

J. E. N. 484

Sp ISSN 0081-3397

**TERMOLUMINISCENCIA EN LiF PURO
Y LiF DOSIMETRICO (TLD-100), IRRADIADOS A TEMPERATURA AMBIENTE**

por

Sagastibelza Chivite, Felix.

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, 1980

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES

E41; D15
THERMOLUMINISCENCE
LITHIUM FLUORIDES
MEDIUM TEMPERATURE
F CENTERS
Z CENTERS
ANNEALING
RECRYSTALIZATION
ACTIVATION ENERGY
KINETICS
X RADIATION
GAMMA RADIATION
GLOW CURVE

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurio del INIS para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. Para más detalles con sultese el informe LAEA-INIS-12 (INIS: Manual de Indización) y LAEA-INIS-13 (INIS: Thesaurio) publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en
Abril de 1. 980

I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION	1
 CAPITULO I	
1. Sistema Experimental	6
1.1 Preparación y tratamiento de las muestras .	6
1.2 Sistemas empleados en las medidas de termo- luminiscencia y de los espectros de emisión	7
1.3 Sistemas empleados en las medidas de absor- ción óptica, decoloración térmica y bajas corrientes	10
1.4 Sistemas de irradiación	12
 CAPITULO II	
1. Resultados Experimentales	14
2. Resultados en LiF (TLD-100)	16
2.1 Espectros de termoluminiscencia	16
2.2 Espectros de emisión	31
2.3 Fosforescencia	34
2.4 Espectros de absorción óptica	48
2.5 Estabilidad térmica de centros de color ...	48
2.6 Regeneración de termoluminiscencia mediante iluminación y deformación plástica	55
3. Resultados en LiF	61
3.1 Espectros de termoluminiscencia	64
3.2 Espectros de emisión	72
3.3 Fosforescencia	77
3.4 Espectros de absorción óptica	87
3.5 Estabilidad térmica de centros de color ...	89
3.6 Regeneración de termoluminiscencia mediante iluminación y deformación plástica	90

4. Resumen de resultados	96
4.1 Resultados en LiF (TLD-100)	96
4.2 Resultados en LiF	100

CAPITULO III

Discusión de resultados	102
CONCLUSIONES	124
APENDICE A	127
BIELIOGRAFIA	133

INTRODUCCION.

El LiF con algunas impurezas y principalmente la variedad TLD-100 fabricada por la firma Harshaw Co., es hoy en día, gracias a sus propiedades termoluminiscentes, uno de los materiales más empleados en la dosimetría personal y radiobiológica [1,2], en la medida de dosis clínicas [3], en la vigilancia radiactiva ambiental [4] y en la dosimetría de las radiaciones en el espacio [5,6]. Los efectos termoluminiscentes producidos por las radiaciones en el LiF han sido investigados de manera extensiva desde hace años por numerosos autores [7-20]. Es, sin lugar a dudas, el material en el que la termoluminiscencia inducida por las radiaciones ha sido más estudiado. Pero se puede decir que es en la década de los setenta cuando se intenta explicar el fenómeno de la termoluminiscencia en el LiF (TLD-100) a partir de un modelo propuesto por Mayhugh y Christy [21,22] en los años 1970 y 1972. Sin embargo, debe señalarse que este modelo todavía no ha podido dar cuenta satisfactoriamente de muchas de las características de la termoluminiscencia de este material.

Entre tanto, el estudio de la termoluminiscencia de otros haluros alcalinos ha continuado de una forma aparentemente paralela, pero con una intensidad mucho menor que la dedicada al material anterior, fundamentalmente por razones de interés tecnológico. Puede decirse que en el estudio de la termoluminiscencia de los haluros alcalinos han surgido dos campos, artificial o fortuitamente separados: termoluminiscencia de LiF (TLD-100) y afines por un lado, y por otro termoluminiscencia de los restantes haluros alcalinos. En el estudio de estos últimos, ha surgido un modelo [23] que ha permitido explicar y correlacionar la termoluminiscencia de los haluros alcalinos con otras propiedades inducidas por la radiación en estos materiales. Como se verá, la diferencia principal de este modelo con otros es que atribuye la termoluminiscencia de haluros alcalinos puros o con impurezas alcalino-térreas, irradiados a temperatura ambiente, a la liberación térmica de átomos de halógeno que han sido atrapados durante la irradiación en posiciones intersticiales de la red. En contraposición con otros modelos anteriores, en los que al igual que en el modelo de Mayhugh-Christy, los entes térmicamente liberados son electrones o huecos.

Los buenos resultados obtenidos con el modelo de intersticiales en muy diversos haluros alcalinos lleva a pensar que la abundante fenomenología del LiF y LiF(TLD-100) podría muy bien ser también explicada por dicho modelo, ya que no existe a priori ninguna razón por la que el LiF no pueda ser encuadrado con los restantes haluros alcalinos, a pesar de que este material presenta habitualmente un comportamiento más complejo que otros haluros alcalinos. El objetivo principal de esta Memoria es estudiar la termoluminiscencia del LiF comercialmente puro y del LiF (TLD-100) con objeto de ver si estos materiales satisfacen también el modelo de intersticiales citado, lo que permitiría disponer de un solo modelo que daría cuenta de la termoluminiscencia de todos los haluros alcalinos irradiados a temperatura ambiente. Por otra parte, la comprensión de los mecanismos básicos de la termoluminiscencia de este material es muy interesante para su correcta utilización como dosímetro y para mejorar en lo posible las características dosimétricas de este material. Al someter un haluro alcalino a las radiaciones (X, γ , partículas cargadas, etc.) se producen varios tipos de defectos en su red cristalina, unos de tipo electrónico, alterando la distribución de la carga eléctrica en el interior del cristal sin mayor desplazamiento de iones o átomos, y otros de tipo iónico con desplazamiento de iones o átomos en la red cristalina [27], [28]. Todos estos defectos producen variaciones en muchas propiedades físicas de los cristales, en particular, cuando se eleva la temperatura del cristal por encima de la temperatura de irradiación, se produce un fenómeno de emisión luminosa que recibe el nombre de termoluminiscencia. Durante el calentamiento, todos los defectos que se han producido en el cristal a consecuencia de las radiaciones se aniquilan y el cristal vuelve a su estado inicial. Es precisamente la aniquilación de algunos de estos defectos inducidos por la radiación, bien entre sí o recombinándose con otros, como por ejemplo electrones, huecos, vacantes e intersticiales, lo que da lugar a la emisión luminosa.

La mayoría de los autores, y de un modo tradicional, han atribuido el fenómeno de la termoluminiscencia a una redistribución de la carga del cristal que ha sido previamente alterada durante la irradiación y que desaparece al calentar la muestra, es decir, los entes móviles res-

ponsables de este fenómeno son electrones o huecos positivos, o bien ambos, que son térmicamente liberados de diferentes trampas. En los modelos de termoluminiscencia intervienen fundamentalmente tres elementos: - el centro de captura o trampa, el ente móvil y el centro luminiscente o centro de recombinación. El ente móvil es retenido en una trampa al ser irradiado el cristal; durante el calentamiento posterior es liberado y se recombina en el centro luminiscente, emitiéndose luz. El problema fundamental es conocer la naturaleza física de cada uno de los elementos - que intervienen en estos modelos. El papel que juegan los centros F en los procesos de termoluminiscencia ha dado lugar a dos teorías opuestas. Una sostiene que los centros F no intervienen de manera relevante en la emisión luminosa, térmicamente estimulada. Así, Mayhugh [21] propone un modelo en el cual un electrón atrapado en algún lugar del cristal es liberado térmicamente y se recombina con un hueco de un centro V_3 , que atribuye a un di-hueco, creándose así un hueco móvil que se recombina en un centro luminiscente con un electrón emitiendo luz. Este electrón alcanza el centro de recombinación desde un centro F mediante un proceso túnel. Otros investigadores siguen este modelo con algunas variaciones, en las que no se toman en cuenta los centros F [11], [12], [22], [30-35]. Otro grupo de autores consideran que los centros F tienen un papel importante en los fenómenos de termoluminiscencia. Sin embargo, dentro de esta teoría no hay igualdad de criterios al especificar el cometido de los centros F en los procesos termoluminiscentes. Unos sostienen que los centros F actúan como trampas para electrones [36 a 42]. Según éstos, los electrones de los centros F son liberados térmicamente pasando a la banda de conducción y desde ella a un centro de recombinación donde existen huecos. Mientras que otros autores consideran que los centros F actúan como centros de recombinación para huecos [43 a 46]. Según éstos, los huecos son liberados térmicamente, pasan a la banda de valencia y desde ella van a recombinarse con los centros F. Como ya se ha dicho, estos modelos no pueden explicar los resultados experimentales obtenidos por Ausín y Alvarez Rivas [23], al estudiar la termoluminiscencia en KCl irradiado a temperatura ambiente. Por lo que éstos, y de acuerdo con sus resultados, llegaron a la conclusión de que los centros F actúan como cen-

tros de recombinación para átomos de halógeno atrapados en la red en posiciones de intersticiales. En alguna etapa del proceso tiene lugar una recombinación electrón-hueco acompañada de emisión luminosa. Investigaciones posteriores han extendido la validez de este modelo a otros haluros alcalinos puros [24] o con impurezas alcalino-térreas [25].

En el presente trabajo, y como puede verse en el Capítulo II de esta Memoria, se han realizado diversos tipos de medidas encaminadas a determinar a qué modelo o teoría corresponde la termoluminiscencia observada tanto en cristales de LiF de pureza comercial como cristales de LiF (TLD-100), debido a la discusión existente sobre el origen de la termoluminiscencia en este interesante material. Para esto se han obtenido los espectros de termoluminiscencia de ambos materiales irradiados a temperatura ambiente con rayos X o γ a distintas dosis, calentando los cristales posteriormente desde temperatura ambiente hasta 470°C. Se han resuelto por distintos métodos los diferentes picos que aparecen en estos espectros que son considerablemente más complejos que los encontrados en otros haluros alcalinos irradiados a temperatura ambiente. Así mismo, se ha investigado la fosforescencia de cada uno de ellos con objeto de conocer el orden de la cinética y los valores de la energía de activación y el factor preexponencial de cada proceso termoluminiscente. En el apéndice A puede verse el tratamiento matemático empleado para obtener estos parámetros. Se ha analizado también el espectro de emisión luminosa en el intervalo de temperatura citado. Se ha estudiado la estabilidad térmica de los centros de color F, Z y M creados por la radiación en estos materiales, en condiciones experimentales análogas a las empleadas en el estudio de la termoluminiscencia. Se ha investigado también la denominada regeneración de picos de termoluminiscencia bien mediante iluminación con luz ultravioleta o por deformación plástica, en muestras que previamente han sido irradiadas y sometidas a un borrado térmico parcial. Asimismo, se han hecho algunas medidas para detectar la posible existencia de corrientes eléctricas térmicamente estimuladas que estuvieran correlacionadas con los procesos termoluminiscentes.

Los resultados más importantes obtenidos en este trabajo pueden es

quematzarse en la forma siguiente. Al igual que en otros haluros alcalinos, se ha encontrado que los picos de termoluminiscencia ocurren a las temperaturas en las que tienen también lugar picos o escalones de aniquilación térmica de centros F y M. En el caso del LiF (TLD-100) se observa que los picos de baja temperatura y en particular el pico del espectro de interés dosimétrico (VI-210°C) ocurre simultáneamente con picos o escalones de aniquilación térmica de los centros Z que en este material se forman directamente al irradiar, mientras que en otros haluros alcalinos es necesario tratar las muestras irradiadas para poder observar la formación de centros Z. Así pues, de acuerdo con el modelo de Ausín y Alvarez Rivas [23] los centros Z, al igual que otros centros de vacante como son los F y M, también contribuyen a los procesos termoluminiscentes. La evolución del espectro con la dosis así como la ausencia de corrientes térmicamente estimuladas permite concluir que análogamente a lo que ocurre en otros haluros alcalinos, los entes móviles correspondientes a los varios procesos termoluminiscente de los materiales estudiados en este trabajo son los intersticiales de fluor producidos durante la irradiación; los centros de vacante actúan como centros de recombinación. El rendimiento luminoso es mayor en el caso de los centros Z que en el de los centros F y M aunque los espectros de emisión son prácticamente los mismos en todos los casos. Estas conclusiones están ampliamente discutidas en el Capítulo III de esta Memoria.

Los resultados de este trabajo demuestran que el mismo modelo de los procesos termoluminiscentes es válido en estos materiales tanto a dosis elevadas como a dosis más bajas, que son las interesantes desde el punto de vista de dosimetría personal. Como puede verse en el Capítulo III, fenómenos tales como la supralinealidad, la sensibilización y la fotoestimulación son simples consecuencias de este modelo. La actualidad e interés de estos puntos se ve claramente por la continua aparición de publicaciones sobre los mismos, como aparece en las referencias presentadas al final de este trabajo.

CAPITULO I

1. Sistema Experimental

En este capítulo se presentan en forma resumida las técnicas y equipos de medida utilizados en el estudio de la termoluminiscencia de LAF (MFD-100) y LAF comercialmente puro. En particular se describe la preparación y tratamiento de las muestras, los sistemas empleados para las medidas de termoluminiscencia, emisión luminosa, absorción óptica, destrucción térmica de centros de color y corrientes térmicamente estimuladas. Así mismo se describen los sistemas empleados para la irradiación de las muestras.

1.1 Preparación y tratamiento de las muestras

Los cristales de LAF fueron suministrados por la firma HARSNAW CHEMICAL CO. Los de la variedad asimétrica denominada TLD-100 se recibieron en el año 1977. Estos cristales contienen impurezas de Mg y Li. Las concentraciones aproximadas de estas impurezas en el cristal son de unas 100 p.p.m. de Mg y de Li. El otro tipo de cristales de LAF, comercialmente puros, se recibieron el año 1974. Las fechas de recepción se indican debido a que se sabe que sobre todo para el material nominalmente puro, la concentración de impurezas ha sufrido alteraciones al variar la firma Harsnaw sus métodos de fabricación de estos monocristales. Por análisis espectroscópico se determinó que su contenido de Ba, Ca, Mg, Sr y Li era menor de 10 p.p.m. Las muestras de ambos materiales se extrajeron de los bloques monocristalinos originales. Las dimensiones de los cristales eran de unos $20 \times 15 \text{ mm}^2$ y espesores comprendidos entre 0.8 y 1.5 mm. Para las medidas de termoluminiscencia y fosforescencia los cristales se cubrieron con máscaras de acero con ventanas de una superficie de 2×2 , 4×4 y $9 \times 9 \text{ mm}^2$, que servían para asegurar un buen contacto térmico entre las muestras y la superficie del horno de calentamiento.

Las muestras, una vez cortadas, se calentaban en vacío hasta unos 460°C. A esta temperatura se mantenían durante unos minutos, dejándolas después enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Este proceso se repetía con cada muestra antes de ser utilizada de nuevo. Únicamente, y cuando se deseaba templar la muestra, ésta se calentaba en aire hasta 600°C y posteriormente se la enfriaba rápidamente depositándola sobre una lámina de acero a temperatura ambiente.

Las muestras empleadas para estudiar el efecto de la deformación plástica sobre la termoluminiscencia, se deformaban a lo largo de su menor dimensión, en un tornillo accionado manualmente. No se controló por tanto la velocidad de deformación. La deformación conseguida se midió con un tornillo micrométrico y se ha dado en porcentajes del espesor inicial de la muestra.

1.2 Sistemas empleados en las medidas de termoluminiscencia y de los espectros de emisión.

El equipo utilizado para las medidas de termoluminiscencia y fosforescencia fué diseñado y construido por Ausín (1972) [74]. En esencia consiste en una cámara de vacío en la que va instalado un horno, cuyo elemento calefactor es un hilo termocoax (Philips) arrollado dentro de una caja cilíndrica de acero inoxidable. En la parte inferior de ésta va una resistencia de platino y, simétricamente, sobre la tapa superior va sujeta mecánicamente la muestra (Fig. 1). La temperatura del horno está gobernada por un programador que actúa sobre un controlador proporcional de potencia. En la tapa superior del horno y justamente debajo de la muestra, hay una ranura en cuyo interior se aloja un termopar de Chromel Alumel que sirve para medir la temperatura de la muestra. La soldadura fría de este termopar se mantiene a 0°C en hielo fundente.

La cámara de vacío en la que va montado el horno lleva, en su parte superior y encima de la muestra, una ventana de cuarzo que permite el paso de la luz emitida por el cristal hasta el fotocátodo de un fotomul

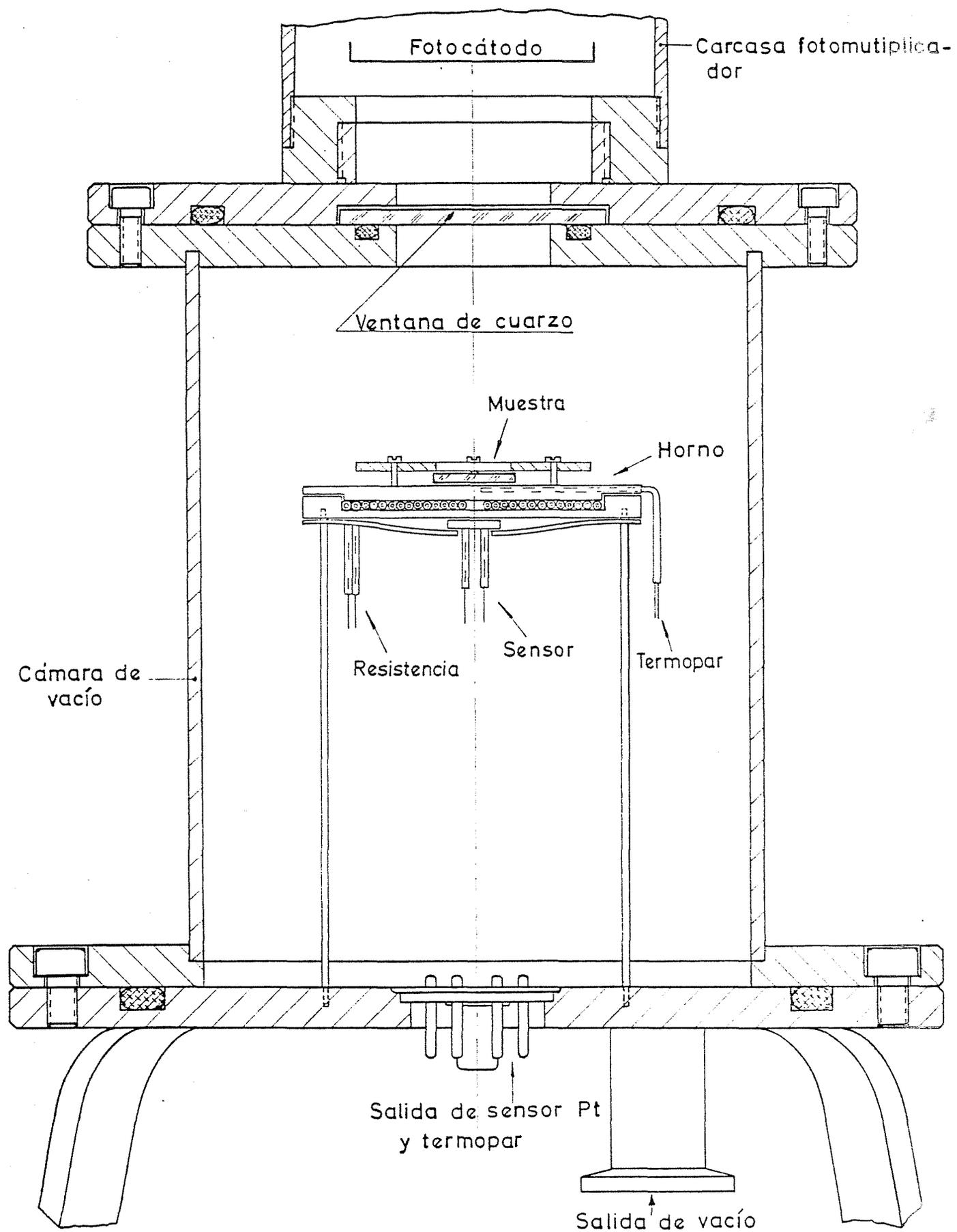


Fig. 1.- Corte transversal del conjunto de la cámara de vacío, horno y fotomultiplicador para medidas de termoluminiscencia (Cortesía de V. Ausín).

tiplicador colocado sobre dicha ventana.

El motivo principal de mantener todo el sistema de calentamiento en vacío era para evitar que los cristales puedan absorber humedad y alguna otra impureza durante el calentamiento. El vacío en el interior de la cámara era de 10^{-3} y 10^{-2} Torr; este vacío se consigue con una rotatoria Leybold y una trampa de nitrógeno líquido.

El fotomultiplicador usado para las medidas de termoluminiscencia y fosforescencia era un Philips 153AVP, cuya respuesta espectral está comprendida entre 320 y 620 nm y tiene un máximo alrededor de 420 nm. Este se alimentó con una fuente de alta tensión Fluke 415B. La tensión utilizada normalmente fué de -1400 V.

En las medidas de termoluminiscencia se registraba simultáneamente la temperatura del cristal y la intensidad de luz emitida por el mismo. Tanto la señal del fotomultiplicador como la f.e.m. del termopar se medían con dos registradores Hewlett-Packard, modelo 680M, con una sensibilidad de 0.01 mV por división.

Las medidas de los espectros de emisión se realizaron con el mismo sistema empleado para las medidas de termoluminiscencia, intercalando un monocromador entre la muestra y el fotomultiplicador. Estas medidas se realizaron a temperatura constante, temperaturas para las que la intensidad luminosa es prácticamente constante durante el tiempo que el monocromador tarda en recorrer el intervalo de longitud de onda estudiado (1 min). Se utilizaron dos monocromadores de la firma Baush and Lomb, modelo Alta Intensidad, con los cuales se cubre un rango de longitudes de onda de 180 a 400 nm y de 350 a 800 nm. Se emplearon fotomultiplicadores tipo EMI 9659 QB para el ultravioleta y Philips XP-1001 para el visible. Estos monocromadores con las rendijas empleadas permiten una resolución de 10 nm en la medida de las bandas de emisión. En los casos en que interesaba seleccionar intervalos más amplios de longitudes de onda, se emplearon filtros de las firmas Corning y Optics Technology Inc.

En todos los casos, se midió la luz de fondo en un proceso de ca-

lentamiento idéntico al empleado para obtener los espectros de termoluminiscencia. La contribución de este fondo se restó de la luz emitida por la muestra.

1.3 Sistemas empleados en las medidas de absorción óptica, decoloración térmica y bajas corrientes.

El espectro de absorción óptica de las muestras, a temperatura ambiente, se ha medido con un espectrofotómetro CARY-17, cuyo rango de longitudes de onda va desde 185 hasta 3000 nm.

Las medidas de decoloración o aniquilación térmica de centros de color se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 350. Con este equipo se ha medido la variación de la banda de absorción cuando la temperatura del cristal se aumenta linealmente y al mismo ritmo que el empleado en las medidas de termoluminiscencia. Para este fin se ha utilizado un horno que va montado en la celda de medida del espectrofotómetro. Este horno está también gobernado por un programador y controlador de temperatura [24]. El sistema de control de la temperatura es análogo al que se emplea para las medidas de termoluminiscencia, con la diferencia de que la señal de error es la diferencia entre la fuerza electromotriz de un termopar solidario al horno y una tensión variable obtenida de una fuente de tensión continua montada en oposición con el termopar. En este caso el elemento calefactor está arrollado sobre un cilindro perforado a lo largo de su eje y la muestra se sujeta sobre una de las bases del cilindro. El haz de luz del espectrofotómetro pasa así a través del cristal como puede verse en la fig. 2. El horno se encuentra en una cámara de vacío que tiene dos ventanas de cuarzo que permiten el paso del haz de medida. La temperatura de la muestra se mide con un termopar de Chromel-Alumel cuya señal se recoge en un equipo registrador Goertz modelo Servogor con una sensibilidad de 0.02 mV por división.

