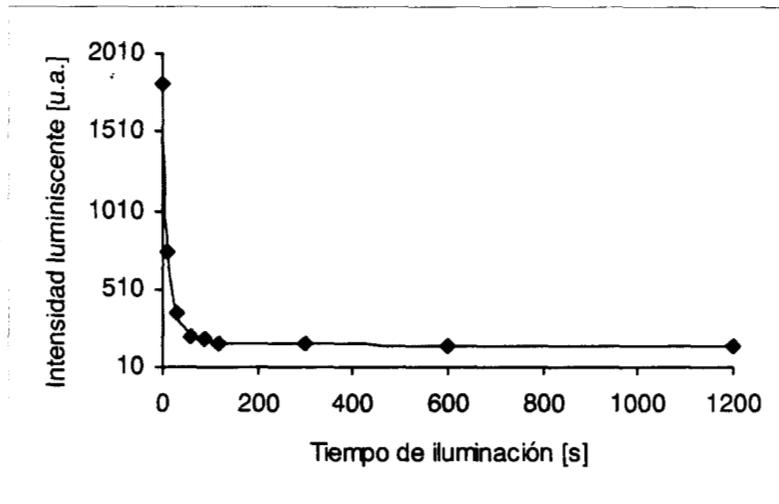


Fig. 4.21b Gráfica de la señal remanente luminiscente obtenida del equipo lector Harshaw 4000 en función del tiempo de estimulación con luz de 472 nm

Las muestras estimuladas ópticamente con luz visible de 470 nm procedente de una lámpara de xenón fueron leídas en el equipo lector Harshaw 4000. Dichas lecturas se muestran en la figura 4.22a. Estas muestras fueron irradiadas previamente con partículas beta de Sr^{90}/Y^{90} a una dosis de 25 Gy. En la figura 4.22b se observa la lectura remanente, en esta figura se puede observar con mas claridad que el decaimiento de la información contenida en el material es de forma no exponencial.

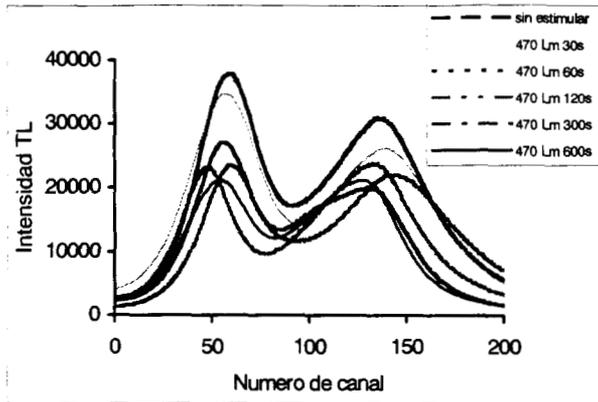


Fig. 4.22a Curva luminiscente de las muestras de ZrO_2+PTFE estimuladas con luz de 470 nm previamente irradiadas con $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 25 Gy.

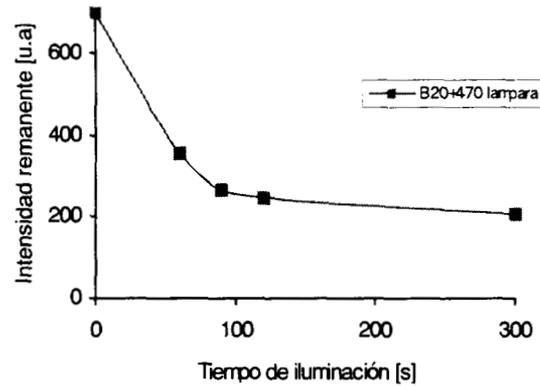


Fig. 4.22b Respuesta de la luminiscencia remanente del ZrO_2+PTFE estimulada con luz de 470 nm en función del tiempo de iluminación.

Al utilizar un haz más colimado como el que es producido por un láser la respuesta de estimulación o la impartición de la energía a los electrones atrapados es más acentuada, tal como se puede observar en la figura 4.23 al leer los materiales en el equipo lector y graficar la información. Estas muestras fueron irradiadas previamente con partículas beta a una dosis de 25 Gy. Al graficar los datos de la lectura remanente se observa al principio un decaimiento muy rápido y después de 100 segundos de iluminación, prácticamente la información contenida en el material es constante. La explicación a este fenómeno es quizá la participación de las trampas profundas debido a que al aumentar el tiempo de irradiación, el segundo pico aumenta hasta adquirir la misma altura que el primero; esto es, la presencia de la fototransferencia es evidente.

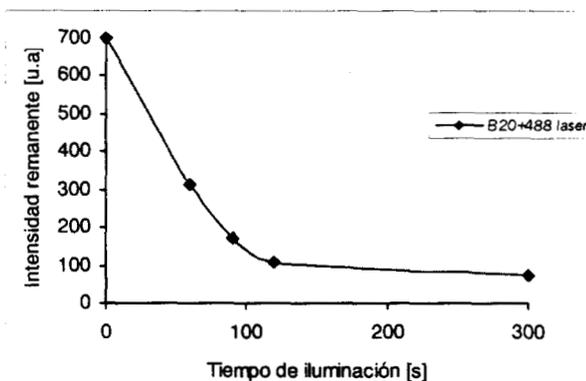


Fig. 4.23 Gráfica de datos de la lectura remanente de ZrO_2+PTFE estimulado con luz en el espectro visible de 488 nm de longitud de onda procedente de un láser

Al variar la longitud de onda de estimulación, se observa una fuerte dependencia sobre la respuesta fotoluminiscente. Esta información se puede apreciar en la figura 4.24, al utilizar un haz producido por un láser de 472 nm de longitud de onda. La respuesta de liberación de los electrones se puede apreciar a medida que se incrementa el tiempo de exposición. Como se observa en la gráfica la información contenida en el material prácticamente es liberada durante los primeros 60 segundos. Aunque se siga iluminando el material se tiene una información remanente alrededor de 100 veces menor que la información remanente obtenida usando una

longitud de onda de estimulación de 470 nm generada por la lámpara de xenón. Esto indica que al utilizar un haz colimado más energético la liberación de los electrones atrapados es más efectiva.

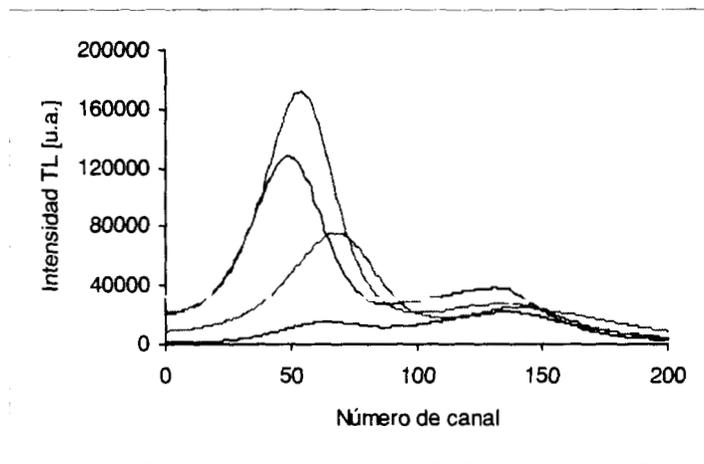


Fig. 4.24a Curvas luminiscentes de ZrO_2+PTFE obtenidas en el equipo lector TL Harshaw 4000 previamente estimuladas con luz de 472 nm y previamente irradiadas con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 25 Gy