Para la medida de corriente se ha empleado un sistema diseñado y construido por Vignolo (1976) [99]. El soporte de la muestra es uno de -

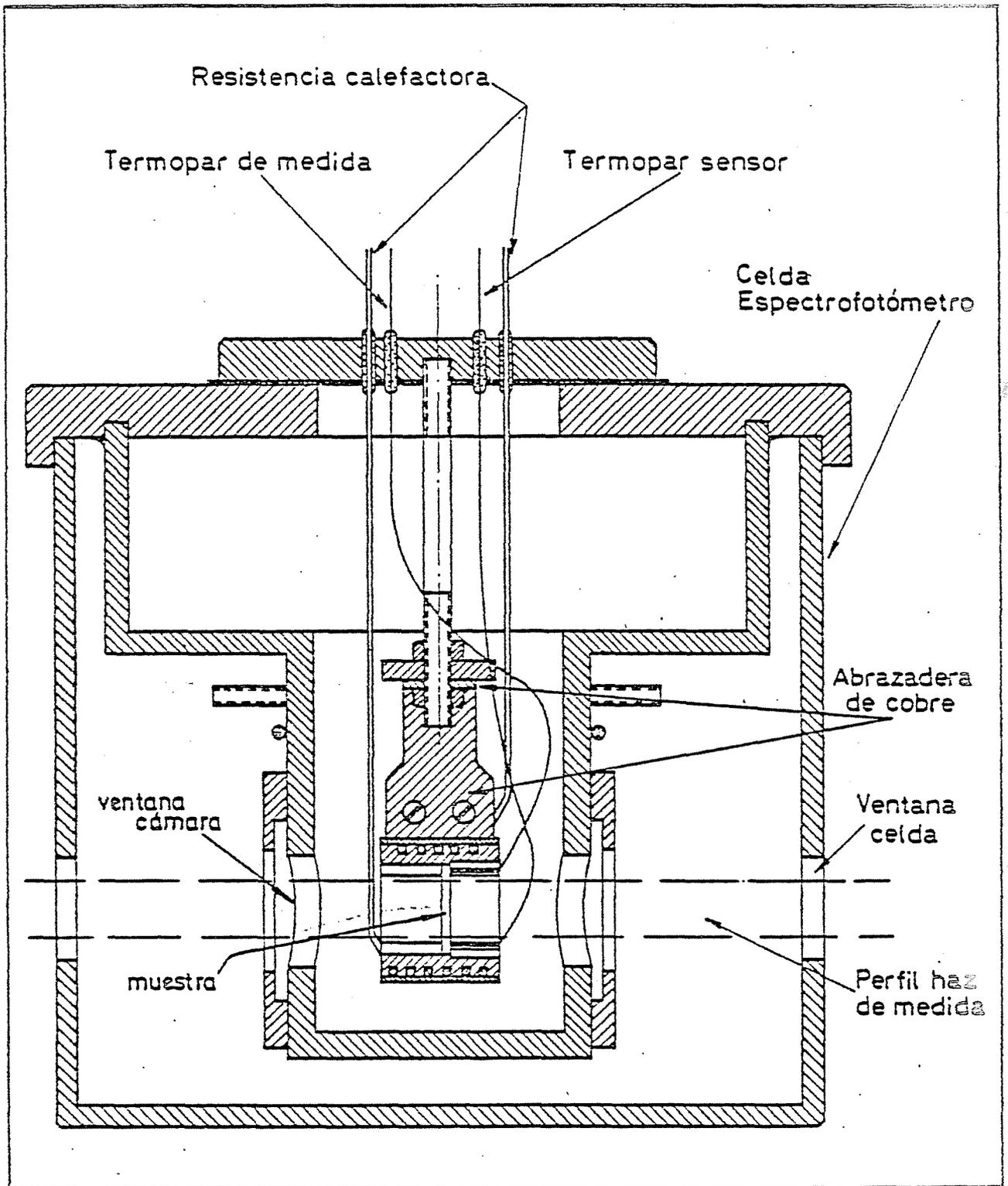


Fig. 2.- Corte transversal del sistema, horno, cámara de vacío y celda del espectrofotómetro. (Cortesía de D.F. Mariani).

los electrodos mientras que el otro es un vástago de acero inoxidable con un muelle en su interior que presiona el cristal contra el soporte. El sistema calefactor es un horno de radiación luminosa de la firma Research Inc. (USA) modelo 4085 y la temperatura se controla de forma análoga a la descrita para los hornos empleados en las medidas de termoluminiscencia y decoloración térmica de centros de color. La corriente eléctrica se mide con un electrómetro Cary 401, con resistencias calibradas de 10^8 , 10^{10} y $10^{12} \Omega$. El sistema permite medir corrientes de hasta 10^{-15} A. La temperatura de la muestra se mide con un termopar Chromel-Alumel. Las señales de salida del electrómetro y del termopar se miden en dos registradores Goertz modelo Servogor, con una sensibilidad de 0.02 mV por división.

1.4 Sistemas de irradiación.

Los cristales se irradiaron a temperatura ambiente tanto con rayos X como con rayos gamma. El aparato generador de rayos X es de la firma Siemens y tiene un tubo modelo AGW-60 con anticátodo de wolframio. Los rayos X se filtraron con una placa de aluminio de 1 mm de espesor. La medida de la tasa de exposición, en la posición de la muestra, se realizó con un equipo Ionex 2500/3 provisto de una cámara de ionización N.E 2532/3, calibrada en la zona de rayos X blandos en el National Physical Laboratory (N.P.L.). Estas medidas fueron realizadas por la Unidad de Metrología de la JEN. La irradiación de las muestras con rayos gamma se hizo con fuentes calibradas de Co^{60} en la Unidad Náyade de la JEN. Para conseguir que las muestras recibieran las dosis necesarias para cada experimento, se utilizó distinto número de fuentes y tiempos de irradiación. Tanto al irradiar con rayos X como con rayos gamma, se tuvo especial cuidado en mantener la geometría en los sistemas de irradiación.

El intervalo de dosis empleado en este trabajo ha sido de 1 a 10^7 Gray. En todo momento se tuvo especial cuidado de que los cristales no absorbieran humedad ni estuvieran expuestos a la luz desde el momento en que comenzaba la irradiación hasta que finalizaban las medidas.

El sistema empleado para iluminar los cristales en las medidas de termoluminiscencia fotoestimulada fué una fuente Bausch and Lomb con una lámpara de deuterio operada a 115 V/C.S A. A la salida del haz se colocaba un monocromador Bausch and Lomb, modelo Alta Intensidad, con una red que permitía cubrir el rango de longitudes de onda de 180 a 400 nm.

CAPITULO II

1. Resultados Experimentales

En este capítulo se presentan los resultados experimentales más significativos obtenidos al irradiar a temperatura ambiente cristales de LiF (TLD-100) y LiF comercialmente puro, con rayos X y γ . De estos resultados se espera obtener la información necesaria para conseguir una mejor comprensión del fenómeno de termoluminiscencia que presentan estos materiales al ser excitados por radiaciones. Para dar mayor coherencia y claridad a la presentación de estos resultados, se ha seguido una sistemática similar para ambos materiales. Se han agrupado en diferentes apartados aquellos resultados que están relacionados de manera más directa con los fenómenos que queremos estudiar. En este sentido, se presentan los resultados obtenidos a partir de las siguientes medidas experimentales:

a - Espectros de termoluminiscencia.

Se han determinado los espectros en función de la dosis de irradiación y se ha observado el efecto que sobre los mismos tienen, la velocidad de calentamiento, la deformación plástica y los tratamientos térmicos de los cristales. Asimismo, se han aislado y resuelto por diferentes técnicas los distintos picos que aparecen en los espectros de termoluminiscencia, calculando a partir de su forma las energías de activación y los factores preexponenciales correspondientes a cada pico.

b - Espectros de emisión luminosa.

Se han obtenido los espectros de emisión luminosa a diferentes temperaturas y dosis de irradiación, con objeto de estudiar la emisión luminosa correspondiente a los picos del espectro de termoluminiscencia.

c - Fosforescencia.

En este apartado se estudia la disminución con el tiempo de la intensidad de luz emitida por el cristal, cuando se mantiene constante la temperatura de éste. Estas medidas se realizan a distintas temperaturas. A partir de estas curvas se obtiene la vida media correspondiente a cada trampa a una temperatura determinada. De la variación de la vida media con la temperatura se pueden determinar la energía de activación y el factor preexponencial de la trampa correspondiente.

d - Espectros de absorción óptica.

Se han medido los espectros de absorción en cristales irradiados a diferentes dosis para determinar la concentración y la naturaleza de los centros de color que se han producido en el cristal por efecto de la irradiación.

e - Estabilidad térmica de centros de color.

Se ha estudiado la estabilidad térmica de los centros de color, con objeto de encontrar la relación que pudiera existir entre dichos centros y los picos que aparecen en el espectro de termoluminiscencia.

f - Regeneración de termoluminiscencia mediante iluminación y deformación plástica.

En este apartado se presentan los espectros de termoluminiscencia obtenidos en cristales que han sido irradiados y después calentados hasta una determinada temperatura (borrado térmico) antes de ser finalmente bien iluminados con luz F o bien deformados plásticamente para obtener, tras estos tratamientos, el espectro de termoluminiscencia.

2. Resultados en LiF (TLD-100).

2.1 Espectros de termoluminiscencia.

En las figuras 3 a 6 se puede observar la evolución de los espectros de termoluminiscencia al aumentar la dosis de irradiación. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 40 y 450°C aparecen un total de quince picos, que aproximadamente se encuentran a las temperaturas siguientes: 52°C (I), 104°C (II), 123°C (III), 152°C (IV), 184°C (V), 215°C (VI), 248°C (VII), 270°C (VIII), 285°C (IX), 320°C (X), 345°C (XI), 365°C (XII), 393°C (XIII), 415°C (XIV) y 450°C (XV) que se han enunciado correlativamente del I al XV. El hecho más significativo que se aprecia en dichos espectros es que al ir aumentando la dosis de irradiación, aumentan de intensidad los picos de alta temperatura y aún aparecen nuevos a temperaturas más altas, mientras que, tras pasar por un máximo, disminuye de intensidad hasta desaparecer los picos que se observaban a las temperaturas más bajas en las muestras irradiadas con dosis menores. Se ha observado también que las temperaturas de los máximos de los picos del espectro no sufren variaciones importantes al ir aumentando la dosis de irradiación, lo que está de acuerdo con que éstos sigan cinéticas de primer orden, como se verá más adelante. Nótese que no todos los picos se pueden observar claramente en todos los espectros. Así, el III (123°C) y el VII (248°C) son, en general, difíciles de apreciar por estar muy solapados con los que están más próximos a ellos; sin embargo, se insinúan como hombros en los espectros de la figura 5. En las figuras 3 y 4 se puede apreciar cómo para dosis del orden de 1 a 10² Gy^(*) es claramente dominante el pico VI (215°C) del espectro; entre 10³ y 10⁴ Gy la intensidad relativa del pico VI va disminuyendo en relación con los que aparecen a temperaturas superiores, llegando incluso a ser mayor la intensi-

(*) El Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) a propuesta del Comité Internacional para las Unidades y Medidas de la Radiación (ICRU) adoptó, en la 15ª Conferencia General de Pesas y Medidas celebrada el año 1975, para la unidad de dosis absorbida J/kg el nombre de Gray (Gy). Así pues, la antigua unidad especial de dosis absorbida, el Rad, se sustituye por el Gray con la equivalencia de 1 J/kg=1 Gy=100 Rad. Por ello, en este trabajo las dosis recibidas por las muestras se expresan en Gray.

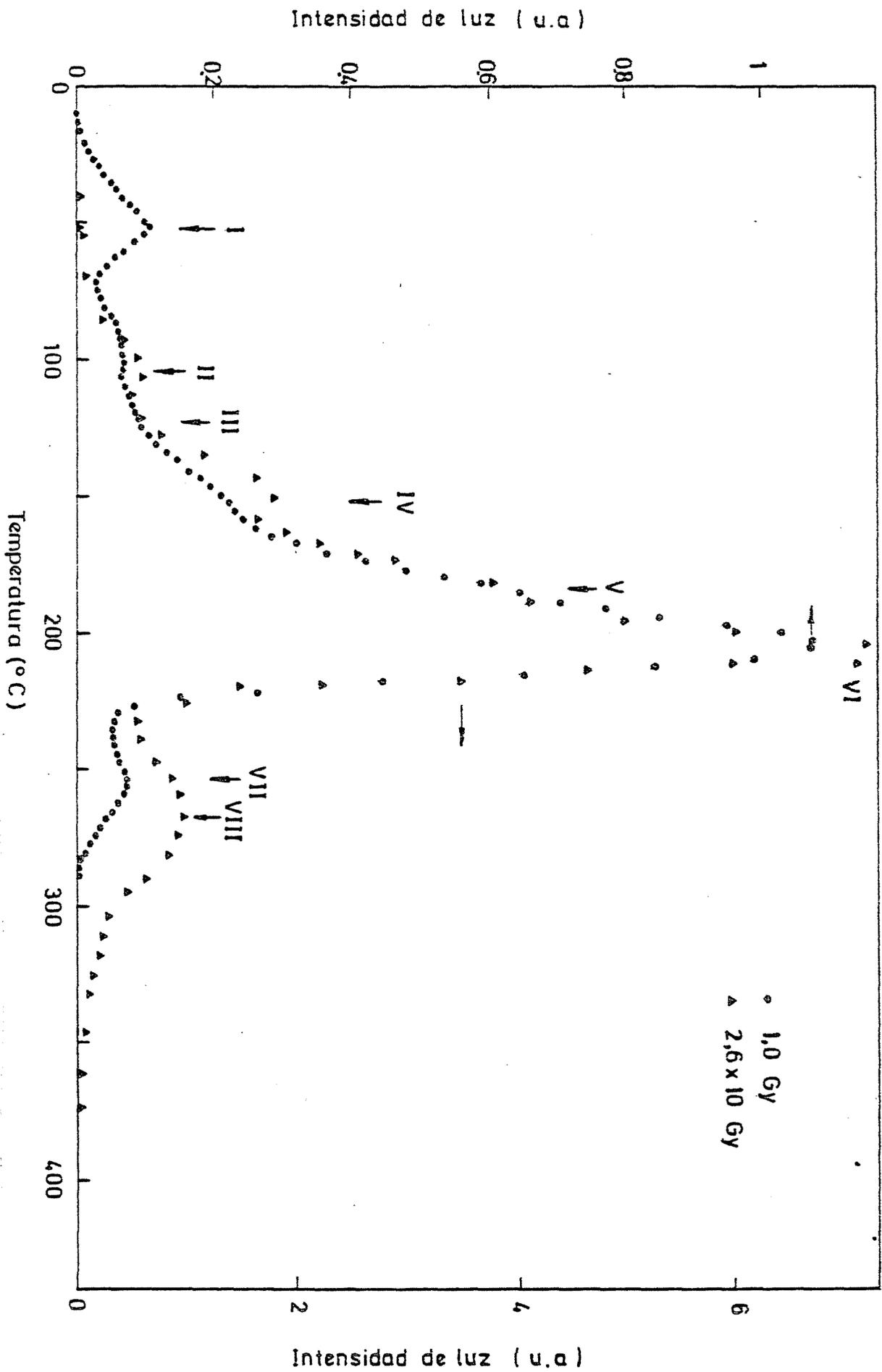


Fig. 3.- Evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis en LTF (PLD-100).

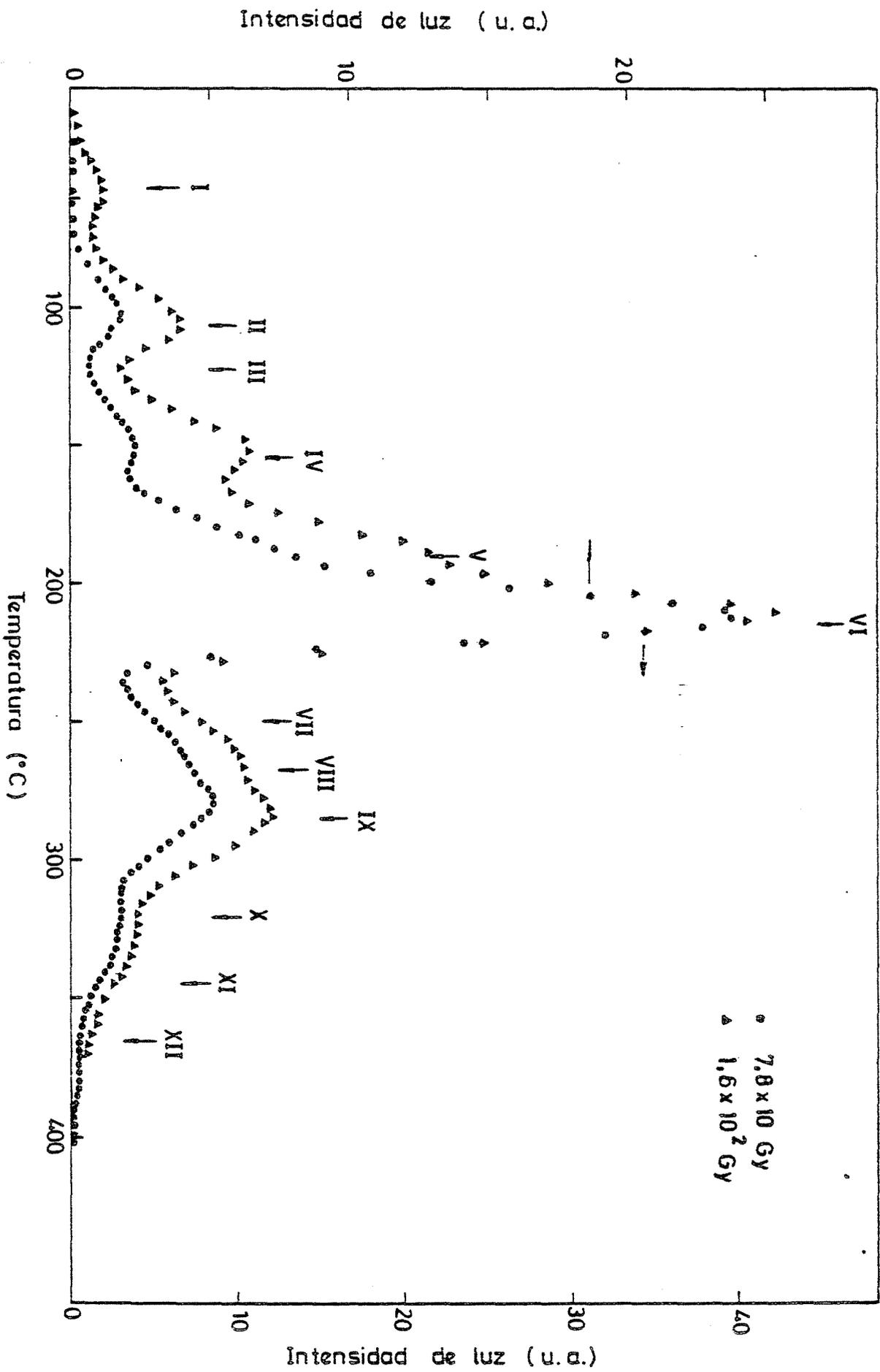


FIG. 4.- Evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis en LiF (TLD-100).

dad de éstos (fig. 5); a partir de 5×10^4 Gy prácticamente desaparecen los picos existentes a temperaturas inferiores a 300°C . Finalmente, para dosis de 10^6 Gy únicamente quedan los que aparecen a mayor temperatura en el espectro de termoluminiscencia, es decir, los picos XIV (415°C) y XV (450°C). Este hecho es muy interesante y debe señalarse, ya que al utilizar el LiF (TLD-100) como dosímetro se encuentra que al representar la intensidad de luz emitida en el máximo de los picos en función de la dosis de irradiación (fig. 59), se observa que hay una aparente linealidad hasta dosis del orden de 10 Gy, mientras que para dosis del orden de 10^2 y 10^3 aparece una zona de supralinealidad, es decir, aumenta la relación entre la intensidad luminosa y la dosis de irradiación. Finalmente se observa que esta relación disminuye para dosis superiores a 10^3 Gy [17], [18], [21], [38], [47 a 59] y [111]. Justamente se observa que estos efectos aparecen cuando se producen los cambios del espectro de termoluminiscencia anteriormente señalados al describir su evolución con la dosis. En la figura 3 correspondiente a los espectros de termoluminiscencia de cristales irradiados a 1 y 2.6×10 Gy el pico VI (215°C), pico empleado en dosimetría, va aumentando su intensidad y es dominante en todo el espectro y no está afectado de manera importante por los picos anteriores ni posteriores a él. Aproximadamente hasta estas dosis aparece la mencionada linealidad. Para cristales irradiados con dosis de 7.8×10 a 1.6×10^2 Gy (fig. 4), el pico VI del espectro sigue aumentando su intensidad, continuando todavía dominante en el espectro, y, además, la intensidad relativa de dicho pico frente a la de los que aparecen a temperaturas inferiores es mucho mayor que la que se observa a dosis menores. Es alrededor de estas dosis donde aparece el fenómeno de la supralinealidad. Además, a estas dosis se observa que empiezan a ser importantes los picos que aparecen a temperaturas superiores al pico VI (215°C). Para dosis del orden de 10^3 a 10^4 Gy (fig. 5) el espectro sufre variaciones importantes. El pico VI disminuye de intensidad y deja de ser dominante en el espectro de termoluminiscencia y los picos dominantes van apareciendo a temperaturas más elevadas al ir aumentando la dosis de irradiación. Es a partir de estas dosis cuando empieza a disminuir la relación de intensidad de luz emitida en el máximo del pico VI en función de la dosis de

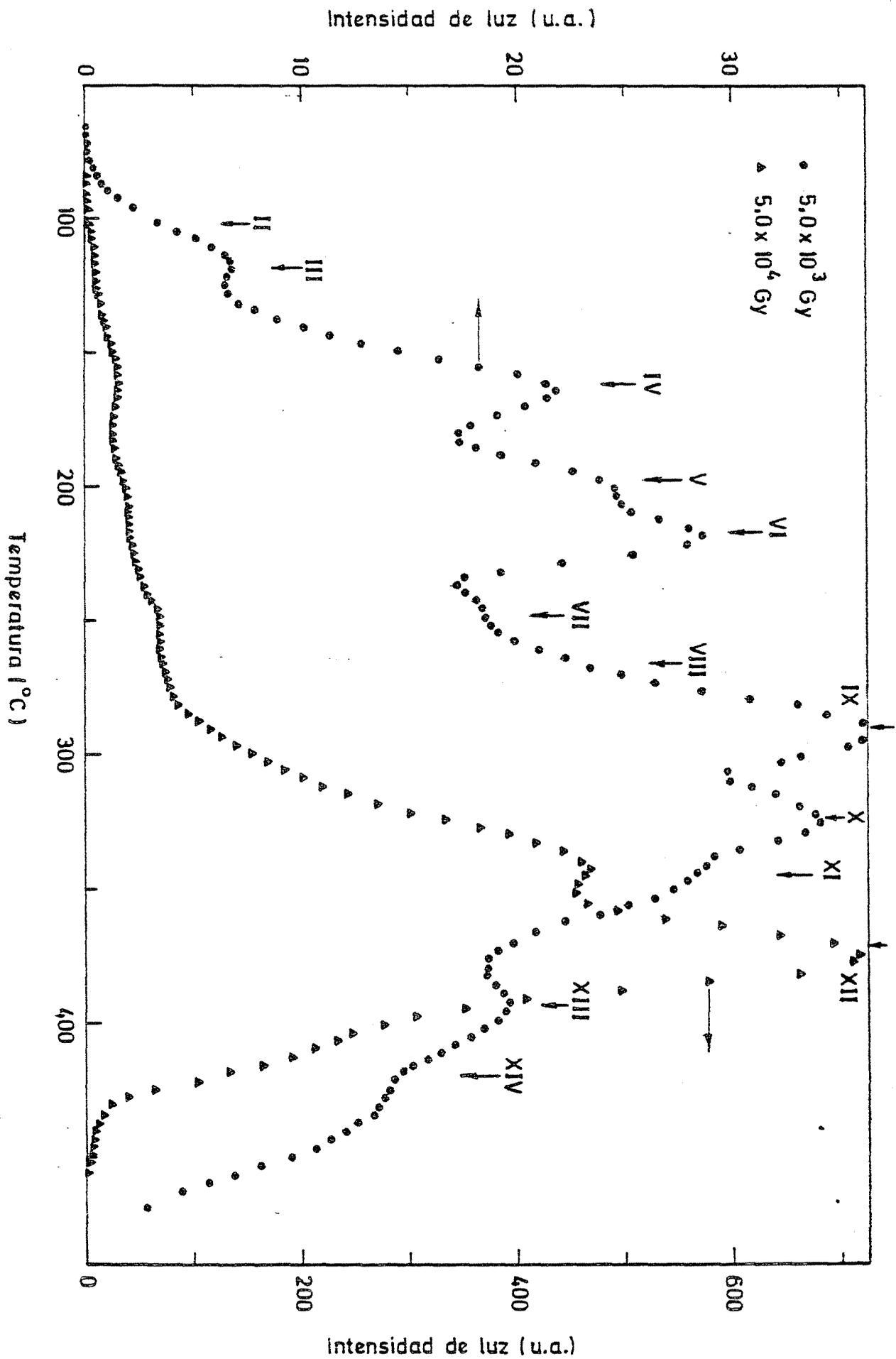


Fig. 5.- Evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis en LiF (TLD-100).

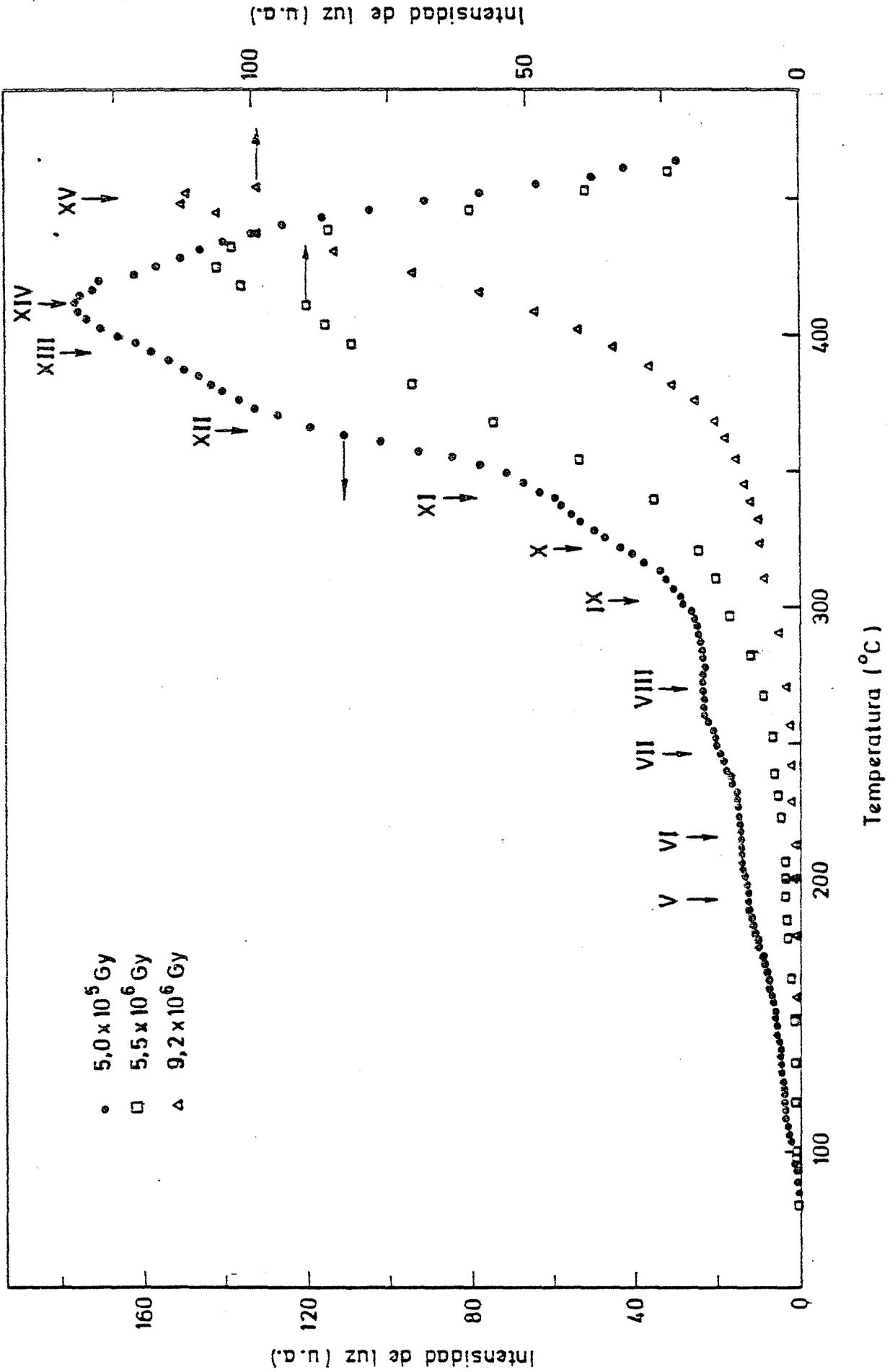


Fig. 6.- Evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis en LiF (TLD-100)

irradiación. Se dedicará especial atención a este fenómeno al analizar y discutir los resultados.

En la figura 7 se representa la variación de los espectros de termoluminiscencia con la velocidad de calentamiento de la muestra. Las muestras utilizadas en estas pruebas fueron irradiadas con dosis de 2×10^3 Gy. Se emplearon velocidades de calentamiento de 16, 10 y $6^\circ\text{C}/\text{min}$. Como era de esperar se observa que la temperatura de los máximos de los picos del espectro de termoluminiscencia sufre un desplazamiento hacia temperaturas más bajas al ir disminuyendo la velocidad de calentamiento. Este desplazamiento no es el mismo para todos los picos, sino que es más acusado en los picos que aparecen a bajas temperaturas que en los que lo hacen a altas temperaturas. Así se puede ver en la fig. 7 que los máximos de temperatura de los picos II y VI medidos a $16^\circ\text{C}/\text{min}$ aparecen a 102 y 212°C respectivamente, mientras que con un calentamiento de $6^\circ\text{C}/\text{min}$. sus máximos aparecen respectivamente a 74 y 184°C . Sin embargo, los picos VIII (268°C) y IX (290°C) no sufren prácticamente variación alguna para el mismo cambio en el ritmo de calentamiento. Por consiguiente, es claro que para los seis primeros picos del espectro de termoluminiscencia, que son los más interesantes para las aplicaciones dosimétricas de este material, es importante conocer la velocidad de calentamiento con la que se han obtenido los espectros de termoluminiscencia, para así poder comparar los espectros obtenidos por diferentes autores. Las intensidades de luz de los primeros picos del espectro aumentan al ir aumentando la velocidad de calentamiento, principalmente la correspondiente al pico VI (212°C), siendo este efecto menos acusado en los picos de alta temperatura. Sin embargo, el objetivo principal de estas medidas era ver si para velocidades de calentamiento menores, algunos de los picos observados como hombros a velocidades más altas se podían obtener con mejor resolución, así como observar si aparecían picos nuevos que estuvieran más solapados con otros en medidas realizadas a velocidades mayores. Así, los picos VIII y IX calentando el cristal a $6^\circ\text{C}/\text{min}$. aparecen claramente diferenciados. La velocidad de calentamiento que se empleó normalmente en todas las medidas de termoluminiscencia y decoloración térmica de centros de color fué de $16^\circ\text{C}/\text{min}$.

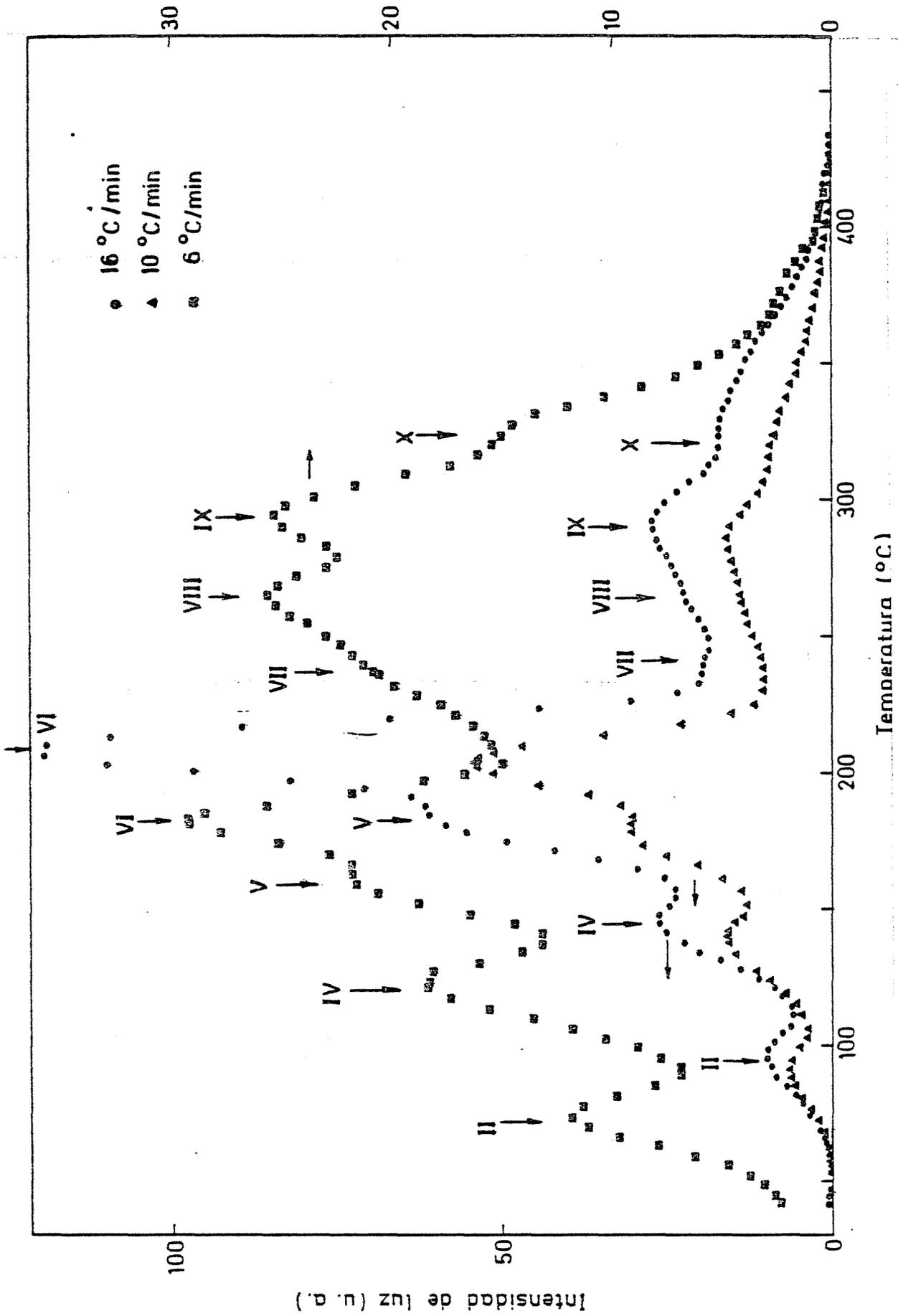


Fig. 7.- Variación del espectro de termoluminiscencia con la velocidad de calentamiento en LiF (TLD-100). Dosis 2×10^3 Gy.

En la figura 8 se comparan los espectros de termoluminiscencia de las muestras irradiadas a 1.3×10^2 Gy, una de las cuales ha sido deformada plásticamente un 5 por ciento a lo largo de su dimensión más corta antes de ser irradiada. En el espectro de termoluminiscencia de la muestra deformada antes de irradiar, aparecen dos efectos claramente diferenciados respecto al espectro de la muestra no deformada; en primer lugar hay un aumento de la intensidad luminosa de los primeros picos, principalmente del pico VI, y en segundo lugar se observa la aparición de picos a mayor temperatura, como los picos X (315°C) y XIV (415°C), que no aparecían en la muestra sin deformar para estas dosis. Estos picos de alta temperatura que se observan en la muestra deformada coinciden con los encontrados en cristales sin deformar pero irradiados a dosis más altas (fig. 5).

En la figura 9 se presenta el espectro de una muestra deformada un 5 por ciento después de haber sido irradiada a 1.4×10^2 Gy, junto con el espectro de una muestra no deformada e irradiada a la misma dosis. En este caso sólo se observa un ligero aumento de los picos de baja temperatura. Este resultado no está de acuerdo con los encontrados por otros autores [59 a 61], [110]. Estos autores observan que la intensidad luminosa de los picos de baja temperatura del espectro de termoluminiscencia disminuye al aumentar la deformación. Sin embargo, este efecto puede depender fuertemente tanto del ritmo de deformación a que se somete el cristal, como al tratamiento térmico previo a la irradiación, ya que estos cristales tienen un elevado contenido de impurezas que interaccionan de forma compleja con las dislocaciones, por ejemplo, disolviendo en la red impurezas que estaban precipitadas fuera de la misma. Es importante, sin embargo, el hecho de que la deformación plástica aumente la cantidad de las trampas que dan lugar a los picos de altas temperaturas. Es evidente que para ciertas condiciones experimentales, se puede conseguir que el número de trampas correspondientes a picos de alta temperatura aumente lo suficiente como para que disminuyan los picos de baja temperatura, lo que estaría de acuerdo con los trabajos de los autores citados anteriormente y los resultados que sobre el particular se han encontrado en este

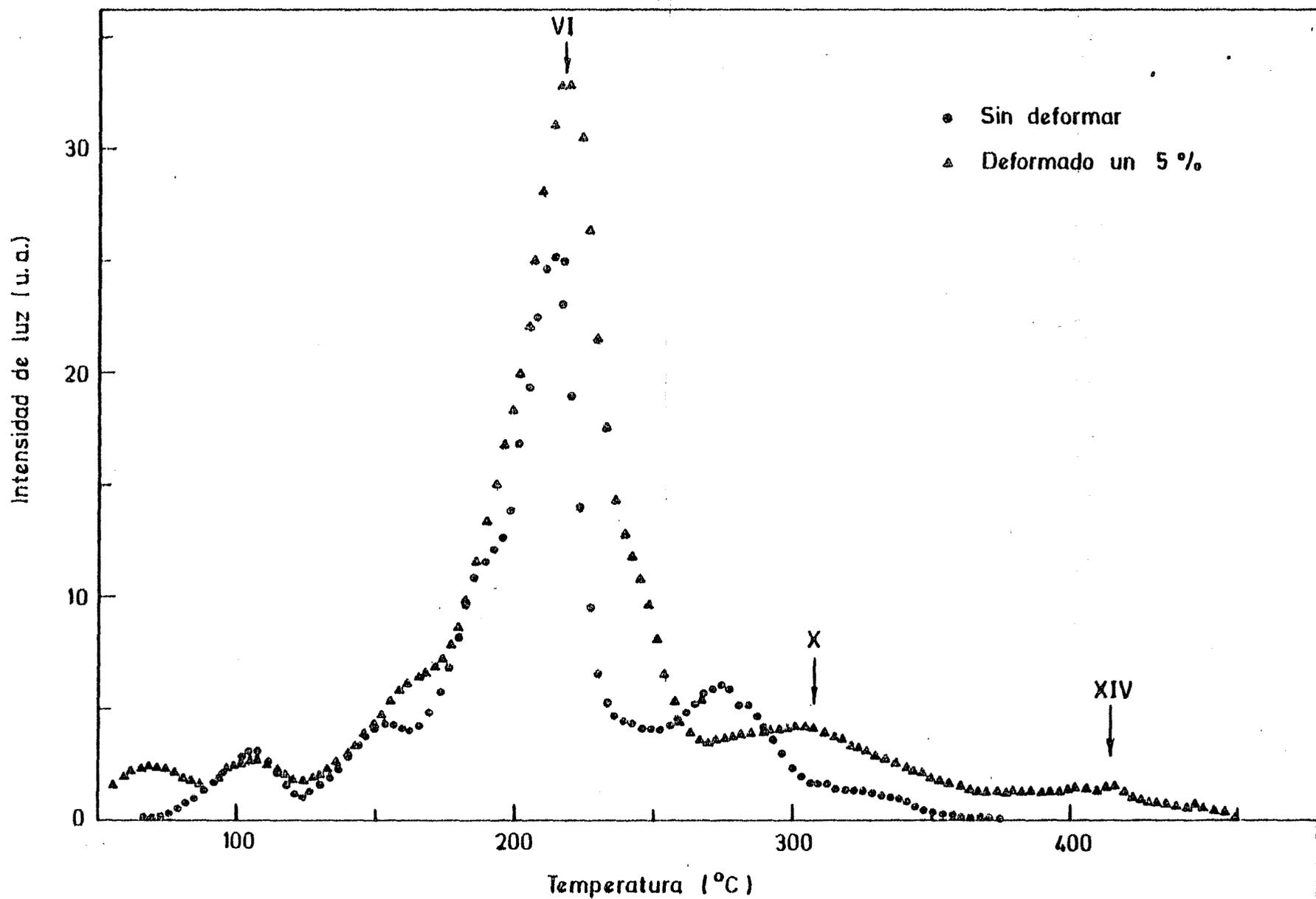


Fig. 8.- Variación del espectro de termoluminiscencia por efecto de la deformación plástica de la muestra antes de irradiar en LiF (TLD-100). Dosis 1.3×10^2 Gy.

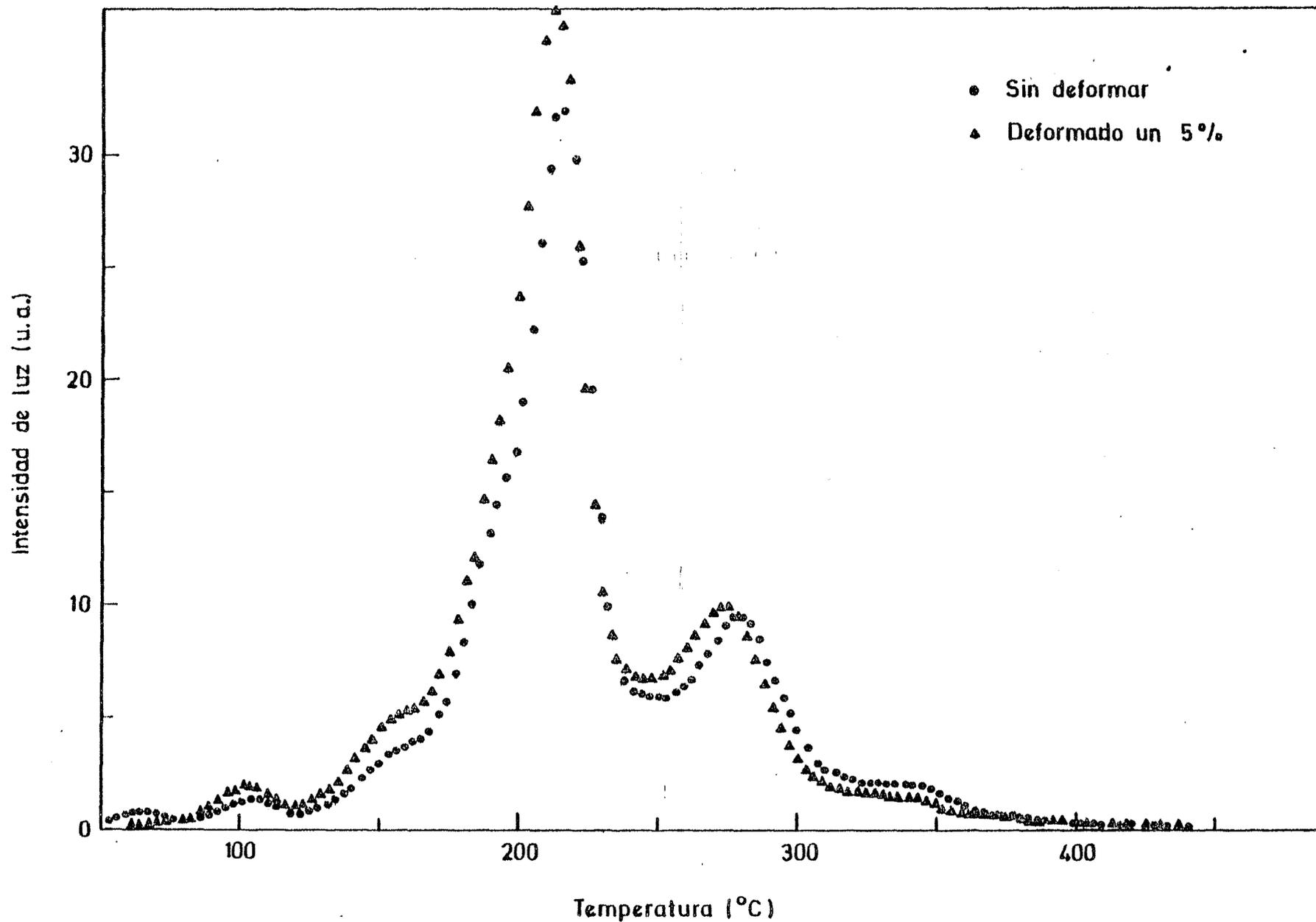


Fig. 9.- Variación del espectro de termoluminiscencia por efecto de la deformación plástica de la muestra después de irradiar en LiF (TLD-100). Dosis 1.4×10^2 Gy.

trabajo con el LiF comercialmente puro, como se verá más adelante.

En la figura 10 se representan los efectos que sobre los espectros de termoluminiscencia producen los tratamientos térmicos de los cristales antes de ser irradiados. Este fenómeno ha sido estudiado por diversos autores [10], [62-71], [73] dada su importancia en la utilización del LiF (TLD-100) como dosímetro. En todos los trabajos citados anteriormente se estudia el efecto que produce el tratamiento térmico del cristal, antes de ser irradiado, sobre los distintos picos del espectro de termoluminiscencia, fundamentalmente sobre los picos utilizados en dosimetría. A este fin, se trata de encontrar el tratamiento térmico más conveniente que hay que darle al cristal para que el pico VI (215°C) del espectro de termoluminiscencia esté lo más aislado posible y que su intensidad sea lo más reproducible posible para dosis iguales. Los cristales utilizados se irradiaron a 1.5×10^2 Gy y se trataron en la forma siguiente. Unos se calentaron hasta 475°C y después se enfriaron lentamente, en vacío, hasta temperatura ambiente; otros se calentaron hasta 600°C y se enfriaron rápidamente (templado) depositándolos al aire libre sobre una lámina de acero. En la figura 10 se observa que respecto a una muestra no tratada térmicamente el efecto de enfriar rápidamente el cristal hace disminuir la intensidad de los picos II (102°C), III (122°C) y IV (154°C), así como la de los últimos picos del espectro, quedando el pico VI (205°C) mucho más aislado, por lo que tiene su máximo a temperaturas ligeramente inferiores. Sin embargo, no se aprecia la aparición de picos nuevos que no se hayan detectado anteriormente en los espectros de termoluminiscencia.