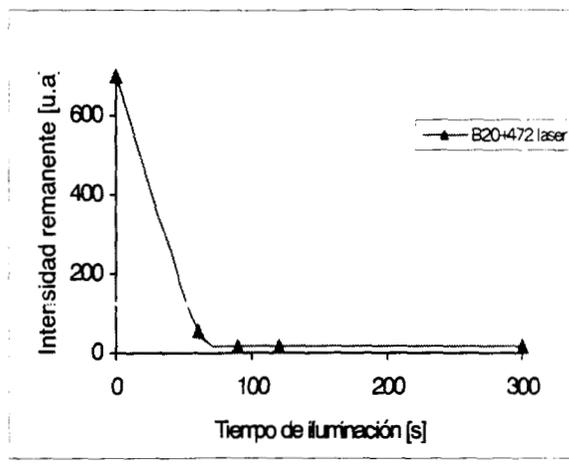


Fig. 4.24b Datos de la señal luminiscente remanente obtenida en el equipo lector TL

En la grafica 4.25 se puede apreciar la participación de las trampas profundas cuando se excitan los materiales con radiación ionizante y se utiliza un haz de luz de 470 nm de longitud de onda de estimulación. A pesar de que la suma total de la información obtenida debajo del área total disminuye, analizando la información de cada uno de los picos se puede apreciar que a medida que se incrementa el tiempo de iluminación existe una cantidad de electrones liberados que quedan atrapados en las trampas superficiales porque al tomar la lectura en el equipo lector el segundo pico aumenta de intensidad. Tal como se puede apreciar al graficar la lectura remanente.

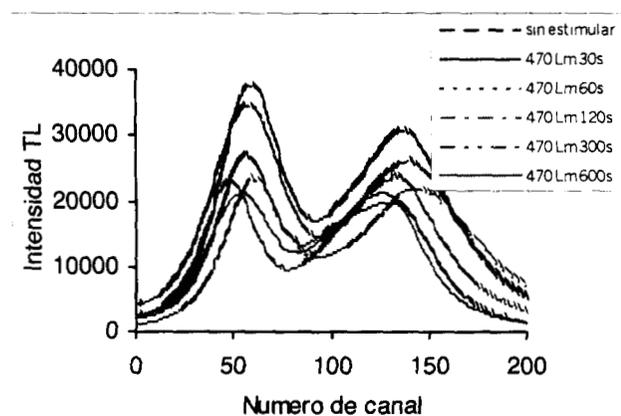


Fig. 4.25a Curvas de la señal luminiscente remanente de ZrO_2+PTFE iluminado con luz de 470 nm previamente irradiado con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 25 Gy

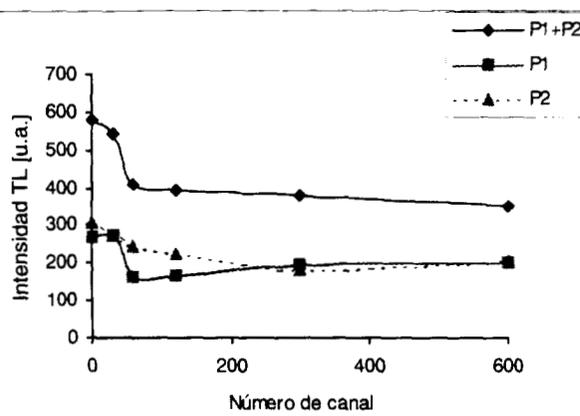


Fig. 4.25b Comportamiento de cada uno de los picos iluminados con luz de 470 nm procedente de una lámpara de xenón

Las figura 4.26a muestra el comportamiento de la señal luminiscente de ZrO_2+PTFE obtenida en el equipo lector TL Harshaw 4000 después de iluminar con luz de 488, 470 y 472 nm respectivamente, en el intervalo de 10 hasta 300 segundos. Estas muestras fueron previamente excitadas con radiación beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 25 Gy. Mientras que en la figura 4.26b se muestran los datos de la información remanente de las mismas muestras iluminadas con luz de 470 y 472 nm, pero expuestas previamente ante un haz de UV de 260 nm.

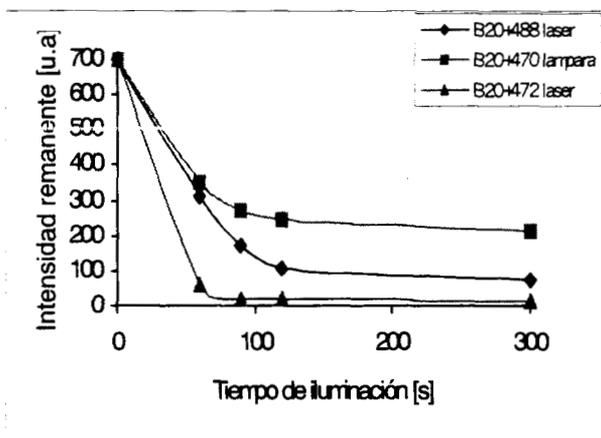


Fig. 4.26a Respuesta de la señal luminiscente remanente de las muestras estudiadas iluminadas con luz de diferentes longitudes de onda de estimulación y previamente irradiadas con partículas de $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 25 Gy

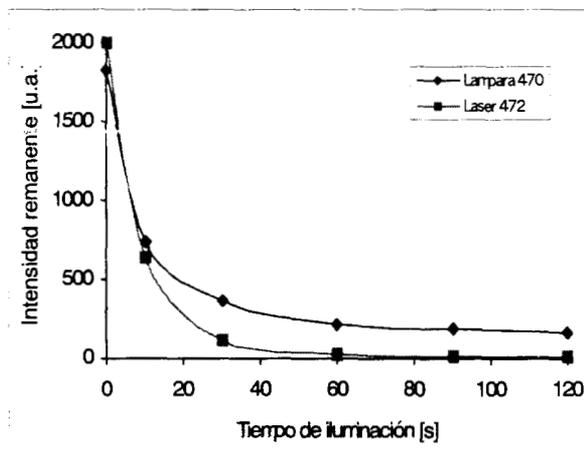


Fig. 4.26b Respuesta de la señal luminiscente remanente de las muestras en estudio después de ser iluminadas con luz de diferentes longitud es de onda y previamente irradiadas con UV de 260 nm.

Con fines dosimétricos y para cumplir los objetivos planteados en este estudio; es decir, utilizar la técnica de liberación de la información contenida en un material dosimétrico usando luz visible, las muestras fueron analizadas en el equipo analizador RISO TL/OSL –DA-51, en el cual se obtuvieron características tales como el decaimiento de la información en función del tiempo de iluminación y la respuesta luminiscente fotoestimulada en función del tiempo de iluminación; así como la respuesta luminiscente fotoestimulada en función de la dosis.

En la figura 4.27 (—) se puede apreciar el decaimiento de la información contenida en el material en función del tiempo de iluminación, usando un haz de luz de estimulación en la región correspondiente al verde. Las muestras fueron previamente irradiadas con luz UV de 260 nm. En la misma figura (.....) se presentan las curvas de decaimiento de la información usando la misma intensidad de estimulación pero previamente irradiadas con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$. En ambas curvas se puede observar que el decaimiento tiene dos componentes: la componente de decaimiento rápido y otra de lento decaimiento; aunque las curvas obtenidas como resultado de irradiar con la fuente de partículas beta, aparentemente presentan tres componentes, mostrando una componente que es intermedia a las que se obtienen cuando son irradiadas previamente con luz en la región visible del espectro.