Resumiendo, podemos decir que el templado de los cristales antes de ser irradiados lo único que hace es variar la intensidad luminosa relativa de los picos de termoluminiscencia. Los resultados de estas pruebas indican la fuerte influencia del estado de agregación de las impurezas sobre los picos II a VI del espectro de termoluminiscencia de este material:

En la figura 11 aparecen todos los picos del espectro de termolumi

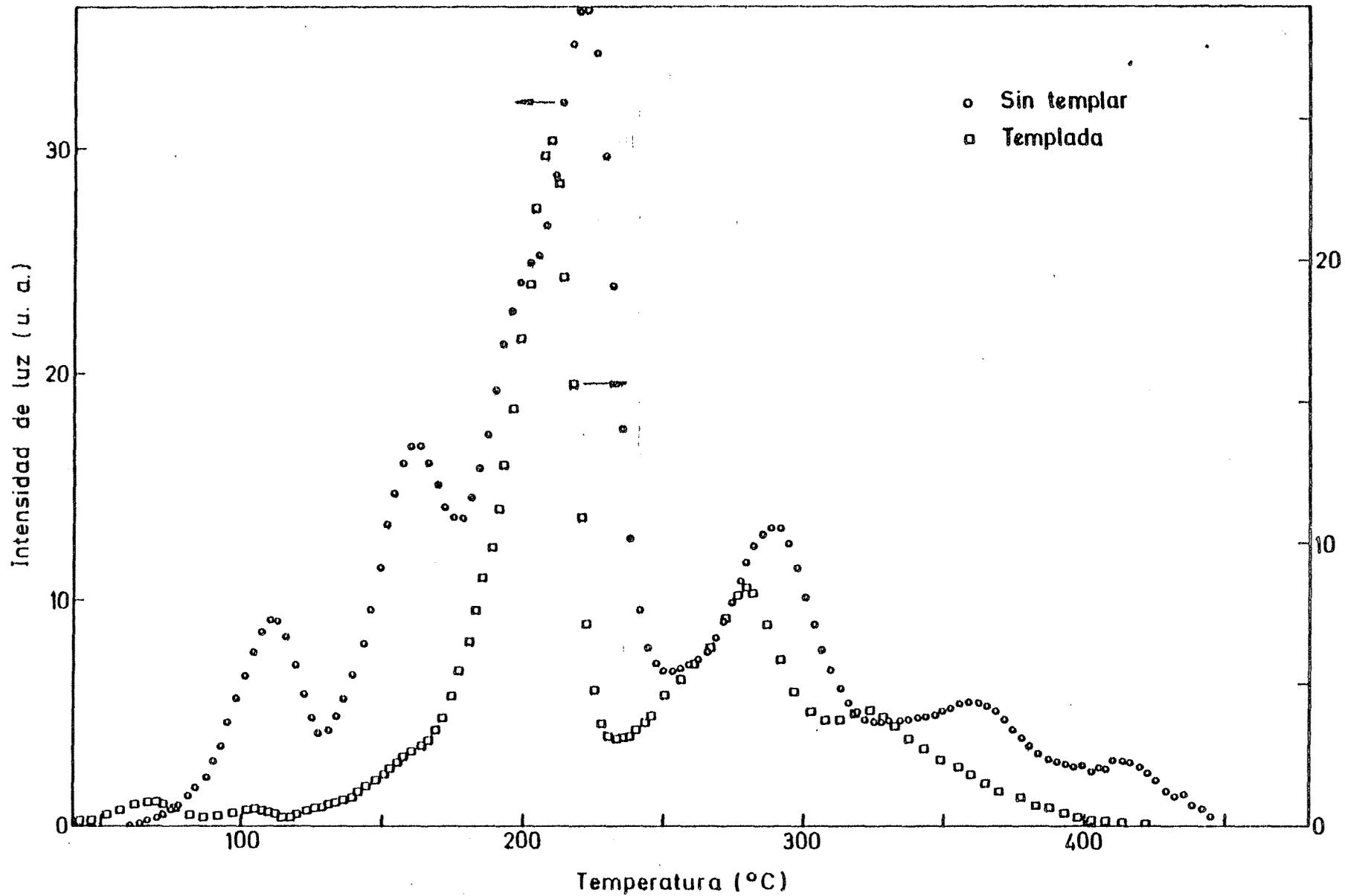


Fig. 10.- Variación del espectro de termoluminiscencia con el tratamiento térmico de la muestra antes de irradiar en LiF (TLD-100). Dosis 1.5×10^2 Gy.

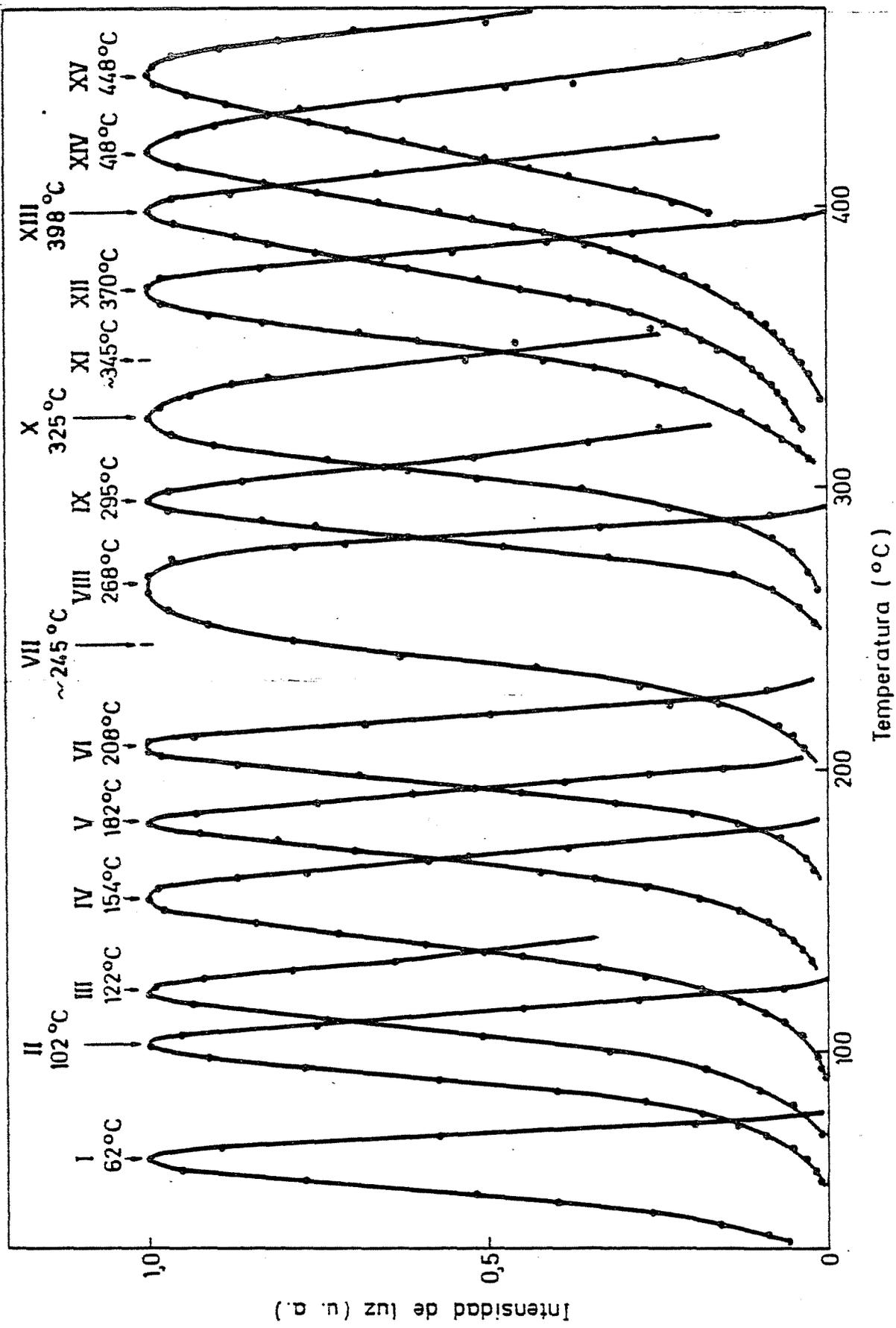


Fig. 11.- Forma normalizada de los picos del espectro de termoluminiscencia en LiF (TLD-100)

niscencia que se han podido resolver. Dada la desusada cantidad de picos que aparecen en el intervalo de temperatura considerado, en comparación con los obtenidos en otros haluros alcalinos, aún con impurezas, no ha sido fácil conseguir la resolución de todos ellos. Los métodos empleados para su resolución se basan en sencillos, pero tediosos, procedimientos, tanto experimentales como analíticos. En cada caso, se elige la dosis más conveniente, para que el pico que se quiere resolver quede lo más aislado posible de sus vecinos. Se utilizó la técnica del borrado térmico parcial y la resolución por diferencias [74]. Para resolver alguno de los picos, ha habido necesidad de emplear conjuntamente todos los métodos citados anteriormente. En total aparecen quince picos, cuyos máximos para el ritmo de calentamiento empleado están a las siguientes temperaturas: I (62°C), II (102°C), III (122°C), IV (154°C), V (182°C), VI (208°C), VII (~ 245°C), VIII (268°C), IX (295°C), X (325°C), XI (~ 345°C), XII (370°C), XIII (398°C), XIV (418°C) y XV (448°C). Nótese que, debido al solapamiento entre picos, algunas de estas temperaturas difieren de las observadas en los espectros de termoluminiscencia. Los picos VII y XI no se han podido resolver, estimándose las temperaturas de sus máximos a través de los espectros de termoluminiscencia, donde éstos aparecen mejor diferenciados. Cada pico se aísla varias veces para tener una estima de la dispersión del máximo; así a las temperaturas de sus máximos se les puede asignar unos límites de error de más o menos cinco grados. Esta repetición es también importante porque al hacerla se obtiene el mismo pico con diferentes intensidades, observándose que la temperatura del máximo no varía sistemáticamente con la intensidad del pico. Esta es otra prueba más para afirmar que los picos de este material obedecen a cinéticas de primer orden, lo que, como ya se ha indicado, se confirma con las medidas de fosforescencia que se presentarán más adelante.

Dado que el interés principal de este material es su utilización como dosímetro, la mayoría de los autores estudian únicamente el espectro de termoluminiscencia producido a bajas dosis de irradiación, de 10^{-2} a 10 Gy, obteniendo por lo tanto únicamente los picos del espectro que aparecen hasta unos 250°C [12], [21], [22], [33 a 35], [43], [63], [10],

[75 a 80]. Además, todos estos autores han ignorado la presencia de uno o dos picos del espectro en el intervalo de temperaturas considerado. Recientemente, Fairchild y otros (1978) [81], han hecho un estudio muy detallado del espectro de termoluminiscencia de este material, utilizando cristales irradiados a 10^3 Gy. Estos autores han podido resolver hasta trece picos, que se corresponden bien con los obtenidos en este trabajo. Únicamente en el intervalo de 40 a 210°C resuelven un pico más que está situado entre los picos VI y VII que aparecen en este estudio.

A partir de la forma de los picos resueltos, se han calculado las energías de activación (E) y factores preexponenciales (s), siguiendo varios de los métodos conocidos y que se encuentren comprendidos por ejemplo en el trabajo de Ausín y Alvarez Rivas [23]. Para los cálculos se han considerado cinéticas de primer orden por las razones indicadas anteriormente y también porque se observó que las curvas de extinción luminosa a temperatura constante indicaban que los picos estudiados eran de primer orden. Los valores encontrados figuran en la tabla I.

2.2 Espectros de emisión.

El espectro de emisión luminosa, intensidad de luz en función de la longitud de onda, proporciona información acerca de la última etapa del proceso de termoluminiscencia, es decir, la recombinación final electrón-hueco con emisión luminosa.

En la figura 12 aparecen los espectros de emisión correspondientes a varias temperaturas de un cristal irradiado a 10^3 Gy. Los espectros de emisión se obtuvieron a distintas temperaturas comprendidas entre 140 y 400°C, con lo cual se obtienen los espectros correspondientes a los distintos picos del espectro de termoluminiscencia. En cada temperatura se hizo un barrido en longitudes de onda entre 200 y 800 nm, midiéndose en cada caso la variación de la intensidad luminosa que llega al fotomultiplicador. Como la respuesta de éste varía con la longitud de onda, los valores medidos se corrigieron de este efecto. Es decir, la intensidad -

TABLA I

Energías y factores preexponenciales calculados a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia y de las medidas de fosforescencia en LiF (TLD-100).

ENERGIAS DE ACTIVACION (eV)

Método	II 102°C	III 122°C	IV 154°C	V 182°C	VI 208°C	VIII 268°C	X 325°C	XII 370°C	XIII 398°C	XIV 418°C
1	1.21	1.19	1.22	1.80	1.88	1.16	1.97	2.28	2.09	2.41
2	1.26	1.23	1.26	1.86	1.94	1.20	2.03	2.36	2.16	2.49
3	1.08	1.05	1.00	1.62	1.67	1.69	1.42	2.38	2.43	1.73
4	1.00	0.96	0.98	1.62	1.66	1.68	1.40	2.37	2.42	1.71
5	1.17	0.87	0.86	1.42	1.45	--	1.34	--	--	1.66
6	1.25	1.12	1.22	1.92	1.99	1.24	1.97	2.45	2.23	2.44
Fosfor.	0.69±0.04	1.08±0.11	0.96±0.03	0.63±0.03	0.87±0.07	0.70±0.05	0.80±0.03	1.06±0.12	1.95±0.10	2.42±0.43
Temper. máximo calcul.	102°C ± 7	122°C ± 13	154°C ± 6	193°C ± 14	228°C ± 20	274°C ± 25	329°C ± 22	365°C ± 43	389°C ± 22	413°C ± 12

FACTORES PREEXPONENCIALES (s⁻¹)

1	10 ¹⁴	10 ¹³	10 ¹²	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ⁷	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ¹⁶
2	10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹³	10 ¹⁹	10 ¹⁹	10 ⁹	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ¹⁶
3	10 ¹³	10 ¹¹	10 ¹⁰	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ¹⁰	10 ¹⁷	10 ¹⁶	10 ¹¹
4	10 ¹²	10 ¹⁰	10 ¹⁰	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ¹⁰	10 ¹⁷	10 ¹⁶	10 ¹⁰
Fosfor.	10 ⁷	10 ¹²	10 ⁹	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁶	10 ¹³	10 ¹⁶

* Los valores de las energías y factores preexponenciales de los picos I, VII, IX, XI y XV no figuran por no haberse podido calcular.

- Kelly, P.J. y Laubitz, M.J. (1967) [116]
- Grossweiner, L.I. (1953) [117]
- Kelly, P.J. y Laubitz, M.J. (1967) [116]
- Lushchik (Cf. Chen, R. (1969) [118])
- Keating, P.N. (1961) [119]
- Halperin, A y Braner, A.A. (1960) [120]

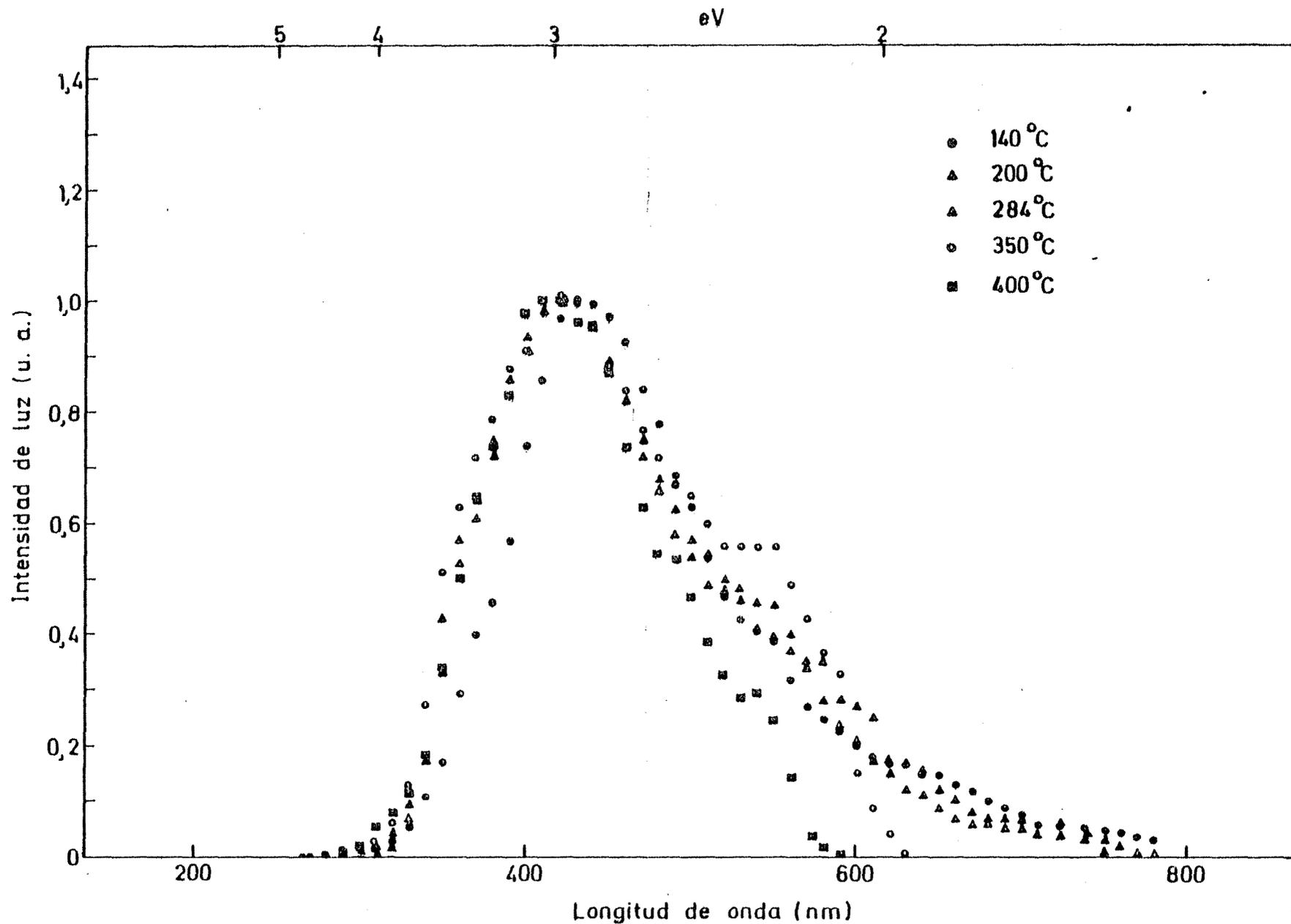


Fig. 12.- Variación con la temperatura del espectro de emisión en LiF (TLD-100). Dosis 10^3 Gy.

luminosa está referida al flujo de fotones. Los espectros obtenidos a diversas temperaturas se normalizaron al máximo de intensidad luminosa, que en todos los casos se encuentra situado entre los 410 y 430 nm. Además de esta banda dominante se observa en el espectro una serie de pequeños hombros debidos a otras bandas de poca intensidad que no pudieron resolverse adecuadamente. Estos aparecen alrededor de los 355, 525 y 625 nm, variando su intensidad en función de la temperatura. Otros todavía de menor intensidad se insinúan alrededor de los 655 y 750 nm. Alrededor de los 800 nm, y para los espectros realizados a cualquier temperatura, desaparece la emisión luminosa. Estas pequeñas bandas están de acuerdo con las indicadas por otros autores [12], [30], [31], [34], [43], [52] y [81 a 85]. Algunos de ellos han observado bandas de emisión de poca intensidad entre 200 y 300 nm, que no se han podido detectar en este trabajo.

De lo expuesto anteriormente se puede decir que prácticamente todos los picos del espectro de termoluminiscencia emiten luz a las mismas longitudes de onda, siendo distintas sus intensidades luminosas. La intensidad del máximo alrededor de los 420 nm va aumentando con la temperatura hasta unos 210°C, disminuyendo después al ir aumentando la temperatura.

2.3 Fosforescencia.

Cuando el cristal, después de irradiado, se calienta hasta una temperatura que se mantiene constante, se observa que la intensidad luminosa disminuye con el tiempo. Dicho efecto se suele denominar fosforescencia. Este hecho se debe, por supuesto, a que las trampas que operan a esta temperatura liberan entes móviles atrapados previamente. En la curva de extinción luminosa habrá, en principio, tantas componentes como tipos de trampas estén liberando entes móviles a la temperatura a la que se obtiene la curva de fosforescencia. Uno de los principales problemas es establecer claramente la correspondencia de cada componente con alguno de los picos de termoluminiscencia. Los cristales se irradiaron con dosis -

comprendidas entre 1 y 5×10^3 Gy. El utilizar cristales irradiados a tan distintas dosis para obtener los componentes correspondientes a cada pico del espectro de termoluminiscencia, permite asegurar una buena descomposición en exponenciales correspondientes a cada componente, es decir, a cada pico de termoluminiscencia que actúa a la temperatura en que se realiza la medida de fosforescencia. Así, en las rectas de ajuste de cada componente concurren puntos que se deben a la contribución de una sola exponencial y otros que se han obtenido por la descomposición de las curvas de fosforescencia en varias exponenciales. Este método ha permitido obtener cada componente en un intervalo de temperatura mucho mayor que el empleado por otros autores, con el consiguiente aumento de precisión en el cálculo de los parámetros E y s que definen cada componente.

Las curvas de fosforescencia se descomponen en componentes exponenciales, tal como se explica en el Apéndice A, figuras 1A y 2A. En este análisis se ha comprobado si cada componente se ajusta bien a un proceso exponencial (cinética de primer orden) o a uno hiperbólico (cinética de segundo orden). En nuestro caso todos los procesos de extinción que se han podido determinar corresponden a cinéticas de primer orden.

En las figuras 13 a 22 aparecen todas las componentes que se han encontrado en el estudio de las curvas de fosforescencia. En estas gráficas se representa el logaritmo del inverso de la vida media, $1/\tau$, en función del inverso de la temperatura absoluta. Como puede observarse en todos los casos, la variación del $\log. 1/\tau$ con $1/T$ se ajusta bastante bien a una recta. De la pendiente de esta recta se obtiene el valor de la energía de activación (E) y de la ordenada en el origen se obtiene el valor del factor preexponencial (s). El ajuste de la recta a los puntos experimentales se ha hecho por el método de mínimos cuadrados en un ordenador PDP-11. En la tabla I se indican los valores de E y s obtenidos de estas medidas. Los errores calculados para las energías de activación corresponden al error cuadrático medio de la pendiente de la recta de ajuste. En este trabajo no interesaba tanto obtener mayor exactitud en los valores de los parámetros que intervienen en el proceso como demostrar que cada componente corresponde a un determinado pico del espectro de

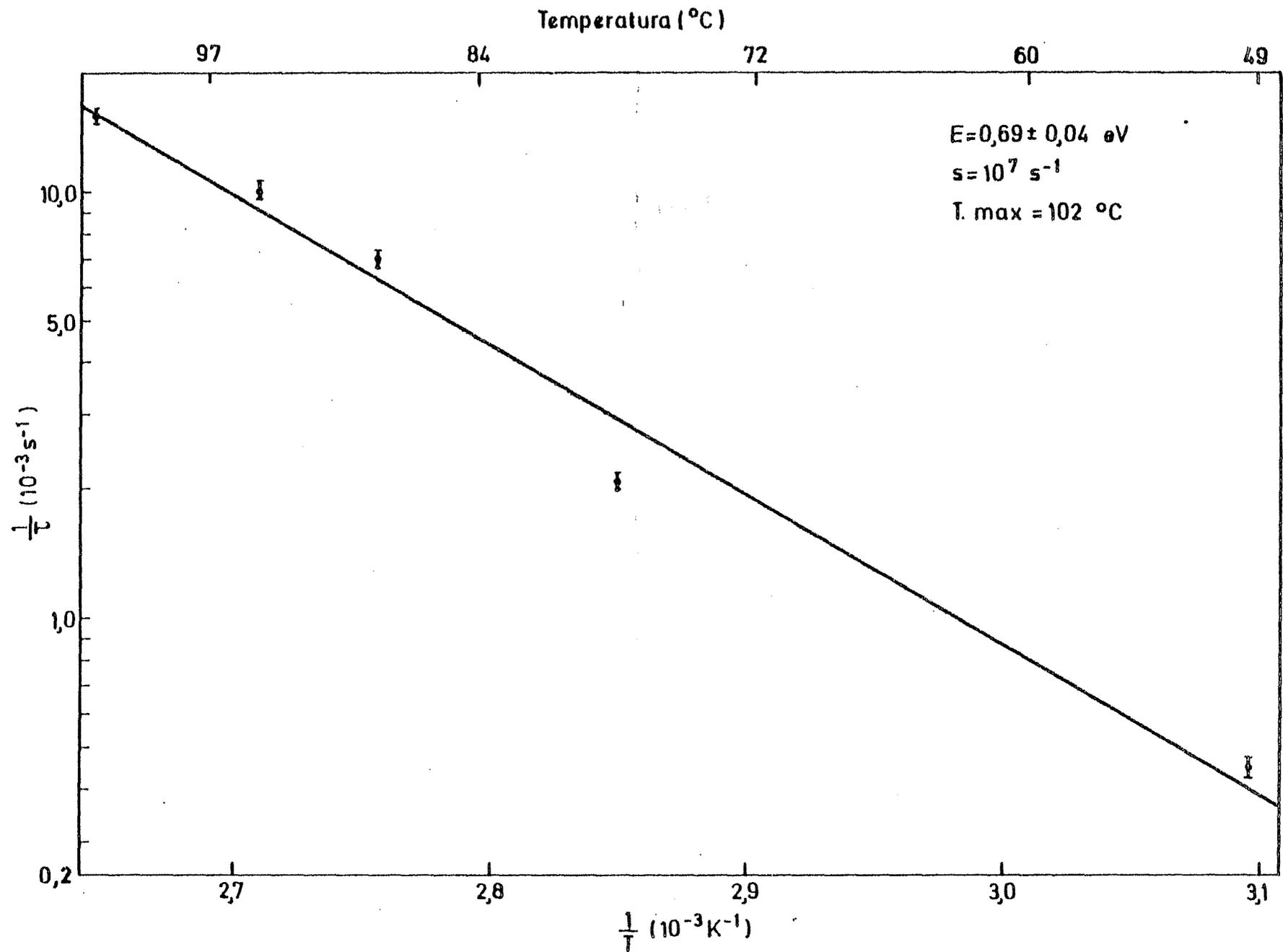


Fig. 13.- Variación con la temperatura de la vida media del pico II de termoluminiscencia del LiF (TLD-100).

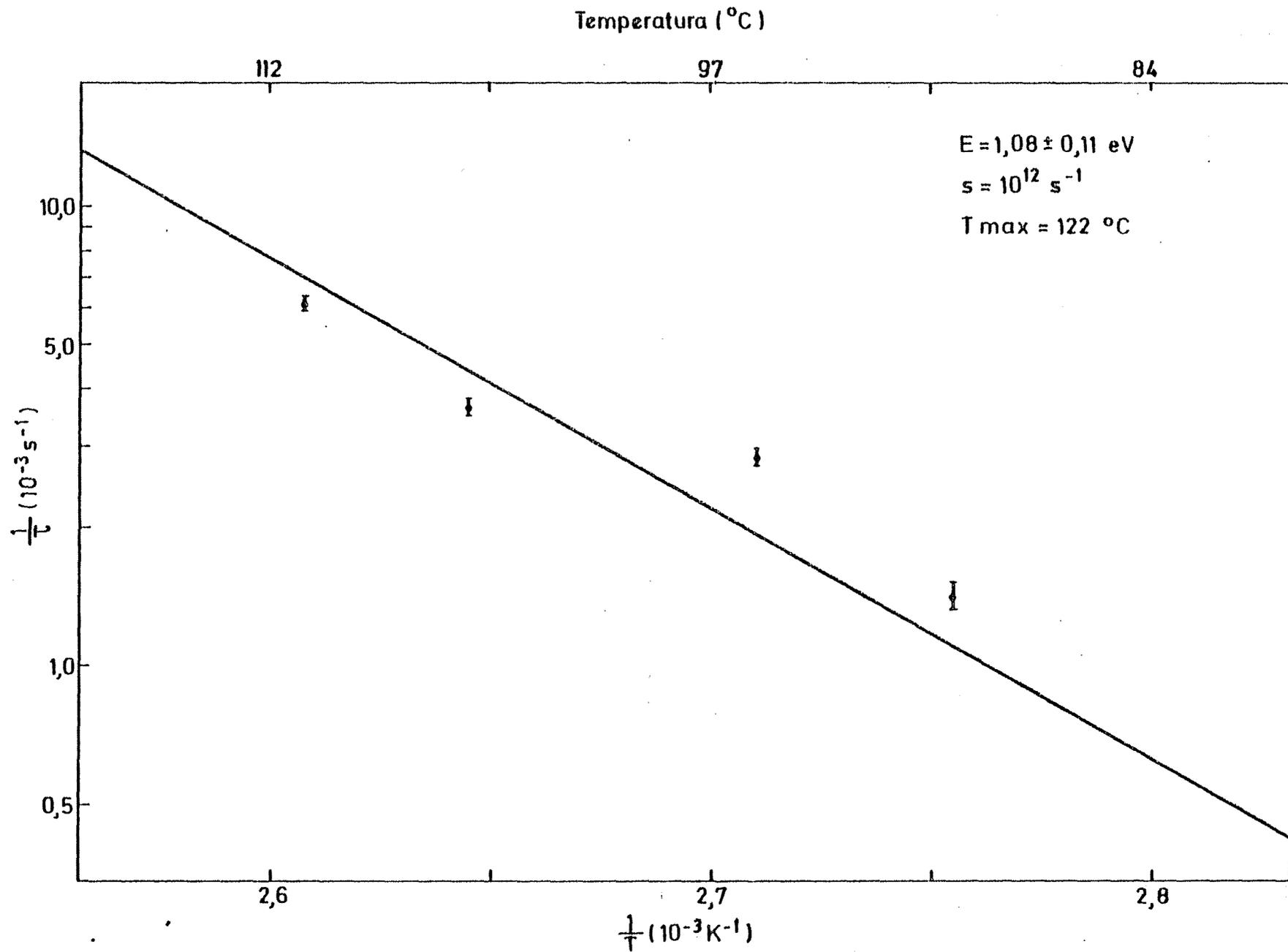


Fig. 14.- Variación con la temperatura de la vida media del pico III de termoluminiscencia del LiF (TLD-100).

Temperatura (°C)

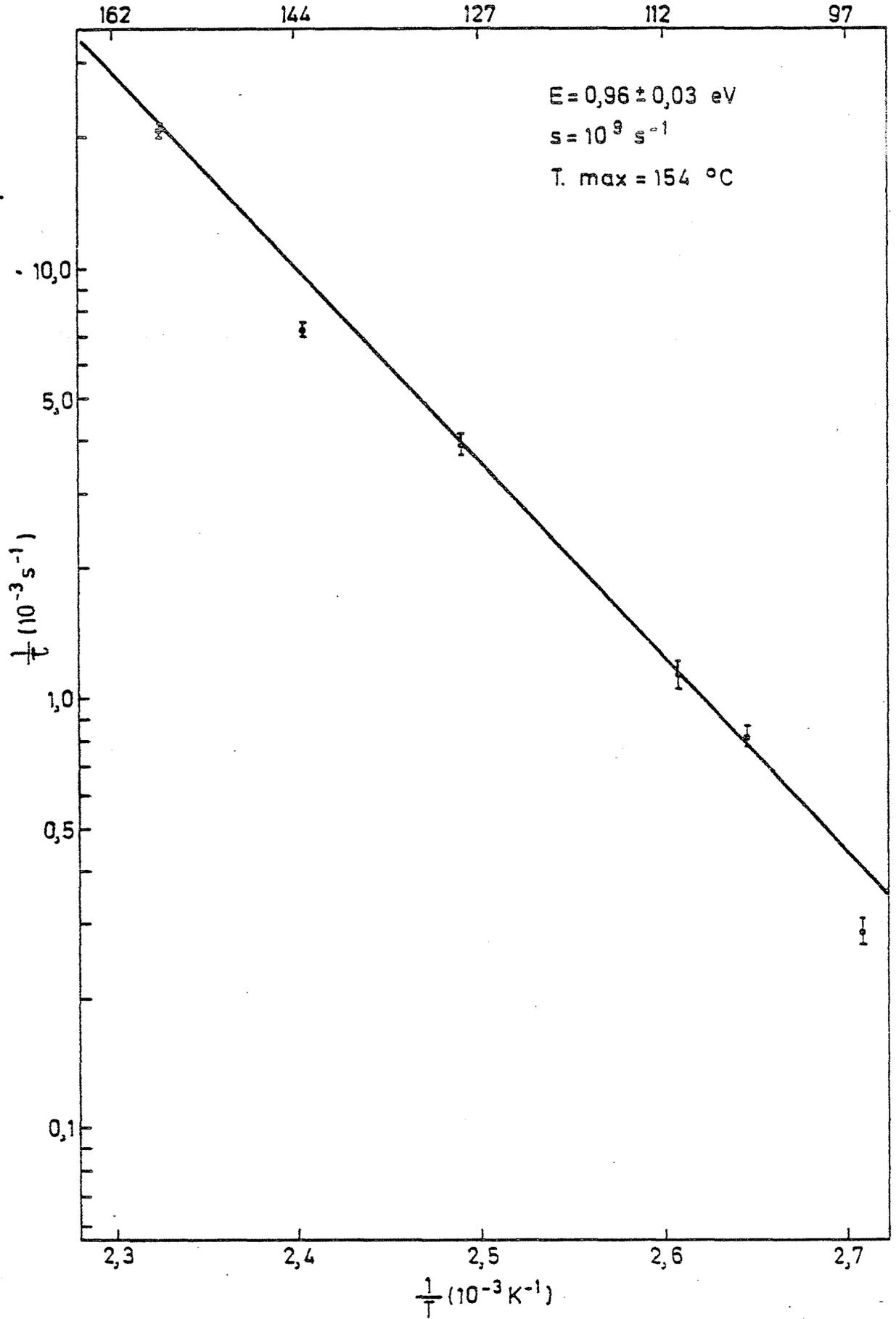


Fig. 15.- Variación con la temperatura de la vida media del pico IV de termoluminiscencia del LiF (TLD-100).

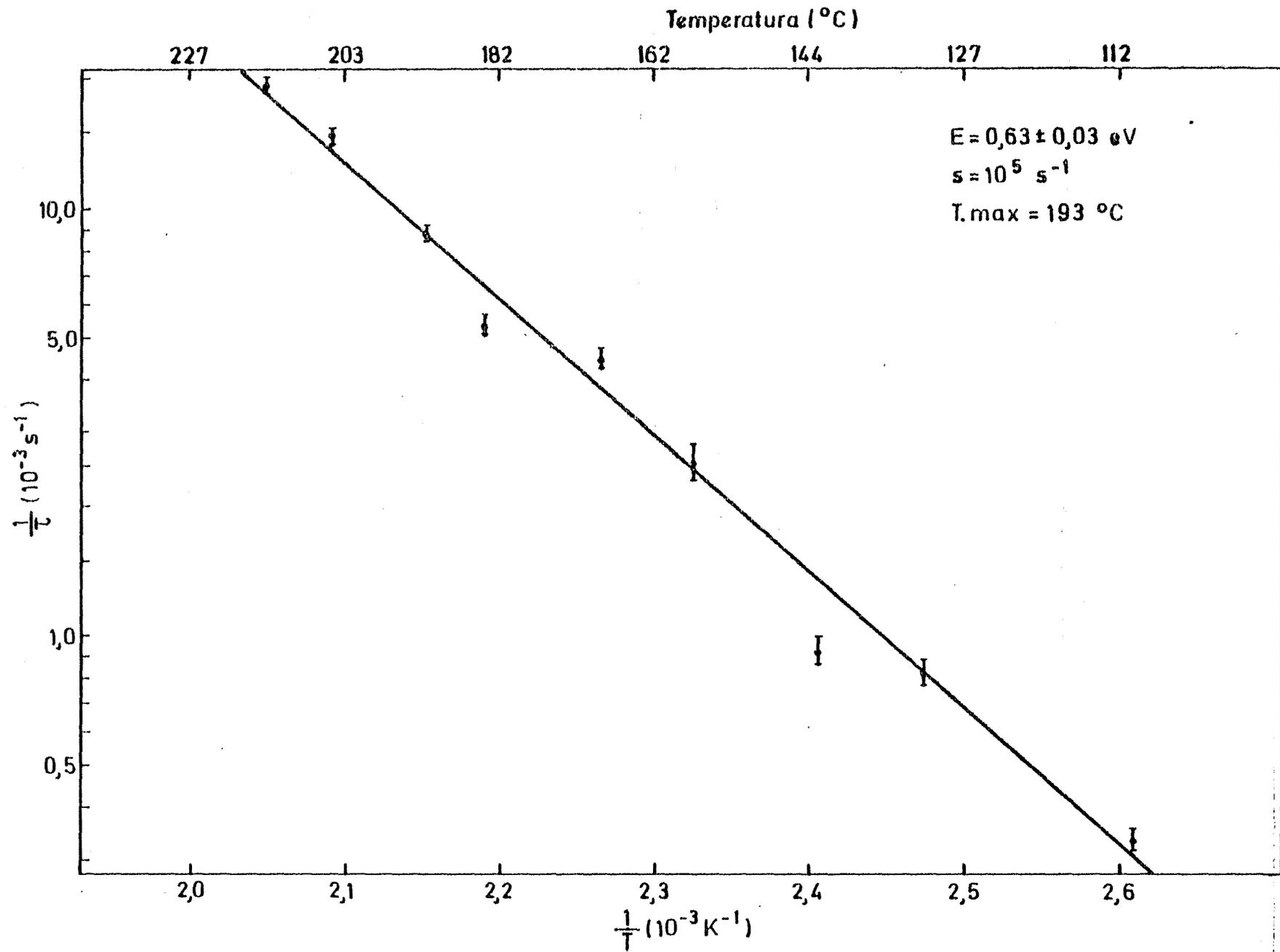


Fig. 16.- Variación con la temperatura de la vida media del pico V de termoluminiscencia en LiF (TLD-100).

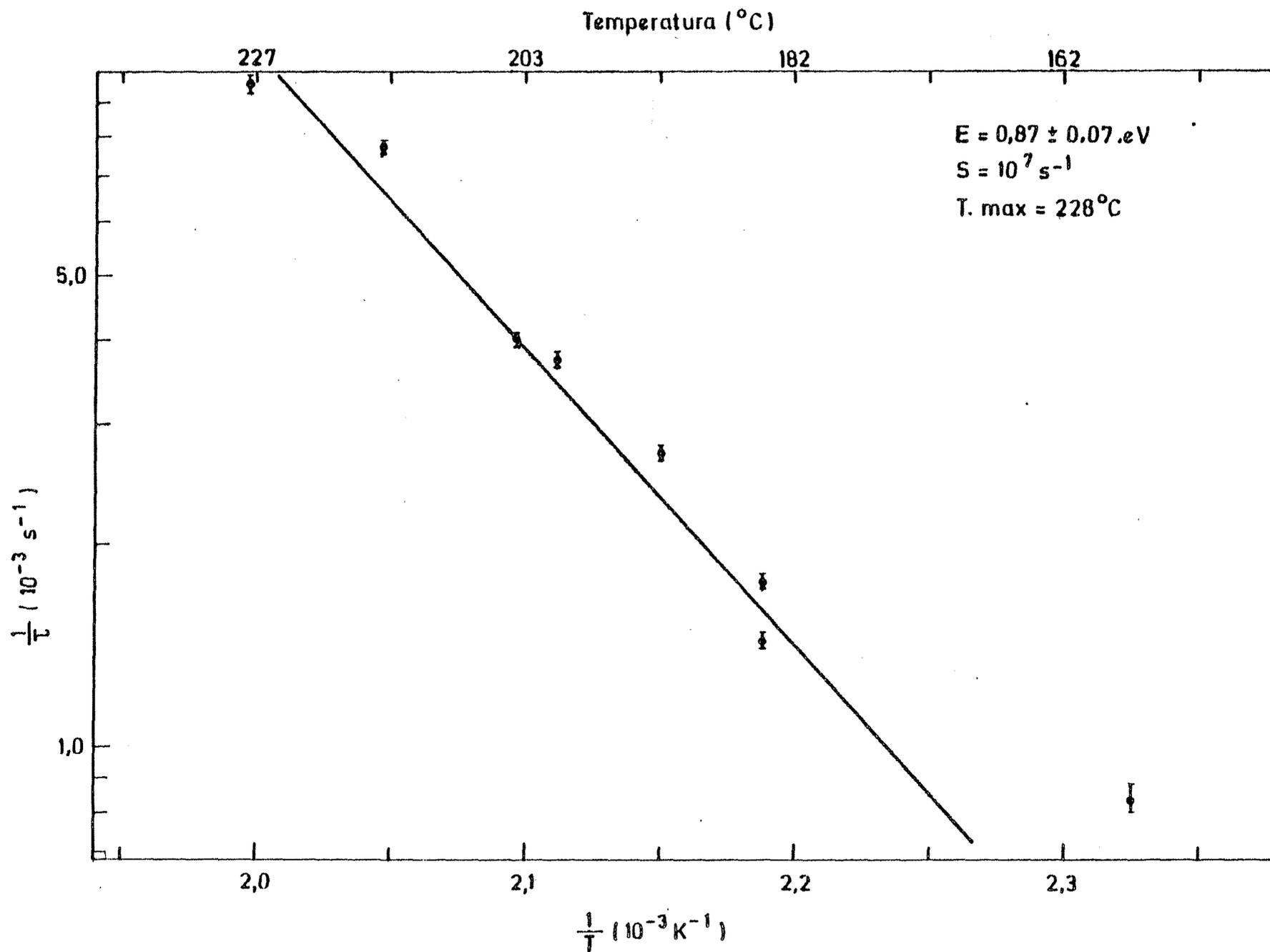


Fig. 17.- Variación con la temperatura de la vida media del pico VI de termoluminiscencia del LiF (TLD-100).

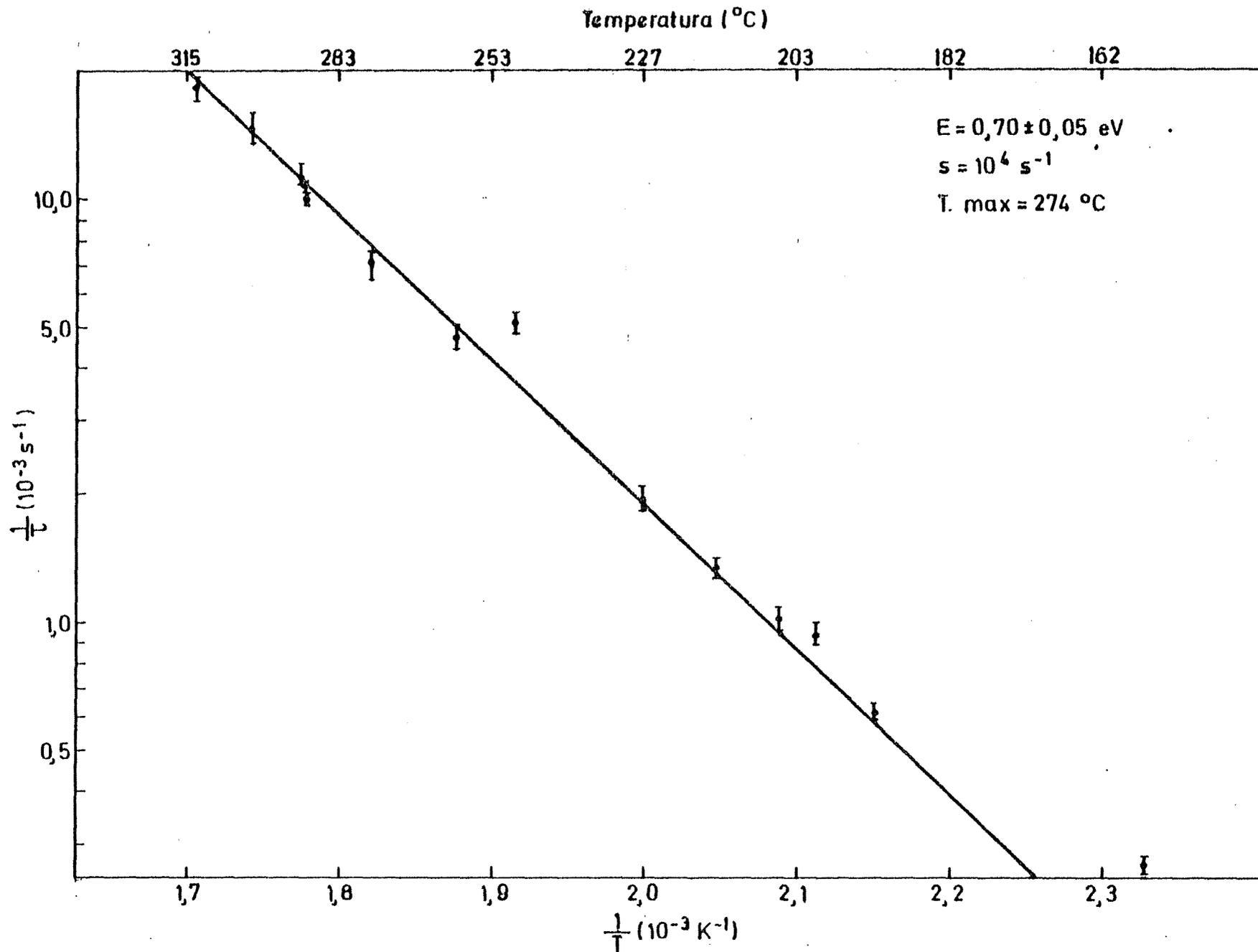


Fig. 18.- Variación con la temperatura de la vida media del pico VIII de termoluminiscencia del LiF (TLD-100).