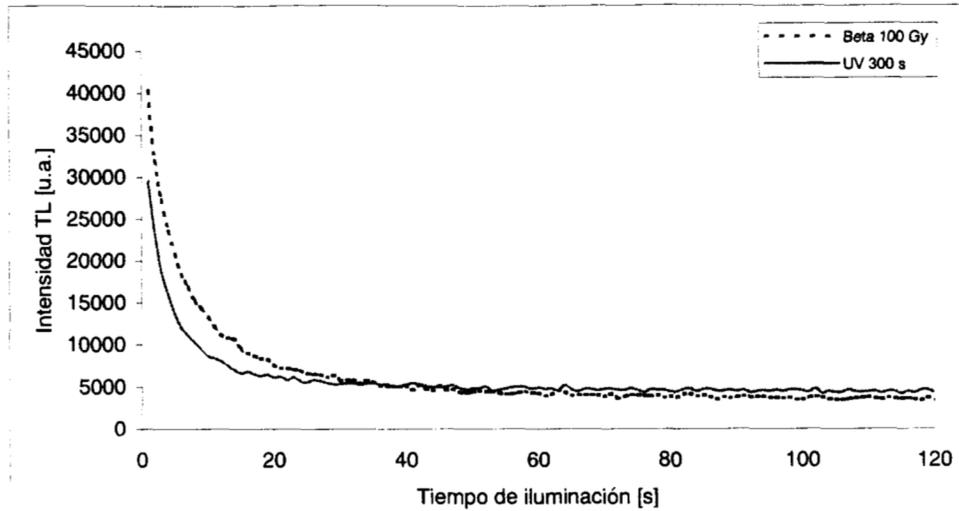


Fig. 4.27 Curvas de decaimiento típico para los materiales de ZrO_2 previamente irradiadas con UV de 260 nm (—); previamente irradiadas con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ (....)

En la figura 4.28 se puede observar el comportamiento del decaimiento típico de la curva LOE en función del tiempo de iluminación; la figura se ajusta aparentemente a tres tipos de rectas con diferentes pendientes que representan las componentes de dicha curva: la primera que se presenta durante los primeros 10 segundos, se puede denominar como la componente de decaimiento rápido, una segunda que se manifiesta hasta los 40 segundos, es la componente intermedia y por último, la componente de decaimiento lento que se presenta a partir de los 60 segundos y es prácticamente constante para tiempos de iluminación superiores a este valor.

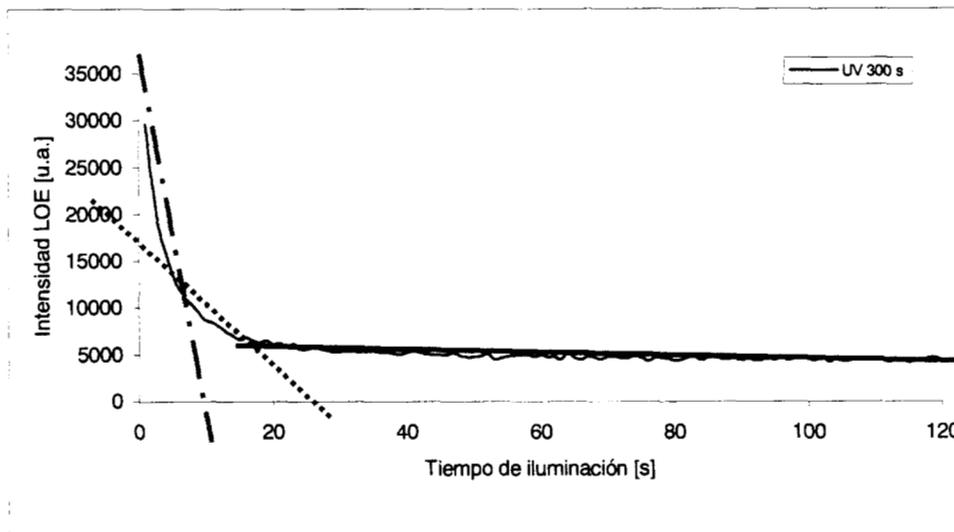


Fig. 4.28 Componentes de la curva de decaimiento de la información obtenida por el método de LOE en función del tiempo de iluminación

Para observar el comportamiento de la curva de decaimiento del ZrO_2 en función de la desocupación de las trampas atrapadas y su posible relación con la profundidad de éstas, las muestras fueron analizadas variando la intensidad de iluminación, resultando el fenómeno conocido como luminiscencia ópticamente estimulada usando la frecuencia modulada linealmente. En la figura 4.29 se puede observar la evolución de las curvas de la LOE del ZrO_2 a medida que se incrementa la intensidad de iluminación, presentándose un pico máximo alrededor de los 40 segundos.

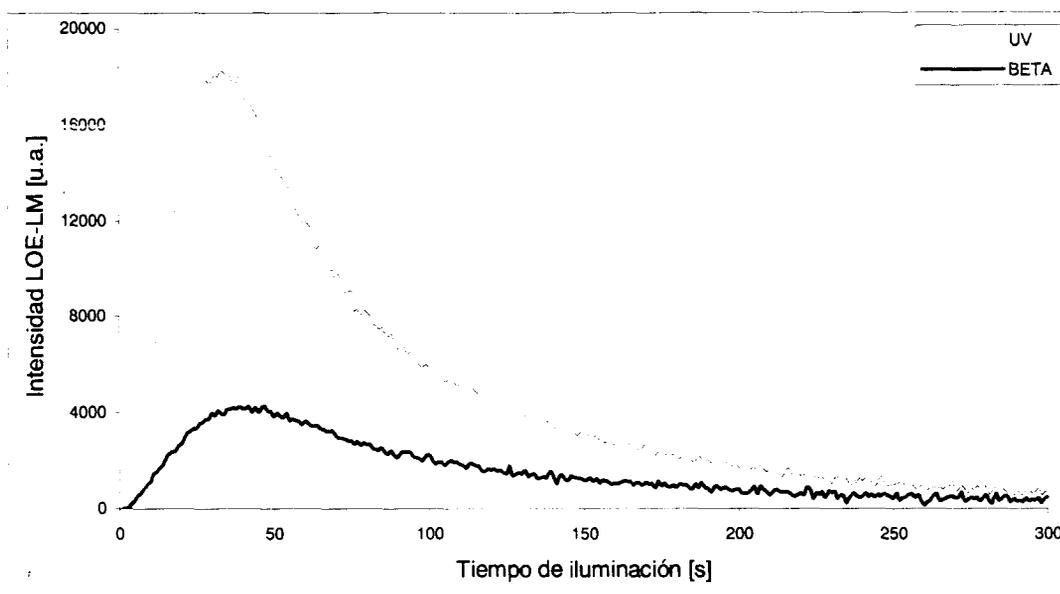


Fig. 4.29 Curva LOE del ZrO_2 obtenida por el método de modulación lineal: (----) usando como fuente de excitación la radiación UV de 260 nm, (—) usando como fuente de excitación las partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$

4.4.1 Respuesta de la LOE en función de la dosis absorbida

Una de las características, quizá la más importante, de los materiales dosimétricos es su respuesta de comportamiento lineal para diferentes dosis de radiación incidente. Para el estudio de esta propiedad las muestras fueron irradiadas a diferentes dosis de radiación.

En la figura 4.30a se presenta el comportamiento de la respuesta LOE del ZrO_2 previamente excitada con radiación UV de 260 nm. En esta figura se puede apreciar un comportamiento lineal en el intervalo de 20 a 10 000 segundos, presentando una saturación en la curva a los 1000 segundos. Mientras que en la figura 29b se observa la linealidad de la respuesta LOE en función de la dosis absorbida de partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$, variando el intervalo de irradiación desde 10 hasta 200 Gy.

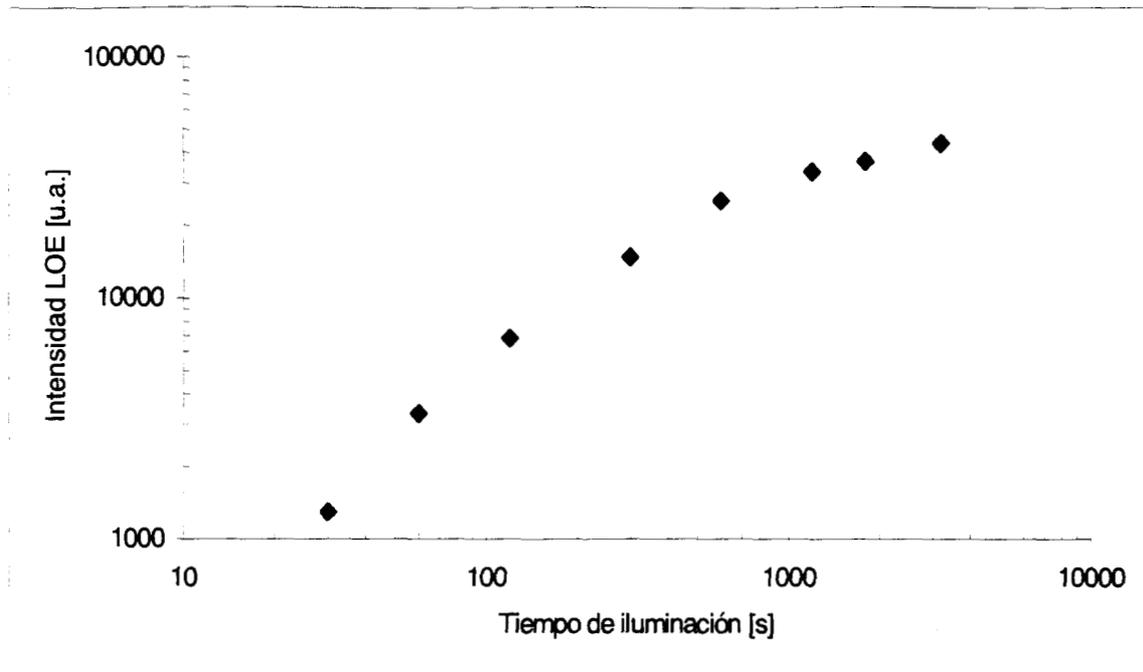


Fig. 4.30a Respuesta LOE de ZrO₂ en función del tiempo de exposición de radiación UV de 260 nm

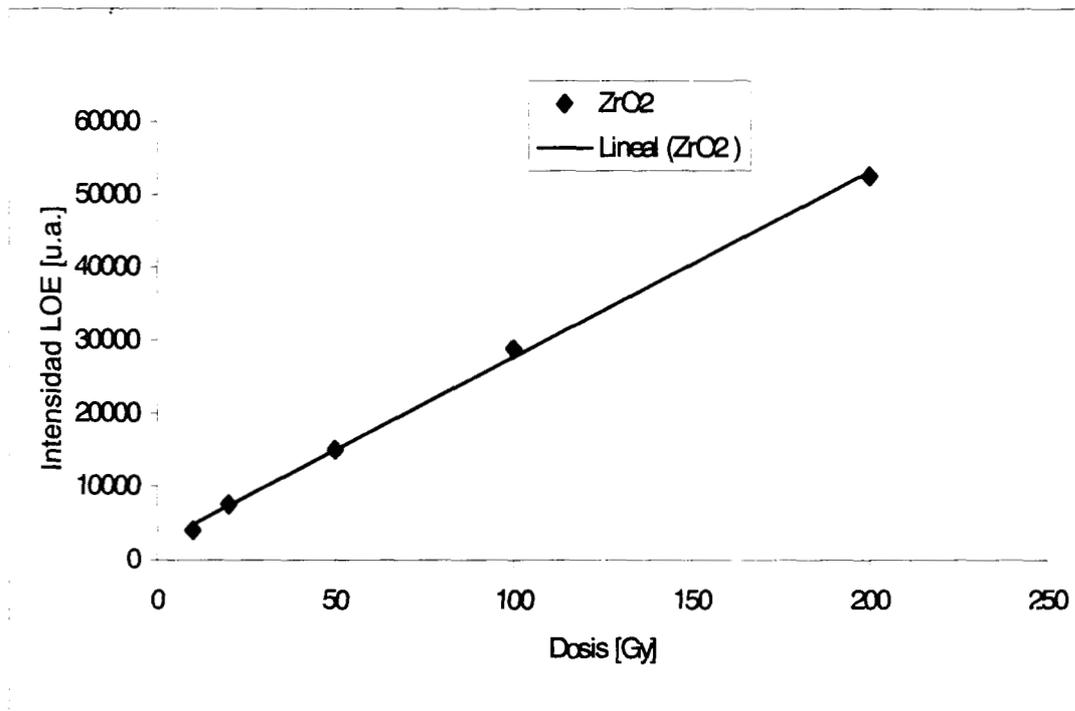


Fig. 4.30b Respuesta LOE de ZrO₂ en función de dosis absorbida de partículas beta de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y

4.5 Tratamiento térmico de sinterizado

El efecto del tratamiento térmico de sinterizado es importante en la respuesta TL de los materiales estudiados; esto conduce a una suposición de que la posición de las trampas puede sufrir alguna alteración dentro de la estructura cristalina del material. Al someter el material al tratamiento de sinterizado, las trampas sufren un reacomodo en la estructura cristalina de la red; esto hace posible la transferencia de energía desde los estados superficiales hasta las trampas profundas, dando como resultado la estabilización de las trampas a medida que se incrementa la temperatura, hasta obtenerse el arreglo adecuado permitiendo mayor liberación de la luminiscencia. Con esto se obtiene la curva TL bien definida.

En la figura 4.31 se presentan los resultados de la respuesta TL de ZrO_2 para diferentes temperaturas de sinterizado obtenidos experimentalmente. En esta figura se ilustra la respuesta TL del material irradiado previamente a 25 Gy de dosis absorbida.