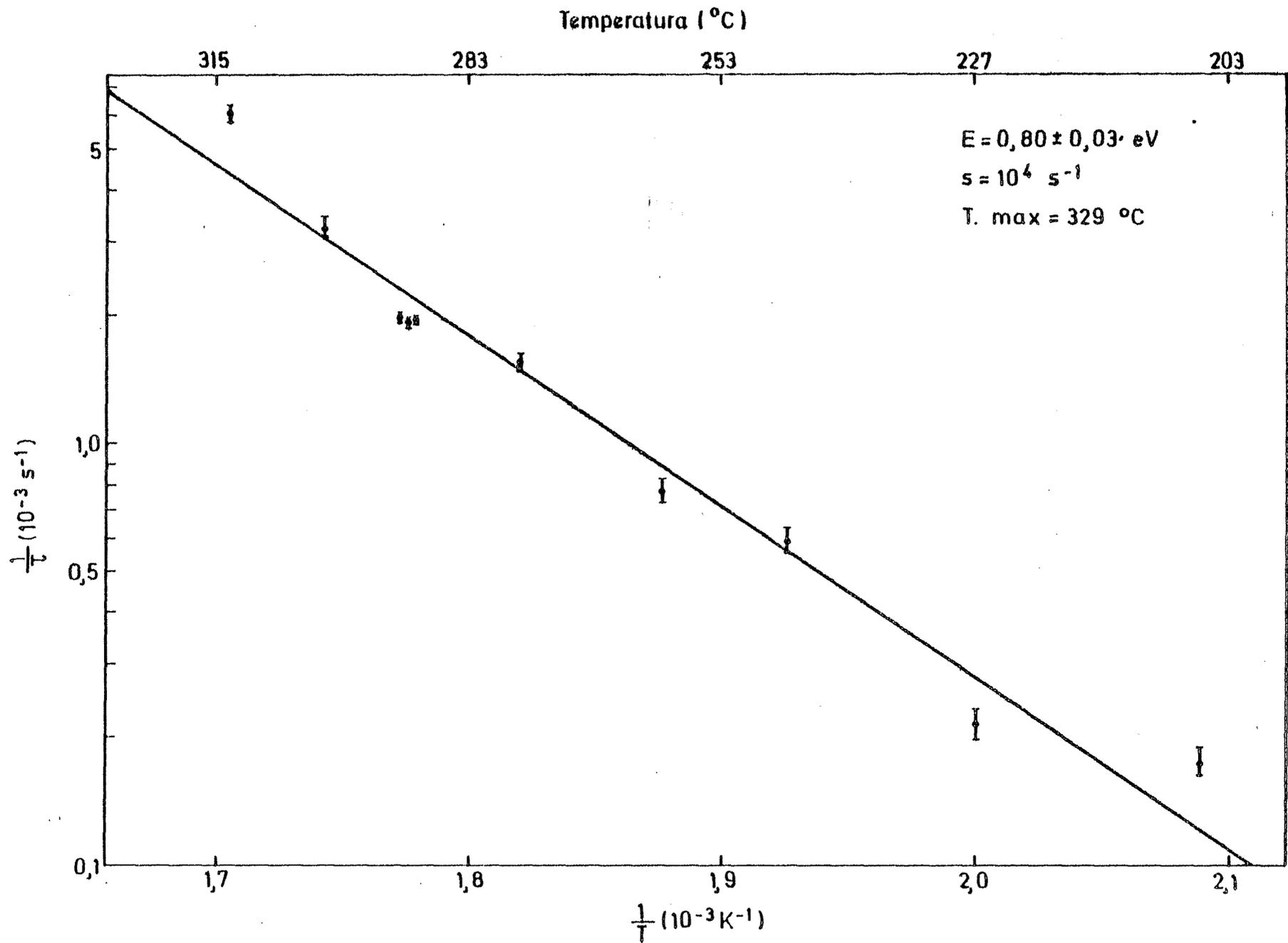


Fig. 19.- Variación con la temperatura de la vida media del pico X de termoluminiscencia del LiF (TLD-100).

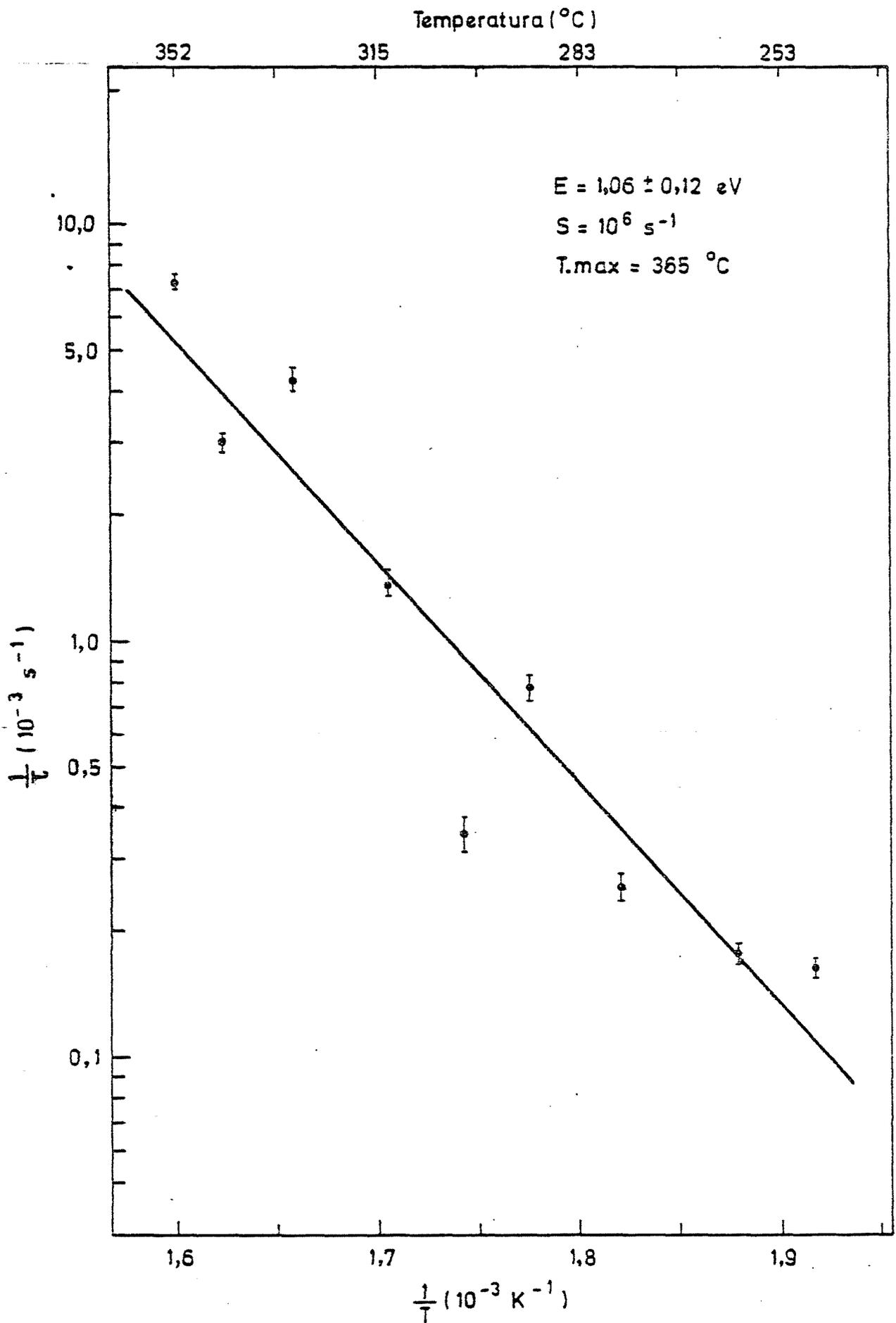


Fig. 20.- Variación con la temperatura de la vida media del pico XII de termoluminiscencia del LiF (TLD-100).

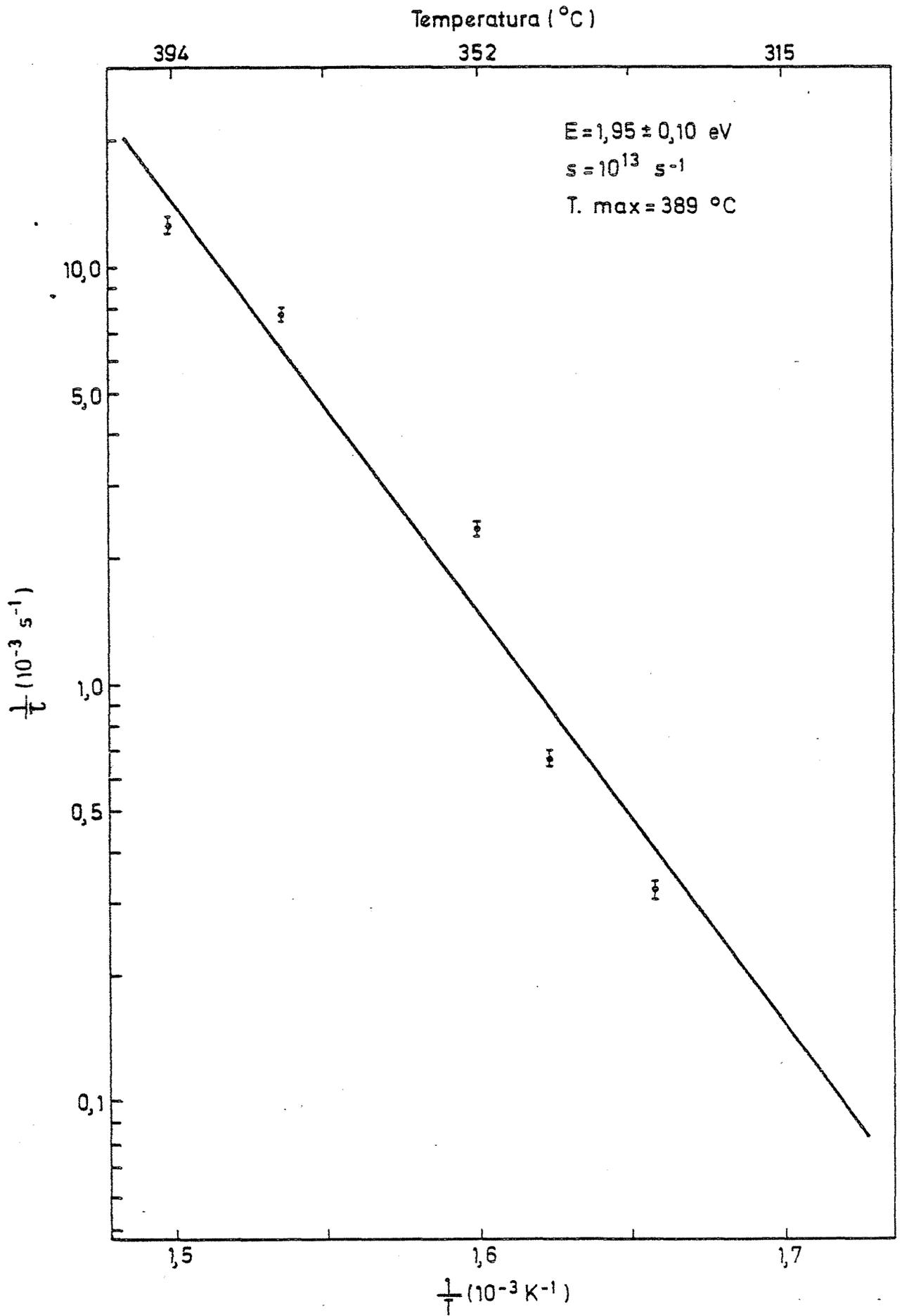


Fig. 21.- Variación con la temperatura de la vida media del pico XIII de termoluminiscencia del LiF (TLD-100).

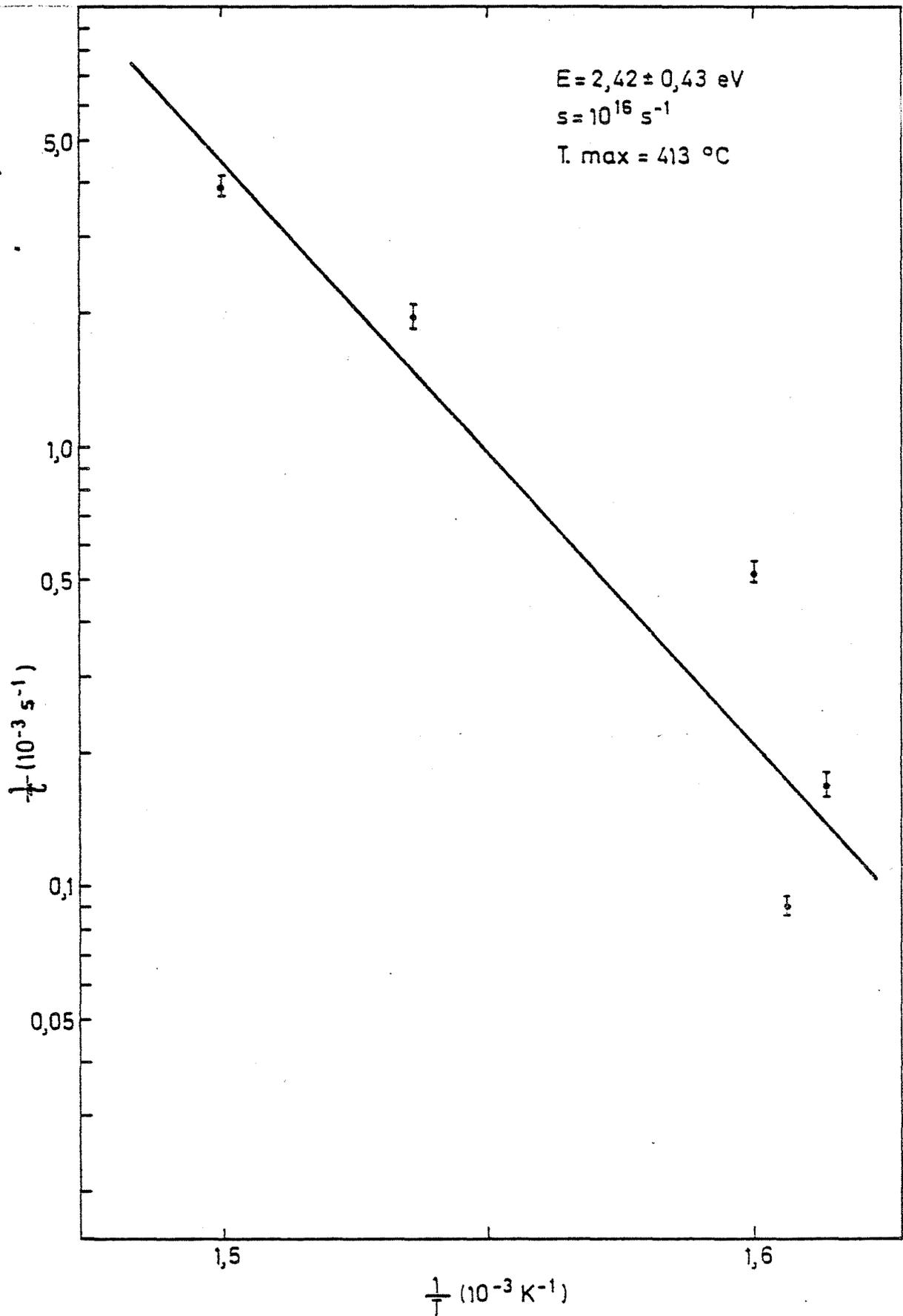


Fig. 22.- Variación con la temperatura de la vida media del pico XIV de ter moluminiscencia del LiF (TLD-100).

termoluminiscencia. Los valores de los factores preexponenciales son sólo indicativos de su orden de magnitud. En la tabla I se incluyen, además, las temperaturas de los máximos de los picos de termoluminiscencia correspondientes a cada componente, que se han calculado a partir de los valores de E y s y para la velocidad de calentamiento empleada en este trabajo, para obtener los espectros de termoluminiscencia. Como se puede ver en la Tabla I, las temperaturas así calculadas coinciden bastante bien con las obtenidas en los espectros de termoluminiscencia correspondientes a cada pico. Esto indica que la descomposición de las curvas de extinción en exponenciales se ha realizado correctamente. Las componentes correspondientes a los picos I, VII, XI y XV no se han podido determinar, la primera por tener una vida media muy corta, los picos VII y XI en parte por ser la intensidad de éstos muy pequeña, y en parte puede ser también que sus vidas medias sean muy parecidas a las de sus componentes más próximos. En cuanto a la componente correspondiente al pico XV, aparece a temperaturas muy elevadas, próximas al límite de temperatura del horno utilizado y, además, por ser éste un pico complejo no corresponde a un solo proceso. La coincidencia entre las temperaturas de los máximos de los picos, calculados a partir de los datos de fosforescencia, con las medidas experimentales de termoluminiscencia es un argumento fuerte para apoyar que el análisis de las curvas de extinción no es una mera descomposición matemática en exponenciales, sino que cada componente corresponde a un fenómeno físico determinado, esto es, a un pico de termoluminiscencia.

Hay que hacer notar, como se puede ver en la Tabla I, que los valores de las energías de activación y factores preexponenciales obtenidos a partir de las medidas de fosforescencia no concuerdan, en la mayoría de los casos, con los obtenidos a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia.

En la Tabla II aparecen los valores de E y s encontrados en el LiF (TLD-100) por diversos autores aplicando diferentes métodos de cálculo. En el capítulo de discusión de resultados se hará una comparación entre

TABLA II
LiF (TLD-100)

Energías y factores preexponenciales publicados por diversos autores, aplicando diferentes métodos de cálculo.

Autor	Método	102°C	122°C	154°C	182°C	208°C	245°C	265°C	295°C
	Fosforescen.	E(eV) s(s')	E s	E s	E s	E s	E s	E s	E s
[75]	"	1.06 10 ¹³	--	1.22 10 ¹³	1.57 10 ¹⁶	2.06 10 ²⁰			
[101]	"	--	--	--	1.1 10 ¹⁰	1.24 10 ¹²			
[102]	"	0.97 10 ¹⁰	--	0.84 10 ⁷	--	1.31 10 ¹²			
[72]	"	1.19 10 ¹¹	--	--	--	1.25 10 ¹⁰	2.1 10 ²²		
[80]	"	0.84 10 ⁸	--	0.89 10 ⁸	1.2 10 ¹¹	1.27 10 ¹¹			
	Forma Picos								
[75]	" "	1.11 10 ¹³	--	1.27 10 ¹³	1.63 10 ¹⁶	2.12 10 ²¹			
[78]	" "	1.1 10 ¹³	--	1.21 10 ¹³	--	1.97 10 ²⁰			
[100]	" "	1.47 10 ¹⁸	--	1.77 10 ²¹	--	2.20 10 ²⁰			
[101]	" "	--	--	--	1.05 10 ¹⁰	1.29 10 ¹¹			
[81]	" "	1.07 10 ¹³	1.05 10 ¹¹	0.99 10 ¹¹	1.55 10 ¹⁵	2.22 10 ¹⁵	1.79 10 ¹⁵	1.96 10 ¹⁵	2.10 10 ¹⁶

los valores de E y s encontrados en este trabajo y los de otros autores.

2.4 Espectro de absorción óptica.

En la figura 23 se representan los espectros de absorción óptica correspondientes a cristales irradiados con dosis de 10, 10^2 y 5×10^3 Gy. En ellos aparece un máximo de absorción entre 245 y 250 nm correspondiente a la banda F. La intensidad de esta banda es siempre dominante en todo el espectro y en función de la dosis de irradiación, a mayor dosis más densidad de centros F. A 444 nm se observa una pequeña banda de absorción que corresponde a los centros M. Asimismo se observan unos hombros a 285 y 310 nm y otro más débil a 380 nm. Estas bandas corresponden a varios tipos de centros Z [9], [36], [86], [98]. Alrededor de los 200 nm se observa una banda de absorción correspondiente al titanio [9]. Esta banda permanece prácticamente inalterable tanto al someter los cristales a distintas dosis como a distintos tratamientos térmicos. Todas estas bandas están de acuerdo con las encontradas por otros autores [9], [13], [18], [19], [21], [22], [30], [31], [33 a 37], [43], [54], [76], [80], [86 a 96].

2.5 Estabilidad térmica de centros de color.

Al igual que se ha visto en otros haluros alcalinos [23 a 26], se deseaba conocer si en este material existe también una clara relación entre la termoluminiscencia y los centros de color creados en el cristal por efecto de las radiaciones. Por esta razón se estudió la aniquilación térmica de los centros de color, en particular los centros F y Z, cuando se somete el cristal a un calentamiento idéntico al que se emplea para obtener el espectro de termoluminiscencia. Para ello, en cada caso se selecciona en el espectrofotómetro la longitud de onda del máximo de la banda F (250 nm) y el de la Z (310 nm). La densidad de centros F se calcula en cada instante aplicando la fórmula de Smakula [28][113]. En estos cál

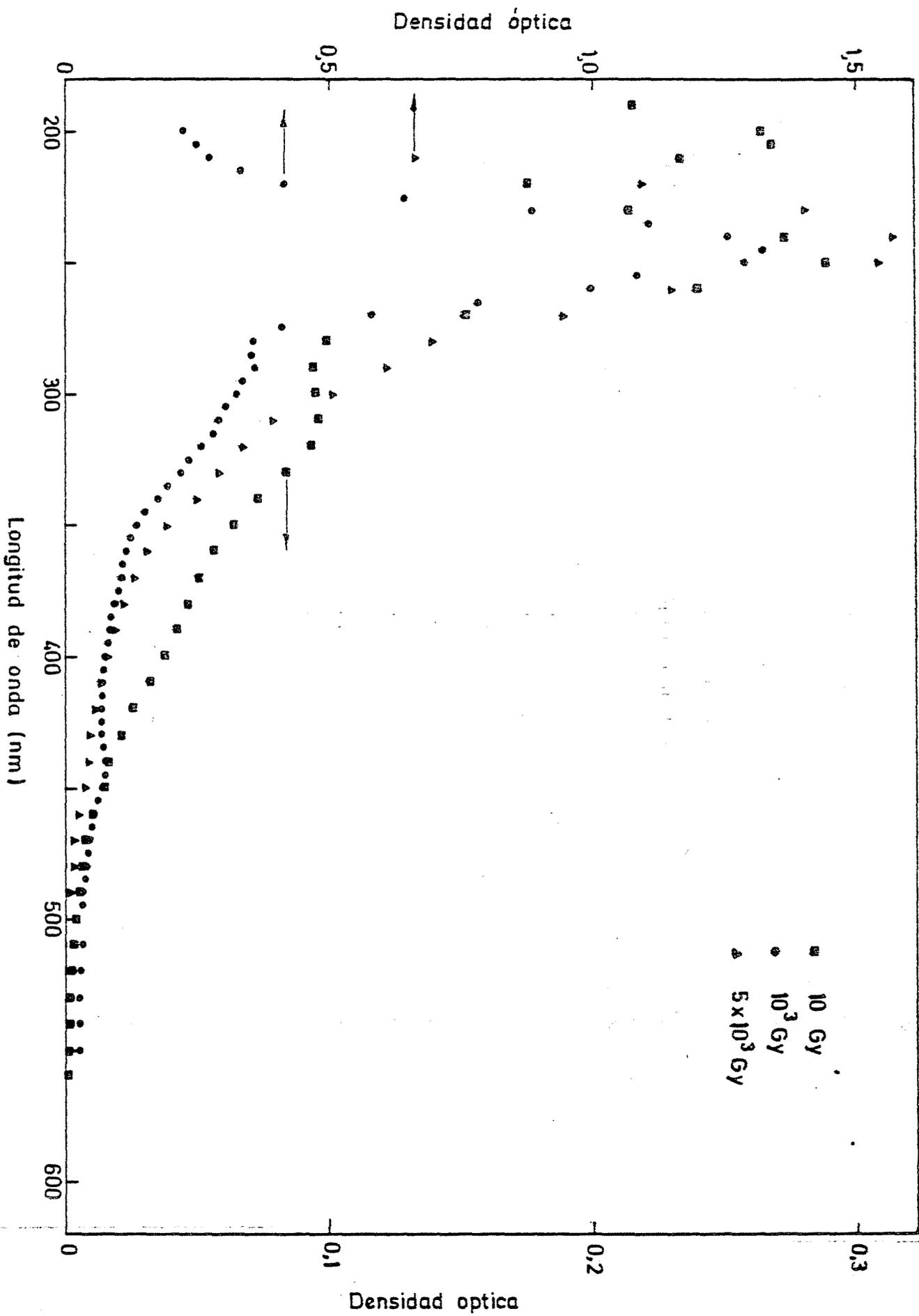


Fig. 23.- Espectro de absorción óptica del LiF (TLD-100).

culos hay que tener en cuenta que la banda F cambia de posición y de semianchura al ir aumentando la temperatura del cristal [97]. Todos los cálculos y correcciones se hicieron con un ordenador PDP-11.