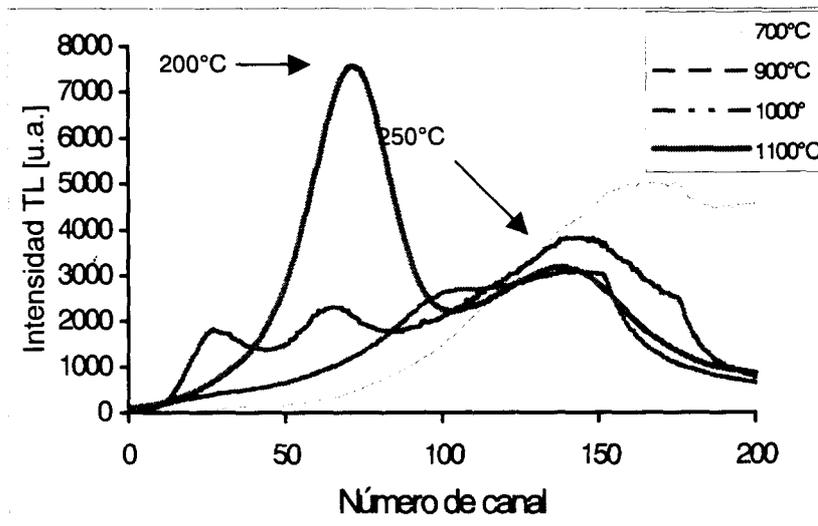


Fig. 4.31 Intensidad de la respuesta TL y forma de la curva TL de ZrO_2+PTFE irradiados con $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis absorbida de 25 Gy sinterizado a diferentes temperaturas

A bajas temperaturas, debido a la estructura amorfa del material la intensidad de la curva de brillo es pobre y no presenta un pico definido. Sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura aparece un pico alrededor de $180^{\circ}C$, de tal manera que al llegar a $1100^{\circ}C$ o superior las curvas termoluminiscentes adquieren mayor definición y por consiguiente mayor estabilización, dando como resultado dos picos dosimétricos localizados en $200^{\circ}C$ y en $250^{\circ}C$ respectivamente.

Después de los tratamientos de sinterizado se pueden observar las curvas de respuesta termoluminiscente remanente posteriores a cada ciclo de uso de los materiales aplicándoles diferentes tratamientos de sinterizado. Este efecto se muestra en la figura 4.32. El tratamiento térmico de sinterizado fue suspendido cuando se obtuvo una respuesta residual casi igual a la del fondo natural.

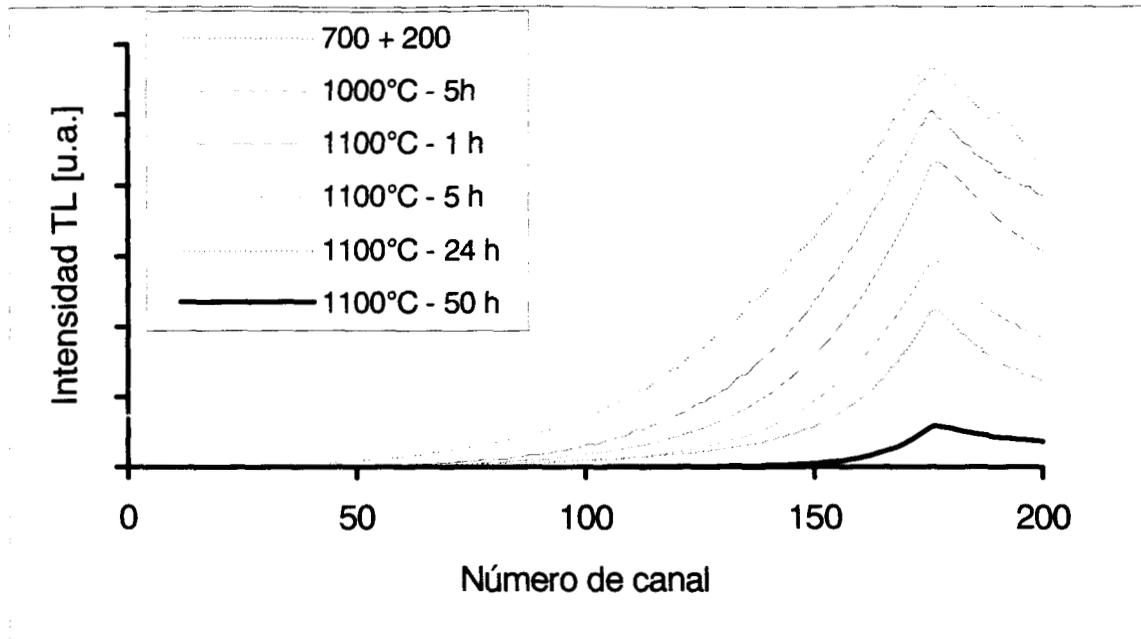


Fig. 4.32 Resposta residual de ZrO_2 después de los tratamientos de sinterizado. El tratamiento fue suspendido al obtener una respuesta residual similar a la de fondo residual obtenida después de cada lectura

En la figura 4.33 se puede apreciar la variación de la intensidad de la respuesta luminiscente TL residual, obtenida como la integral debajo de la curva en el equipo lector TL, previamente tratados térmicamente a diferentes tiempos y temperaturas de sinterizado

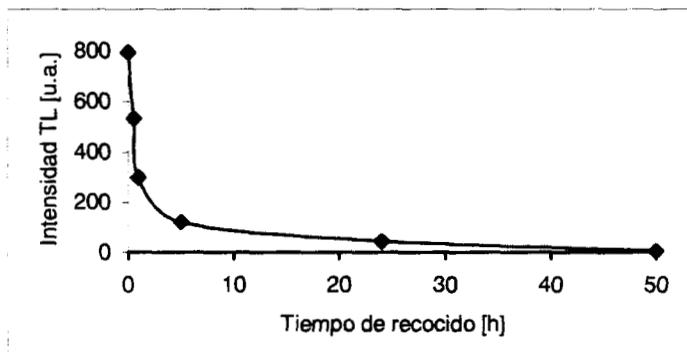
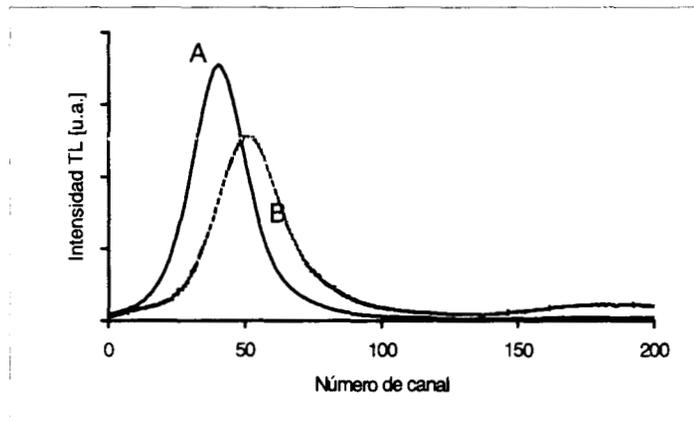


Fig. 4.33 Valor de la respuesta TL residual de la intensidad total después de los correspondientes tratamientos térmicos de sinterizado

Unos de los objetivos de este trabajo es el estudio del efecto de la temperatura sobre las trampas localizadas en diferentes niveles energéticos o estados metaestables del ZrO_2 . Después de los correspondientes tratamientos térmicos de sinterizado se pudo apreciar la curva TL con él o los picos bien definidos dependiendo de la energía de radiación de excitación utilizada.

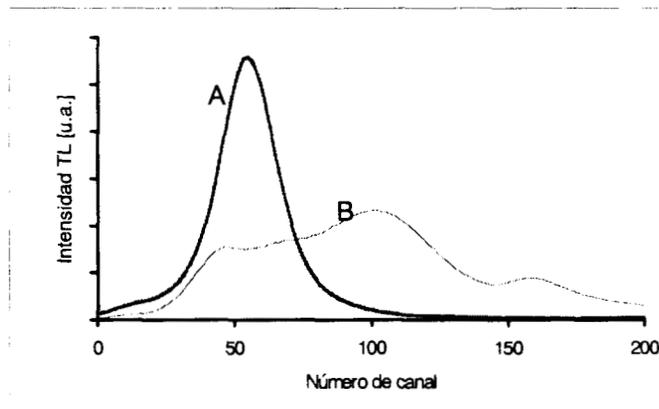
Los resultados de la influencia de la presencia de las trampas profundas en la respuesta TL de los materiales en estudio se presentan en la figura 4.34 en la cual se muestra la curva TL de ZrO_2+PTFE sin ningún tratamiento de precalentamiento al ser irradiada con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$ a una dosis de 25 Gy (curva A). Dicha curva exhibe un pico centrado en $200^\circ C$; (aunque si la dosis es mayor a 25 Gy aparece un segundo pico centrado en $250^\circ C$); Aunque el primero se presenta con mayor intensidad, ambos son estables. La curva B corresponde a la curva TL de ZrO_2 expuesto a radiación UV de 260 nm de longitud.

Fig. 4.34. a) Curva TL de ZrO_2 expuesto a radiación UV de 260 nm sin ningún tratamiento de post-irradiación "A"
 b) Curva TL de ZrO_2 irradiado a una dosis absorbida de 25 Gy con partículas beta de ^{90}Sr sin ningún tratamiento de post-irradiación "B"



La figura 4.35 muestra la curva TL del ZrO_2+PTFE sometido previamente a un tratamiento térmico de post-irradiación de $100^\circ C$ durante 1 min. En esta curva se observa un corrimiento del pico dosimétrico principal de 200 a $280^\circ C$ para las muestras irradiadas con partículas beta de $^{90}Sr/^{90}Y$; mientras que para las que fueron irradiadas con radiación UV de 260 nm, su curva TL después de recibir un tratamiento térmico de post-irradiación se muestra en la figura 4.35b en cual se observa el corrimiento de su posición original del pico dosimétrico de 180 a $220^\circ C$; en esta figura claramente se puede constatar la evidencia de la participación de la remoción de la temperatura o transferencia de electrones debido a que el primer pico cambia de posición y disminuye su intensidad, mientras que el segundo incrementa su intensidad para aquellas muestras irradiadas previamente con partículas beta.

Fig. 4.35. A) Curva TL de ZrO_2 expuesto a radiación UV de 260 nm sometidas previamente a un tratamiento de post-irradiación de $100^\circ C$ durante 1 min
 B) Curva TL de ZrO_2 irradiado a una dosis absorbida de 25 Gy con partículas beta de ^{90}Sr tratadas previamente a $100^\circ C$ durante 1 min.



La figura 4.36 muestra una sobreposición de las curvas, tanto de las muestras que recibieron tratamiento térmico de post-irradiación a 100°C durante 1 min (línea punteada) como de la que no recibió ningún tratamiento (línea continua). Los resultados de la intensidad termoluminiscente del valor numérico del área bajo la curva TL de las muestras fueron similares, así como la posición de los picos dosimétricos es la misma para las tres muestras cambiando únicamente su intensidad

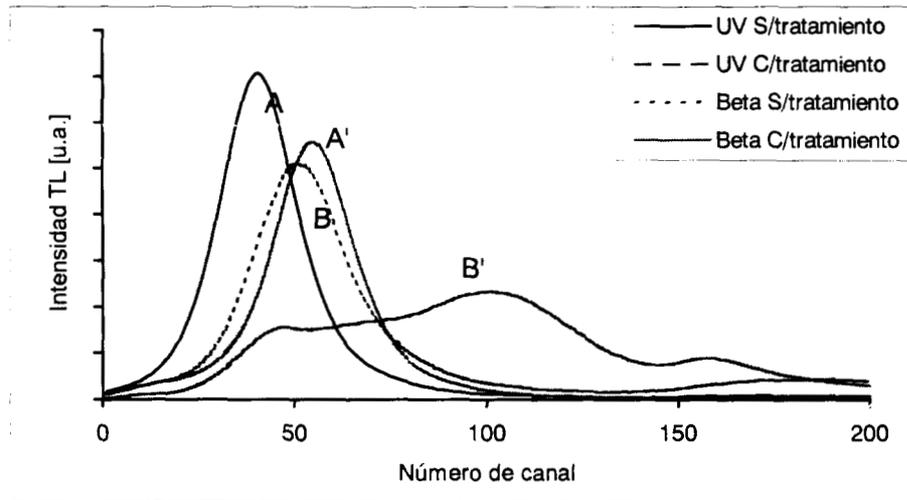


Fig. 4.36. Curvas TL de ZrO_2 sin tratamiento térmico de recocido (muestras irradiadas previamente con UV de 260 nm (A), y muestras irradiadas previamente con partículas beta (B)). Curvas TL de ZrO_2 sometidas previamente a un tratamiento de post-irradiación de 100°C durante 1 min irradiado con partículas beta a una dosis absorbida de 25 Gy (B') y muestras de ZrO_2 expuesto a radiación UV de 260 nm (A')

La explicación a este comportamiento se le puede atribuir a la probabilidad de transición de los electrones entre los niveles energéticos en los que se localizan las trampas dentro de la estructura cristalina del material. Cuando el material es irradiado los electrones que se encuentran en la capa externa del núcleo son transferidos a otro nivel energético adquiriendo la energía suficiente para viajar dentro del material hasta quedarse atrapados en los estados metaestables localizados a diferentes profundidades. Cuando el material es sometido a un tratamiento de 100°C, esta temperatura tiene la capacidad suficiente para arrancar los electrones que se encuentran en las trampas superficiales proporcionándole a los electrones la energía suficiente para viajar en la estructura del material pero sin pasar a la banda de conducción, los que al moverse dentro de los niveles energéticos son atrapados en las trampas profundas hasta ser liberados posteriormente por una energía térmica u óptica obteniendo la emisión luminiscente correspondiente a la emisión de los centros de recombinación activados térmicamente.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Conclusiones

En este trabajo se han estudiado las similitudes entre los métodos de la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) y de la luminiscencia térmicamente estimulada (LTE), fenómenos de estado sólido que nos ayudan a entender el comportamiento de los materiales cuando éstos son excitados por radiaciones ionizantes. Así mismo, la relación que guardan entre las propiedades dosimétricas y la cantidad de radiación recibida por el material en forma de energía almacenada en su estructura para que posteriormente sea liberada por frecuencia óptica o por la acción del calor resultando la emisión de luz óptica o térmicamente estimulada.

También en este trabajo se hizo distinción entre la respuesta en función de la longitud de onda de la luz de estimulación de las muestras previamente irradiadas y no irradiadas y la longitud de onda de excitación. Además se ha considerado la hipótesis de que la suma de la luz total obtenida en el equipo lector se debe principalmente a la cantidad de electrones liberados en las trampas que se encuentran en el estado metaestable.