En las figuras 24, 25 y 26 se representan los espectros de termoluminiscencia y de dF/dT correspondientes a cristales irradiados a 1.6×10^2 , 10^3 y 5×10^3 Gy respectivamente. El objeto de estas gráficas es comprobar si a cada pico que aparece en la curva dF/dT le corresponde un pico en el espectro de termoluminiscencia.

En la figura 24 se observa que la curva dF/dT presenta máximos u hombros que denotan la existencia de un pico solapado por otro vecino, a las temperaturas a las que aparecen los picos IV, V, VIII, IX y XI en el espectro de termoluminiscencia. Además, se observan otros pequeños picos u hombros (indicados en la figura 24 sólo con flechas) que se corresponden con los picos VII, X y XII del espectro de termoluminiscencia que aparecen claramente definidos en cristales irradiados a otras dosis (fig. 5). Este hecho demuestra que no existe una proporcionalidad entre la amplitud de los picos que aparecen en ambos espectros. En la discusión se analizará este hecho.

Es interesante hacer resaltar que justamente al pico VI (215°C) de mayor intensidad en el espectro de termoluminiscencia le corresponde un mínimo en la curva dF/dT y, sin embargo, en la misma curva aparece un ligero hombro alrededor de los 225°C que no se ha podido observar en los espectros de termoluminiscencia, posiblemente a causa de estar fuertemente enmascarado por el pico VI (215°C) dominante en dicho espectro. Este hombro puede corresponder al pico que Fairchild y otros [81] encuentran entre los picos denominados VI y VII, como ya se dijo anteriormente. En la zona correspondiente al pico II (102°C) no se observa claramente definido ningún pico u hombro en la curva dF/dT , siendo en esta zona donde presentan mayor dispersión los puntos experimentales.

En la figura 25 se observa que la curva dF/dT presenta máximos u hombros a temperaturas a las que aparecen los picos IV, V, IX, XII y XIII

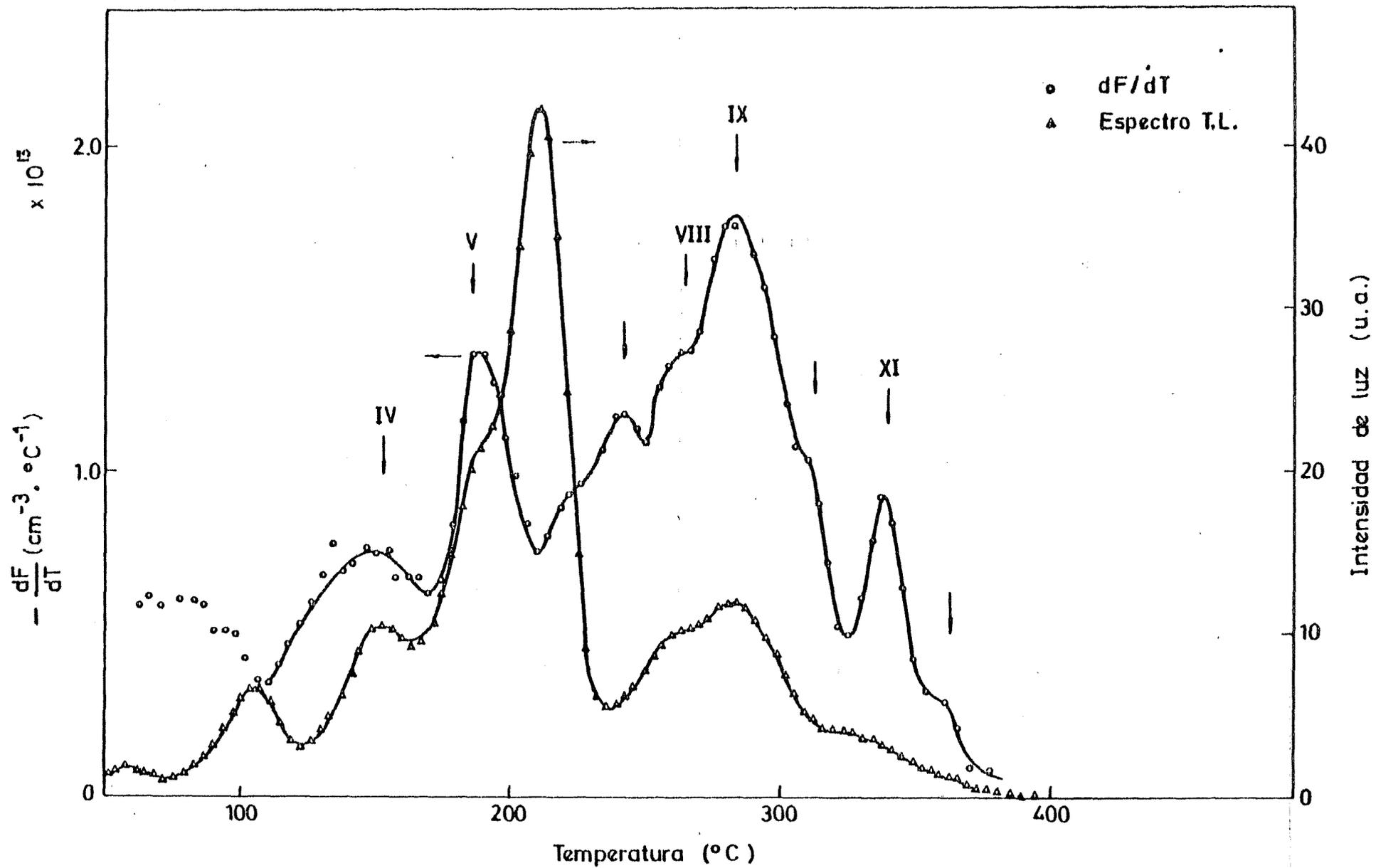


Fig. 24.- Variación de la derivada de la concentración de centros F respecto a la temperatura durante un calentamiento lineal el LiF (TLD-100). Dosis 1.6×10^2 Gy.

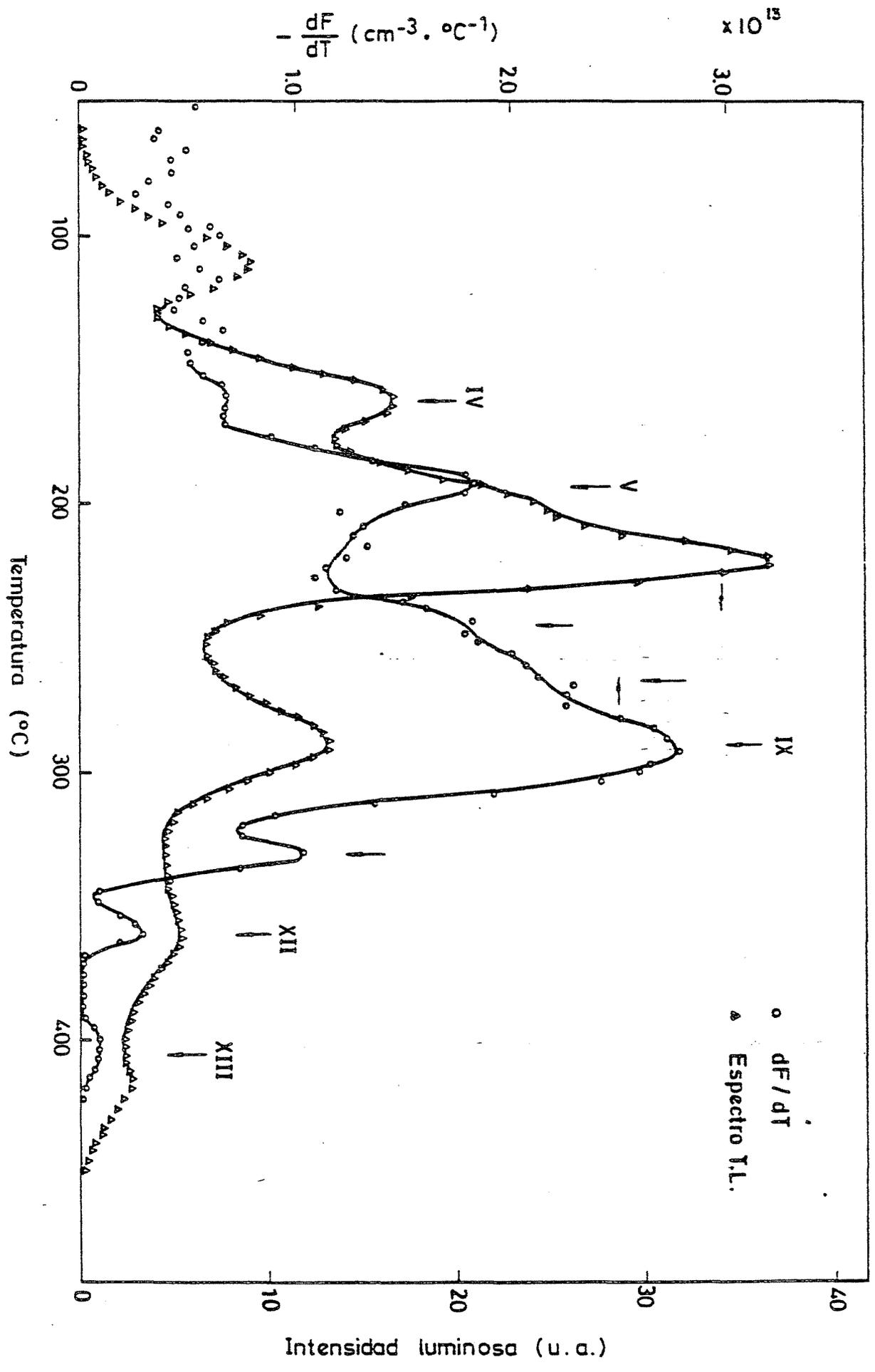


Fig. 25.- Variación de la derivada de la concentración de centros F respecto a la temperatura durante un calentamiento lineal en LiF (F1D-100). Dosis 10^3 Gy.

del espectro de termoluminiscencia. Además, al igual que en el caso anterior, en dicha curva se observan otros pequeños picos u hombros (indicados en la figura 25 sóloamente con flechas), que se corresponden con los picos VII, VIII y XI del espectro de termoluminiscencia que aparecen claramente definidos en cristales irradiados a otras dosis (fig. 5). En este caso tampoco el pico VI, el de mayor intensidad en el espectro de termoluminiscencia, le corresponde ningún pico u hombro en la curva dF/dT . En la referida curva se aprecia igualmente una fuerte disminución del pico IV con relación a las medidas realizadas a dosis menores.

En la figura 26 se observa que la curva dF/dT presenta picos u hombros a las temperaturas a las que aparecen los picos V, VII, IX, X y XI en el espectro de termoluminiscencia. Además, se observa en dicha curva un hombro (indicado en la figura 26 sóloamente con una flecha) que corresponde al pico VIII claramente definido en cristales irradiados a otras dosis (fig. 3 y 4). Al igual que en los casos anteriores, no se encontró en la curva dF/dT ningún pico u hombro correspondiente al pico VI del espectro de termoluminiscencia. Hay que hacer notar que para estas dosis no se encuentra en la referida curva el pico IV correspondiente al espectro de termoluminiscencia. En todos los casos presentados, el pico X del espectro de termoluminiscencia está muy levemente insinuado en la curva dF/dT o no tiene correspondencia en dicha curva.

Resumiendo, se puede afirmar que los picos V, VII, VIII, IX, XI, XII y XIII del espectro de termoluminiscencia tienen una correspondencia clara con la curva dF/dT . Los picos II, III y VI del referido espectro de termoluminiscencia no aparecen en la referida curva. Finalmente, el pico IV sí tiene correspondencia con la curva dF/dT a dosis bajas y no la tiene a dosis mayores y el pico X en todos los casos tiene ligeramente insinuada dicha correspondencia.

Se estudió también la aniquilación térmica de la banda de absorción óptica a 310 nm que se atribuye a un centro Z [9], [36], [86], [98] es decir, a un centro F asociado a una pareja impureza divalente-vacante catiónica.

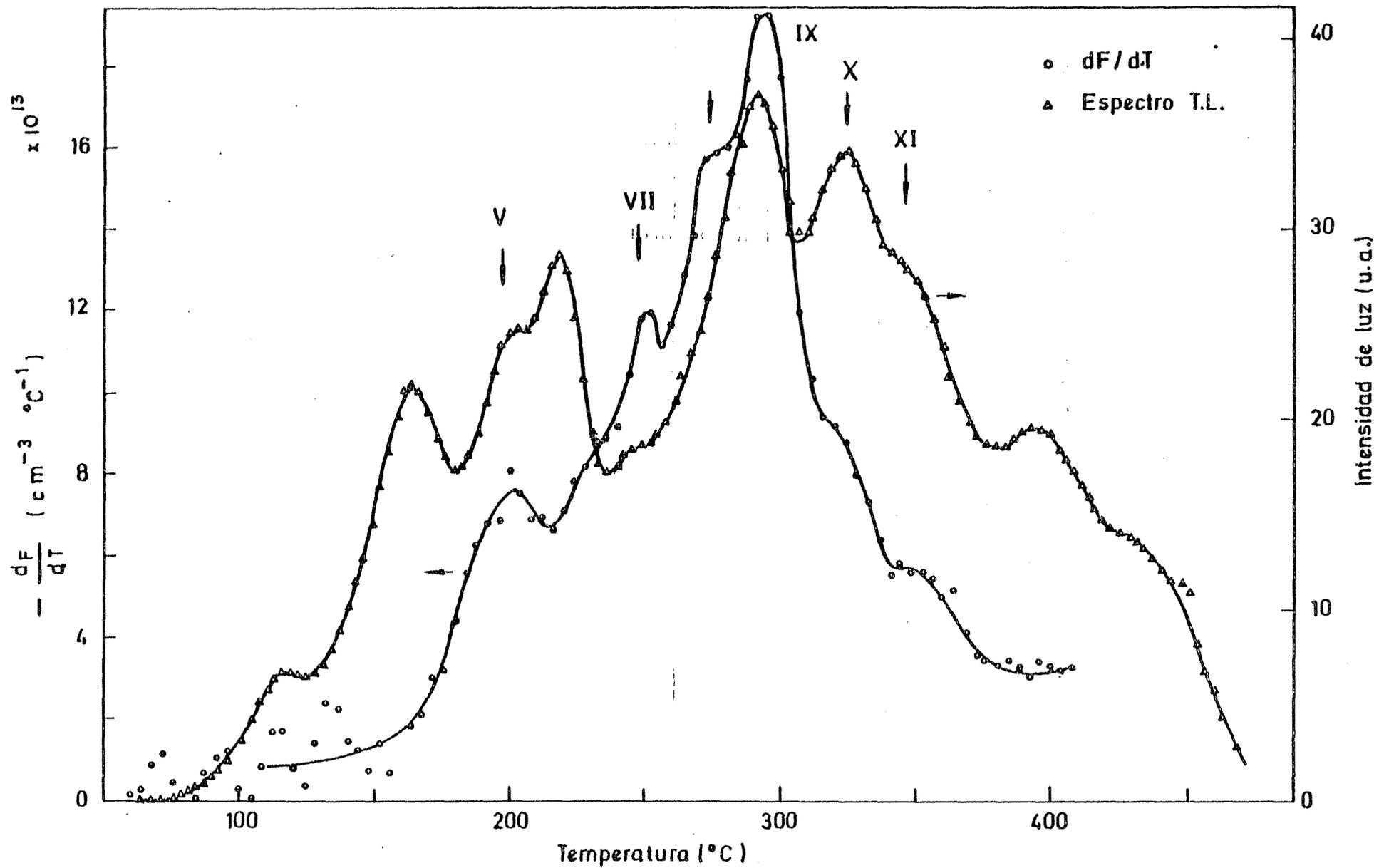


Fig. 26.- Variación de la derivada de la concentración de centros F respecto a la temperatura durante un calentamiento lineal en LiF (TLD-100). Dosis 5×10^3 Gy.

En la figura 27 se representan los resultados de estas medidas. En ella se ve claramente la existencia de un gran escalón que coincide muy bien en temperatura, precisamente con la posición del pico VI del espectro de termoluminiscencia. También se aprecian escalones más pequeños que se pueden corresponder con los picos II y IV del referido espectro de termoluminiscencia.

2.6 Regeneración de termoluminiscencia mediante iluminación y deformación plástica.

Un hecho conocido en este material es la regeneración de picos de termoluminiscencia en cristales irradiados después de haber sido calentados hasta determinada temperatura (borrado térmico) e iluminados posteriormente con luz de 250 nm (banda F) [34], [35]. Los cristales utilizados en estas medidas se irradiaron con dosis de 10^3 Gy, al objeto de tener una buena densidad de centros F.

En la figura 28 se representan los espectros de termoluminiscencia obtenidos al calentar el cristal después de haberle hecho en un caso un borrado térmico hasta 170°C y posteriormente se iluminó durante una hora con luz F y en el otro caso se hizo un borrado térmico hasta 250°C y se iluminó después con luz F durante media hora. En el espectro de termoluminiscencia correspondiente al cristal que se le hizo un borrado hasta 170°C aparecen dos picos cuyos máximos de temperatura están alrededor de los 100 y 155°C respectivamente. A partir de los 180°C el espectro comienza a estar perturbado por la contribución luminosa correspondiente al espectro de termoluminiscencia que no ha sido previamente borrado. En el espectro correspondiente al cristal al que se hizo un borrado hasta 250°C , aparecen igualmente dos picos cuyos máximos de temperatura coinciden aproximadamente con los del caso anterior, más un tercer pico de mayor intensidad cuyo máximo de temperatura está a unos 215°C . Estos picos regenerados al iluminar el cristal con luz F se ve que se corresponden con los picos II, IV y VI que aparecen en el espectro de termoluminiscencia de muestras irradiadas. Es interesante hacer notar que

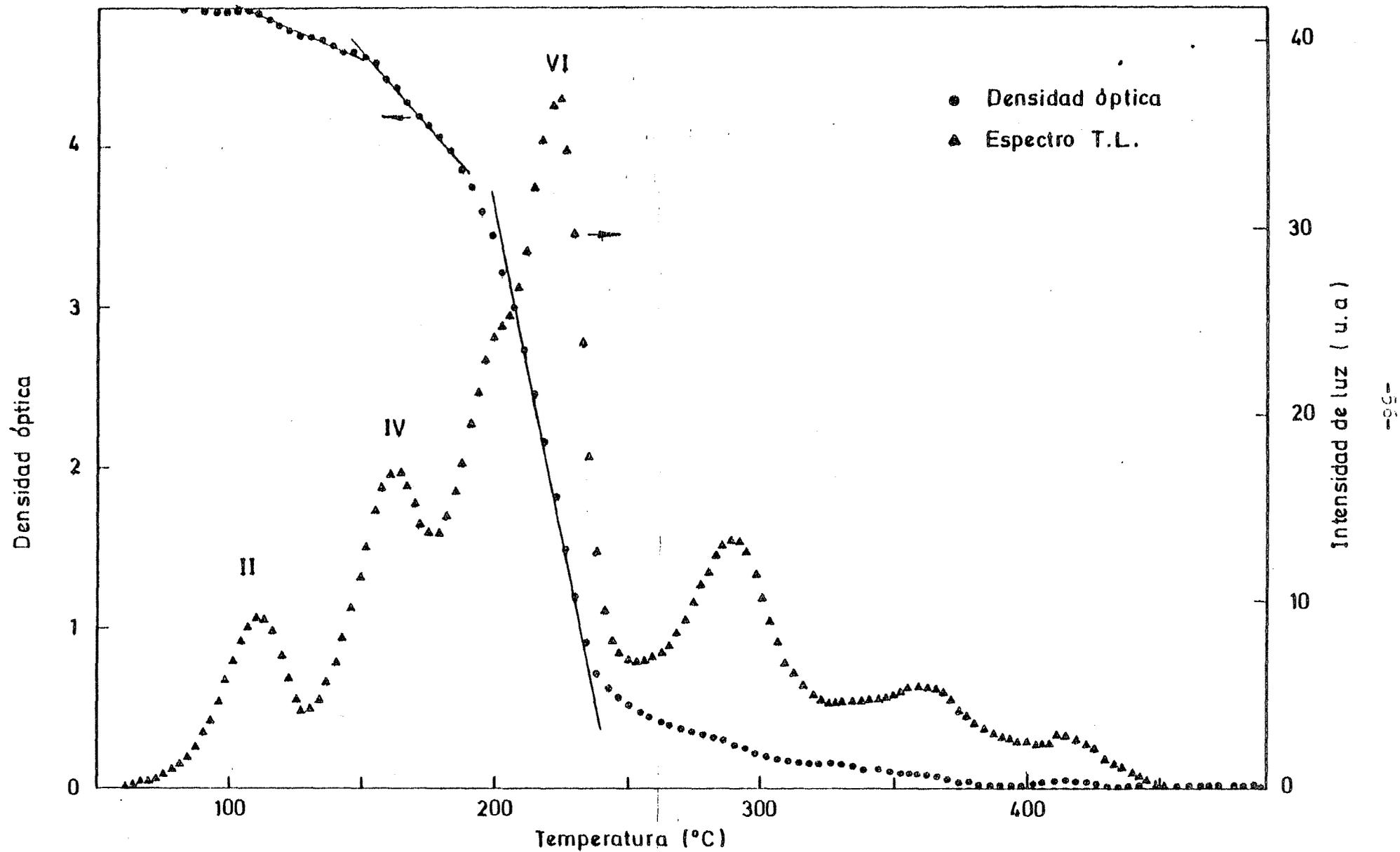


Fig. 27.- Destrucción de centros Z (310 nm) durante un calentamiento lineal en LiF (TLD-100)
Dosis 10^3 Gy.