Se han obtenido materiales en forma de polvo de óxido de zirconio sin dopar y dopados con tierras raras cuyas características luminiscentes muestran que las tierras raras se incorporan en el material huésped como un centro atómico, observándose espectros de emisión que constan de picos característicos asociados con transiciones radiativas entre niveles de energía electrónicos de los iones de las tierras raras con las que fueron dopados.

Durante la realización del trabajo se observó una fuerte dependencia de la intensidad de la luminiscencia emitida por las muestras con la concentración del material dopante usado en la obtención de los materiales dosimétricos, considerándose como concentración óptima aquella que produce la intensidad máxima de la luminiscencia para todas las preparaciones.

Los patrones de difracción de rayos-x indican que las muestras elaboradas en forma de película presentan una estructura amorfa para una temperatura de depósito inferior a 400°C; al aumentar dicha temperatura se aprecia un incremento en la cristalinidad, presentando la evidencia de la fase tetragonal; mientras que las muestras obtenidas en forma de polvo mostraron una estructura tetragonal metaestable para aquellas tratadas térmicamente a 350°C. Las muestras tratadas a 600°C mostraron reflexiones en los patrones de difracción de rayos-X correspondientes a la fase cúbica del circonio, siendo evidente la presencia de fases monocristalinas correspondientes al ZrO_2 para aquellas muestras tratadas térmicamente a 1100°C.

También se observó una fuerte dependencia de los fenómenos de la luminiscencia óptica y térmicamente estimulada con la estructura cristalina y la temperatura de depósito, para las muestras elaboradas en forma de película; mientras que para las muestras elaboradas en forma de pastilla la mayor dependencia se observó en la concentración del material dopante, la temperatura de evaporación de la solución para la obtención del material en forma de polvo y la temperatura de sinterizado. Con esto se deduce que para encontrar la eficiencia máxima de la luminiscencia se tienen que cuidar los tratamientos térmicos de preparación; los tratamientos de sinterizado también deben ser controlados para obtener valores de máxima intensidad en la luminiscencia. Con ello es posible encontrar una explicación de la importancia de los tratamientos térmicos con la estabilidad de las trampas o centros luminiscentes responsables de

la emisión de la luminiscencia. En este trabajo es importante resaltar que la participación de las impurezas incorporadas en la estructura cristalina del ZrO_2 no fue favorable en cuanto al mejoramiento de la intensidad luminiscente de los materiales dosimétricos, esto es, para sus aplicaciones dosimétricas se recomienda usarlo sin dopar o aplicar tratamientos alternos para mejorar su participación.

El intervalo de la respuesta TL en función de la dosis, es amplio para el tipo de radiación de que se trate, así como la posición de los picos dosimétricos ayudan a discriminar el tipo de radiación de que se trata y la cantidad de dosis adquirida por el material. Estas características hacen que los óxidos metálicos estudiados muestren la capacidad para ser considerados como materiales idóneos para la cuantificación de la cantidad de radiación, es decir, como materiales dosimétricos para las distintas aplicaciones.

La manifestación de la estabilidad de las trampas o centros luminiscentes es observada en función de los cambios ambientales, y de los cambios de factores de laboratorio tal como la presencia de radiación electromagnética en la región visible, fenómeno conocido como fototransferencia. En este caso las muestras ZrO_2 presentaron mayor estabilidad de estos centros luminiscentes cuando son tratados térmicamente con una temperatura superior a los $1100^\circ C$, demostrando su efecto únicamente en la variación de la intensidad de la luminiscencia de la curva de brillo; este comportamiento es observado para aquellas muestras de ZrO_2 que no fueron tratadas térmicamente, en las que su respuesta luminiscente tiene fuerte dependencia con la estructura cristalina de los materiales, es decir, la estabilidad de los centros luminiscentes y la temperatura de sinterizado es manifestada por la ausencia de picos en la curva TL para los materiales amorfos y la aparición de éstos en las que si se les aplicó los tratamientos térmicos de sinterizado.

El efecto de la temperatura así como de la estructura cristalina de los materiales en estudio permitieron concluir que el reacomodo y la estabilidad de los centros luminiscentes permiten mejorar la señal luminiscente mientras más estables se encuentren las trampas y también localizados más uniformemente en la estructura.

Para cuantificar la cantidad de luz emitida por las muestras estudiadas se usó el principio de que la intensidad de la luminiscencia es directamente proporcional a la cantidad de electrones liberados en función del tiempo. Bajo esta hipótesis el área total bajo la curva es proporcional a la dosis recibida por el material usando métodos de estimulación por calor o por luz; resultando el segundo un método alternativo para evaluar la cantidad de radiación recibida por un medio sólido y consecuentemente determinar el daño biológico para un tejido. Por otro lado, los picos involucrados permiten discernir la existencia de diferentes niveles energéticos o sitios de atrapamiento en la estructura cristalina de los materiales dosimétricos.

La respuesta de la LTE y de la LOE aunadas a la buena reproducibilidad para varios ciclos de exposición permite que los materiales estudiados sean candidatos a considerarse como memorias de la información almacenada en los materiales en forma de energía.

Las características mencionadas y las características físicas del ZrO_2 hacen que este óxido metálico sea buen candidato para emplearse como material dosimétrico para las radiaciones ionizantes de baja energía; principalmente aquellas empleadas en el área médica en el diagnóstico o los tratamientos de las enfermedades.

Para concluir este trabajo, se proponen metas adicionales:

Una hipótesis obtenida como resultado de la realización de los experimentos en los diferentes laboratorios con los diferentes equipos existentes.

Un estudio de las características del ZrO_2 sin dopar para relacionar los centros emisores

Los mecanismos involucrados en la interface de los diferentes niveles energéticos para la localización de los entes móviles al utilizar diferentes energías de excitación, su interacción entre ellos y la energía almacenada alrededor de éstos.

El uso de la fototransferencia para la existencia de trampas con diferentes profundidades

La aplicación del material como dosímetro en el campo de las radiaciones usando el método de LOE.

CAPITULO VI

REFERENCIAS

Referencias

1. Wiedemann E. And Schmidt G.C. Ueber Luminiscenz, Ann. Phys. Chem. Neue Folge, **54** 604(1895).
2. Azorín J. Luminescence Dosimetry Theory and Applications (Ed. Técnico Científicas, S.A. de C.V., primer edición (1990).
3. Horowitz Y.S. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry (CRC Press, Inc., Boca Raton), (1984).
4. Bulur E., An Alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment. Radiat. Meas. **26** (1996)
5. McKeever S.W.S. Optically Stimulated Luminescence. Nucl. Instrum. Method. **B** 184 29-54 (2001)
6. Botter Jensen L. and Duller G.A.T. A new system for measuring OSL from quartz samples. Radiat. Meas. **20**, 549-553 (1992)
7. Colyott L.E. Akselrod M.S. and McKeever S.W.S. Phototransferred Thermoluminescence in α -Al₂O₃:C: Radiat. Prot. Dosim. **65**, 263-266 (1996)
8. Azorín J. Dosimetría Termoluminiscente. Cuadernos del ININ Serie de Divulgación-Técnico-Científico (1988)
9. Randall J.T. and Wilkins N.F.H. Phosphorescence and Electron Traps. Proc. Roy. Soc. **184 A** 365 (1945).
10. Azorín J., González G., Gutiérrez A. and Salvi R. Preparation and Properties of a Highly Sensitive CaSO₄:Dy Thermoluminescent Dosimeter. Health Phys. **46**(2) 269 (1984)
11. Azorín J., Gutiérrez A., Niewiadomski T and González P. Dosimetric Characteristics of LiF:Mg,Cu,P TL Phosphor Prepared at ININ, México. Radia. Prot. Dosim. **33** (1/4) 283-286 (1990)
12. McKeever S.W.S, Akselrod M.S and Markey B.G. Rad. Prot. Dosim. **65** 267 (1996)
13. McKeever S.W.S., Botter - Jensen L., Agersnap Larsen N. and Duller G.A.T. Radiat. Meas. **27**, 161 (1997)
14. Agersnap Larsen N., Botter-Jensen L. and McKeever S.W.S Rad. Prot. Dosim. **84**, 87 (1999)
15. Agersnap Larsen N., Bulur E., Botter-Jensen L. and McKeever S.W.S Radiat. Meas. (2000)

16. Akselrod M.S., and McKeever S.W.S. Rad. Prot. Dosim. **81**, 176 (1999)
17. McKeever S.W.S., Moscovitch M. and Townsend. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. Nuclear Technology Publishing, Ashford (1996).
18. Markey B.G., McKeever S.W.S, Akserold M.S, Botter -Jensen L., Agersnap-Larsen N. and Colyott L.E. The temperature dependence of stimulated luminescence from α -Al₂O₃:C radiat. Prot. Dosim. **65**, 185-189 (1996).
19. Rivera Montalvo T., Azorin Nieto J., Martínez Sánchez E. y García Hipólito M. Desarrollo de nuevos materiales Termoluminiscentes para Dosimetría Personal y Ambiental de la Luz Ultravioleta. IV Congreso Regional Seguridad Radiológica y Nuclear IRPA (1998) (17-1) CUBA
20. Rivera T. Estudio y Determinación de las Propiedades Termoluminiscentes de un Nuevo Dosímetro de α -Al₂O₃:C. Tesis de Licenciatura en I.Q. Universidad Veracruzana, Xalapa, Ver.
21. Rivera T. Estudio de la termoluminiscencia del α -Al₂O₃:C y del ZrO₂:TR y su aplicación a la dosimetría de la radiación no ionizante. Tesis de Maestría Universidad Autónoma Metropolitana. México D.F.(1997)
22. Azorín J., Rubio J., Gutiérrez A., González P. and Rivera T. Dosimetric Characteristics and Glow Curve Kinetics Analysis of α -Al₂O₃:C Thermoluminescence Detector. J. Thermal Anal. **39** 1107-1116 (1993)
23. AZORÍN J., RIVERA T., MARTÍNEZ E. AND GARCÍA M. Thermoluminescence of Eu-Doped ZrO₂ Thin Films Exposed to Ultraviolet and Visible Light. Radiat. Meas. **29**, 315-317 (1998).
24. AZORÍN J., RIVERA T., FALCONY C., MARTÍNEZ E. AND GARCÍA M. Ultraviolet Thermoluminescent Dosimetry Using Terbium-Doped Zirconium Oxide Thin Films. Radiat. Prot. Dosim. **85**, 317-319 (1999).
25. T. Rivera, J. Azorin, C.Falcony, E, Martinez and M. García. Determination of Thermoluminescence Kinetic Parameters of Terbium-doped Zirconium Oxide. Radiat. Phys. Chem. **61** 421-423 (2001)
26. Azorín, J. Rivera T., Falcony C., García M and Martínez E. Thermoluminescent Properties and Applications of ZrO₂+PTFE to Low Energy X-Ray Exposures. 10th International Congress of The International Radiation Protection Association. Hiroshima Japan (2000)
27. Oberhoter M. and Scharmann A. Applied Thermoluminescence Dosimetric. Adam Hilger Ltd, Bristol publications (1981)
28. Azorin J. Introducción a la Física Nuclear. Ediciones Científicas AZVEG (1997)

29. Aitken M. J. Thermoluminescence dating. Academic Press (1985)
30. Chen R. and McKeever S.W.S. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. World Scientific Publications (1997)
31. Kitis G., Papadopoulos J.G., Charalambous S. and Tuyn J.W.N. The influence of heating rate on the response and trapping parameters of α -Al₂O₃:C Radiat. Prot. Dosim. 55, 183-190 (1994)
32. Levandowsky A.C. and McKeever S.W.S. Generalized description of stimulated processes without quasiequilibrium approximation. Phys. Rev. B43, 8163-8178 (1991).
33. Randall J. T. and Wilkins M. H.F., Proc. Roy. Soc. London 184 390 (1945b).
34. Keatings P.N. Thermally stimulated emission and conductivity peaks in the case of temperature dependent trapping cross sections. Proc. Phys. Soc. London 78, 1408-1415 (1961)
35. Rose A. Rose: Concepts in Photoconductivity and applied Problems. Interscience, New York (1963)
36. Böer K. W. Böer: Survey of semiconductor physics, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
37. Garlick G.F.J and Gibson A.F. Proc. Roy. Soc. London A60 574 (1948)
38. May C. E. and Partridge J. A. J. Chem. Physics. 40, 1401 (1964)
39. Chen R. and Lenny P.L. Pulse and Integral Optically Stimulated Luminescence (OSL) Memorias III Conferencia Internacional. XIII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido. Toluca. Méx. Pags. 1-15 (2000).
40. Mc Keever Luminescence Dosimetry: Recent Developments in Theory and applications. Memorias III Conferencia Internacional. XIII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido. Toluca. Méx. Pags. 23-40 (2000).
41. B. G. Markey, L.E. Colyott and S.W.S. McKeever, Radiat. Meas. 24, 457 (1995).
42. L.E. Colyott, M.S. Akselrod and S.W.S. McKeever, Radiat. Prot. Dosim. 65 263 (1996)
43. Akselrod M. S., Agersnap Larsen N., and McKeever S.W.S. Radiat. Meas. 32, 215 (2000)
44. Poolton N.R. J., Botter-Jensen L. and Johnsen O. Radiat Meas 24, 531 (1995).

45. Pooltom N. R. J., Botter-Jensen L. and Johnsen O. J. *Physc. C: Condens. Matter* **2**, 4751 (1997).
46. Dean P.J. *Prog. Solid State Chem.* **1** (1973)
47. Bourgoin J. and Lannon M. *Point Defects in Semiconductors II* Springer-Verlag. Berlin (1983).
48. *Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 26.* New York. Pergamon Press
49. *Radiation Quantities and Units ICRU Report 33;* Washington, D.C.:ICRU
50. Attix F. H. *Introduction to radiological physics and Radiation Dosimetry* wiley-Interscience Publication (1986)
51. Shapiro J. *Radiation Protection.* Harvard University Press (1990)
52. Cember H. *Introduction to Health Physics.* Pergamon press (1983).
53. Shan-Chou Chang and Ching-Shen Su. Direct Thermoluminescence of sintered ZrO_2 Pellets induced by Ultraviolet Radiation. *Nucl. Trakcs Radiat. Meas.* **20** (3) 511-516 (1992).
54. Hsieh W.C. and Su C.S. UV Induced Thermoluminescence in ZrO_2 Doped by Er_2O_3 . *Journal of Physics D: Applied Physics* **27** 1763-1768 (1994).