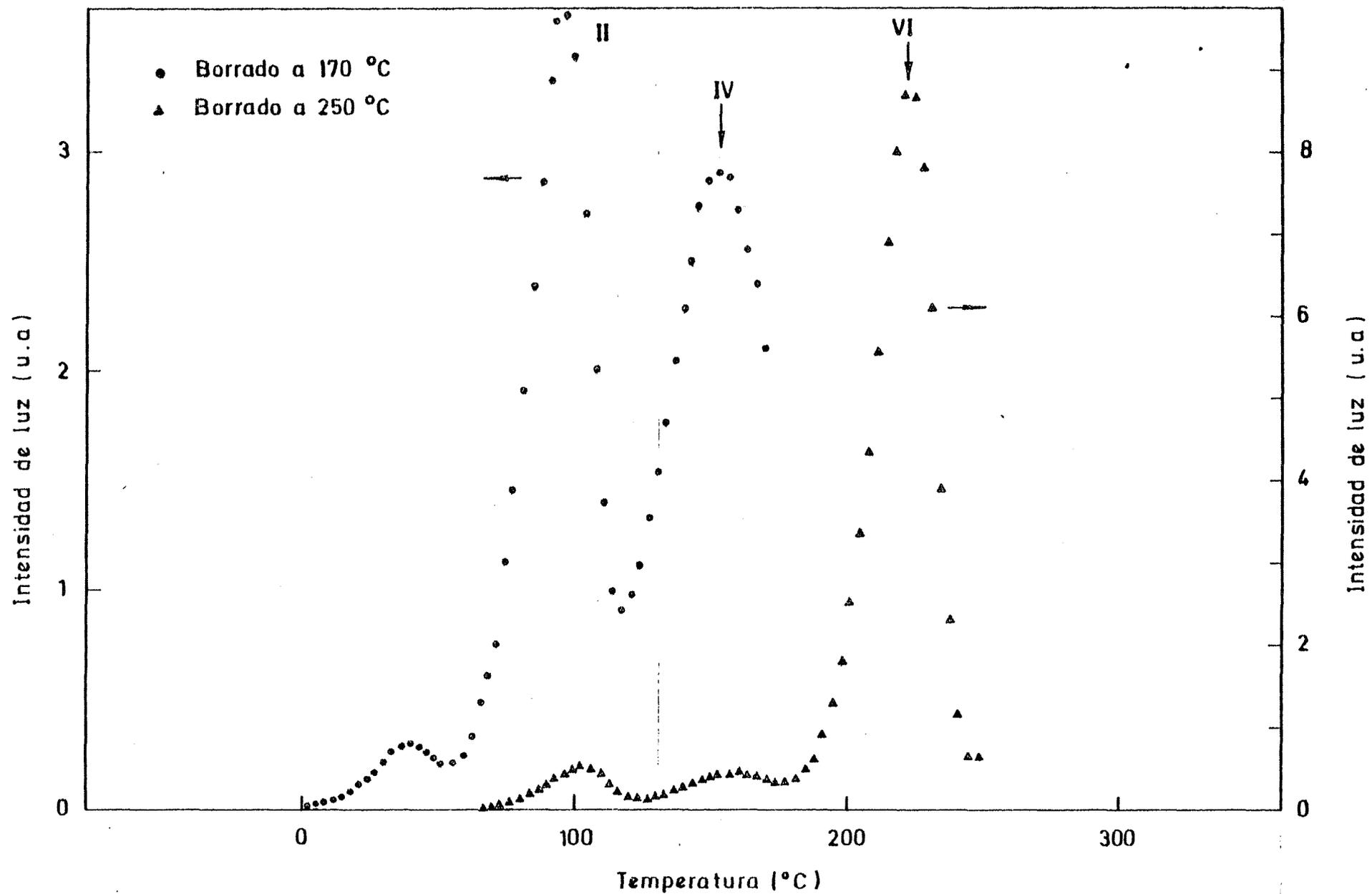


Fig. 28.- Espectro de termoluminiscencia fotoestimulada a temperatura ambiente con luz F en LiF (TLD-100). Dosis 10^3 Gy.

estos picos regenerados por iluminación con luz F tienen una intensidad de luz varios órdenes de magnitud menor que los que se observan en los espectros de termoluminiscencia de muestras que sólo han sido irradiadas.

En la figura 29 se representan los espectros de termoluminiscencia obtenidos con cristales irradiados a las mismas dosis que en los casos anteriores. En un caso se iluminó el cristal dos horas con luz F después de un borrado hasta 235°C y en el otro se iluminó el cristal con luz F durante una hora, después de un borrado térmico hasta 330°C. En los espectros de la figura 29 se observa que en el cristal borrado térmicamente hasta 235°C aparecen tres picos cuyos máximos de temperaturas están alrededor de los 100, 150 y 215°C. En el cristal borrado térmicamente hasta 330°C aparecen los mismos picos que en el caso anterior más un cuarto pico cuya temperatura del máximo está alrededor de los 310°C. Estos picos regenerados al iluminar el cristal con luz F después de los borrados térmicos, se corresponden con los picos II, IV, VI y X (indicados con flechas y números romanos en la figura 29), que aparecen en el espectro de termoluminiscencia de cristales irradiados. Es interesante resaltar que el pico de mayor intensidad regenerado al iluminar con luz F es siempre precisamente el que corresponde al pico VI del espectro de termoluminiscencia. Para confirmar esta correspondencia, se estudió la curva isotérmica de extinción luminosa del pico VI en muestras que han sido iluminadas con luz F.

En la figura 30 se representa la variación de la intensidad luminosa con el tiempo, manteniendo la temperatura constante a 220°C. La inversa de la vida media encontrada en el ajuste de la referida curva de extinción es de $1.42 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Al representar este valor en función de la inversa de la temperatura absoluta a que se ha medido, vemos que se ajusta perfectamente con la componente del pico VI obtenida al realizar los estudios de fosforescencia del pico VI de termoluminiscencia en cristales irradiados (fig. 17).

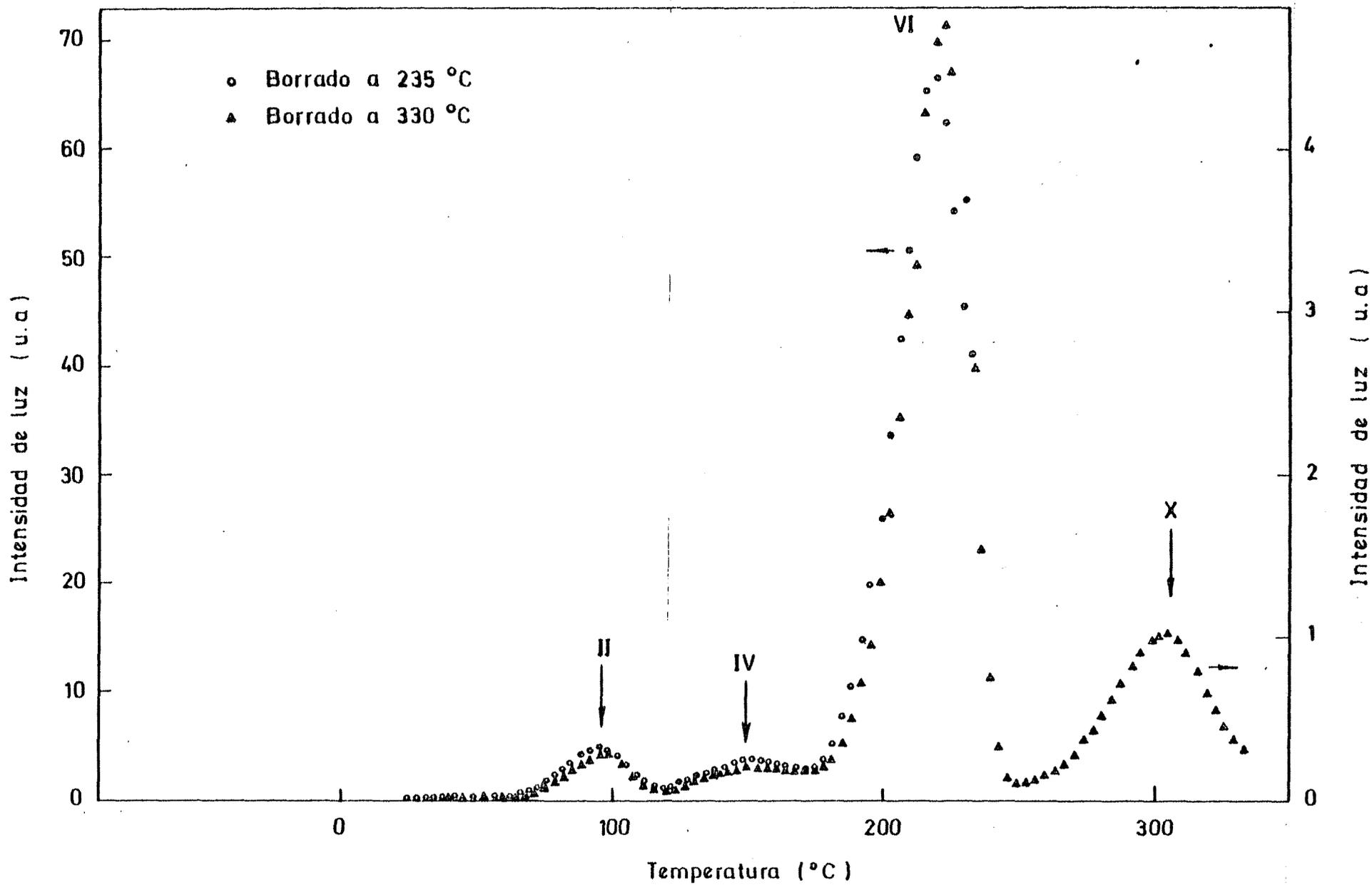


Fig. 29.- Espectro de termoluminiscencia fotoestimulada a temperatura ambiente con luz F en LiF (TLD-100). Dosis 10^3 Gy

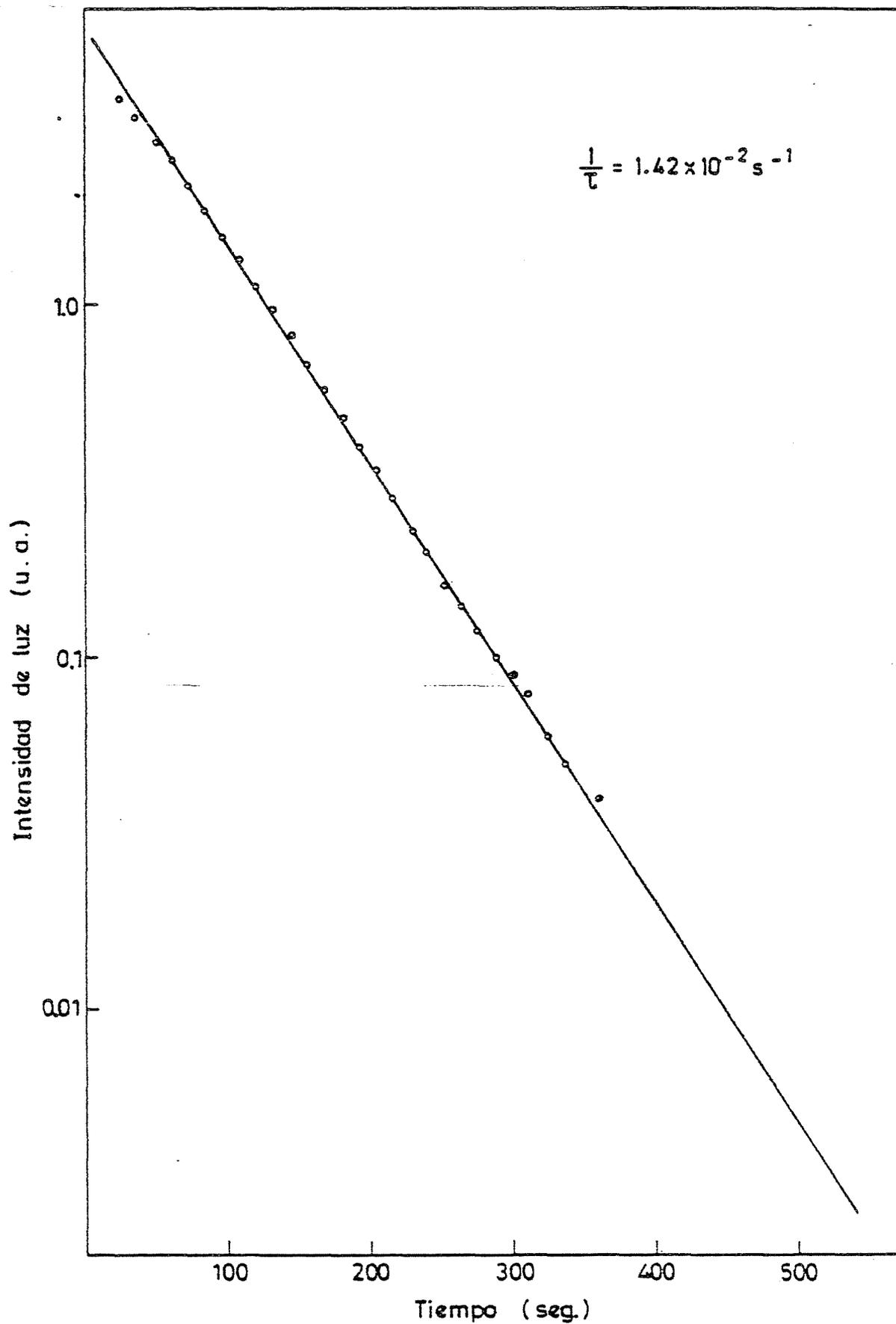


Fig. 30.- Curva de extinción luminosa del pico VI regenerado al iluminar el cristal con luz F en LiF (TLD-100) a 220°C.

En la figura 31 se representan los espectros obtenidos con cristales que después de haber sido irradiados a 10^3 Gy se borraron térmicamente hasta una temperatura de 250°C , siendo posteriormente deformados plásticamente a temperatura ambiente un 5 y un 10 por ciento respectivamente. Es decir, lo que se ha hecho ahora ha sido repetir la experiencia anterior, cambiando únicamente la iluminación con luz F por la deformación plástica. En dicha figura 31 se observa que al calentar nuevamente el cristal después de haber sido deformado, hay emisión luminosa en la zona del espectro que se había borrado térmicamente antes de deformar el cristal. En los espectros de termoluminiscencia inducida por la deformación plástica tanto en el cristal que se ha deformado un 5 por ciento como en el deformado un 10 por ciento se aprecian una serie de pequeños hombros que pueden corresponderse con los máximos de temperatura de los picos de termoluminiscencia obtenidos en cristales irradiados con rayos γ (indicados con flechas en la figura). Sin embargo, se puede apreciar que en este caso los picos regenerados no aparecen tan resueltos como en el caso de los picos regenerados al iluminar el cristal con luz F. A pesar de todo es interesante resaltar el hecho de que haya emisión de luz por efecto de la deformación plástica en zonas del espectro que se habían borrado previamente.

En la figura 32 se representa la variación de corriente eléctrica en función de la temperatura aplicada al cristal. La muestra se irradió a una dosis de 10^3 Gy. Como se puede apreciar en la curva no se observa ningún pico de corriente en todo el intervalo de temperaturas considerado, lo cual parece indicar que los entes móviles liberados al calentar el cristal no son portadores de carga.

3. Resultados en LiF comercialmente puro

Por su analogía con las medidas y resultados obtenidos en LiF (TLD-100), se presentan brevemente los resultados correspondientes a LiF comercialmente puro.

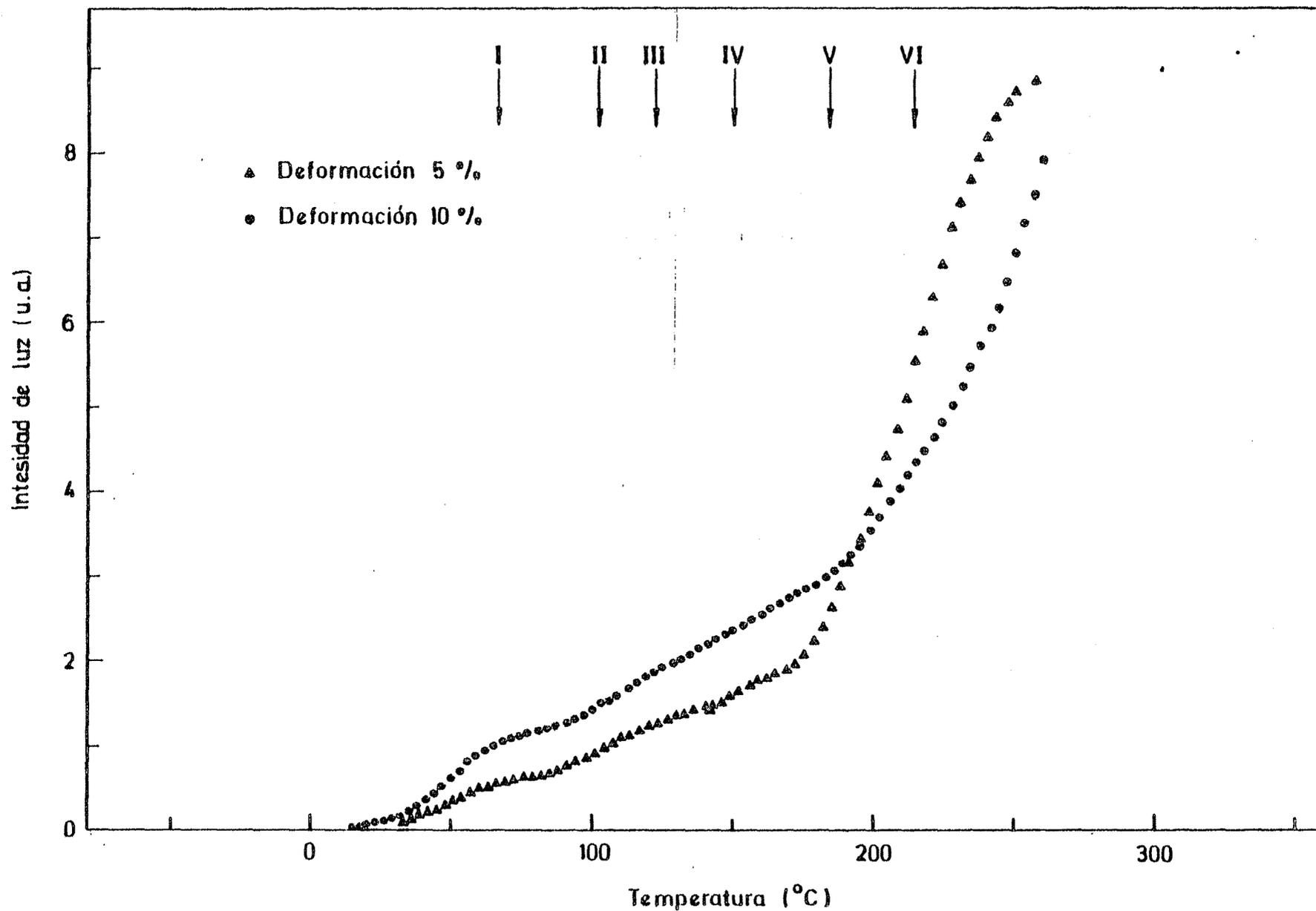


Fig. 31.- Espectro de termoluminiscencia producido por deformación plástica en muestras irradiadas y sometidas a un borrado térmico hasta 250°C en LiF (TLD-100).

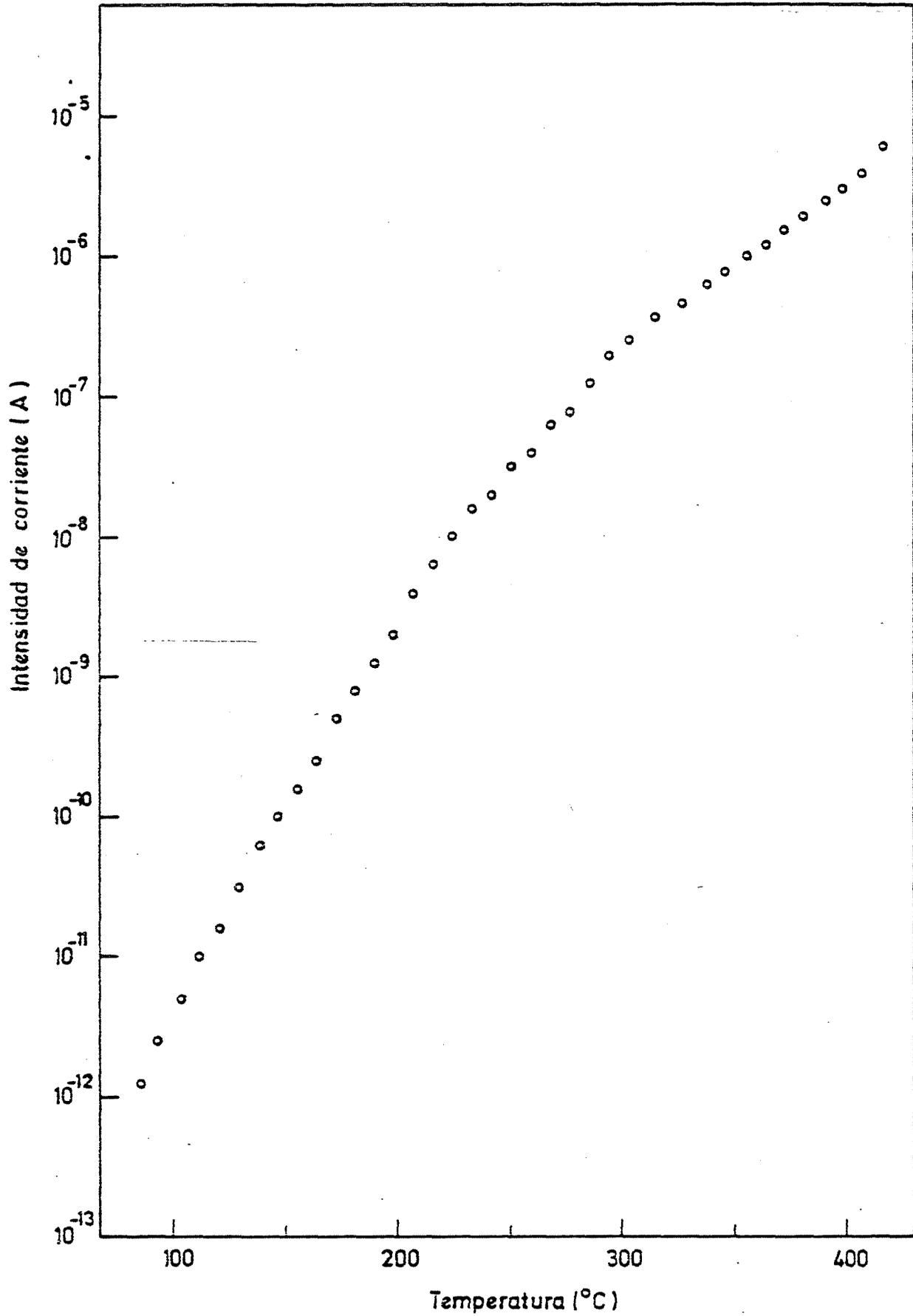


Fig. 32.- Corrientes estimuladas térmicamente en función de la temperatura en LiF (TLD-100).

3.1 Espectros de termoluminiscencia.

En las figuras 33 a 36 se representa la evolución del espectro de termoluminiscencia para dosis comprendidas entre 2 y 10^7 Gy. Se observa en estas figuras que entre 40 y 460°C el espectro de termoluminiscencia presenta quince picos, cuyos máximos están respectivamente a: 65°C (I), 95°C (II), 125°C (III), 180°C (IV), 210°C (V), 245°C (VI), 270°C (VII), 290°C (VIII), 305°C (IX), 330°C (X), 350°C (XI), 370°C (XII), 395°C (XIII), 425°C (XIV) y 455°C (XV). Al igual que ocurre con los espectros del LiF (TLD-100) y en otros haluros alcalinos, al ir aumentando la dosis de irradiación los picos que aparecen a bajas temperaturas disminuyen su intensidad o desaparecen, mientras que los de mayores temperaturas aumentan su intensidad o aparecen nuevos picos. A bajas dosis, 2 a 10 Gy, el pico III (125°C) es el de mayor intensidad del espectro (fig. 33). Para dosis de 10^2 a 10^3 se ve claramente como el pico III disminuye su intensidad, mientras que pasan a ser dominantes los picos de temperaturas más elevadas, VII (270°C) y X (330°C), según puede observarse en las figuras 34 y 35. A partir de dosis de 10^5 Gy desaparecen prácticamente los picos de temperaturas inferiores a 180°C, siendo el pico IX (305°C) el de mayor intensidad (fig. 36).

Finalmente, para dosis de 10^6 Gy únicamente se observa en el espectro el pico XV (455°C). Para dosis mayores, 10^6 Gy, prácticamente desaparecen todos los picos del espectro en el intervalo de temperaturas considerado, observándose la aparición de una ligera emisión luminosa alrededor de los 300°C, cuya intensidad aumenta con la temperatura y que, lógicamente, corresponde a un pico cuyo máximo de temperatura se encuentra por encima de los 450°C y está por tanto fuera del alcance del horno utilizado (fig. 36). En este material observamos que hacen falta dosis menores que en el LiF (TLD-100) para hacer que desaparezcan los picos de bajas temperaturas del espectro de termoluminiscencia, llegando, para dosis del orden 10^7 Gy, a desaparecer todos los picos del espectro en LiF comercialmente puro, mientras que para la misma dosis en LiF (TLD-100), aparece únicamente el pico XV del espectro.

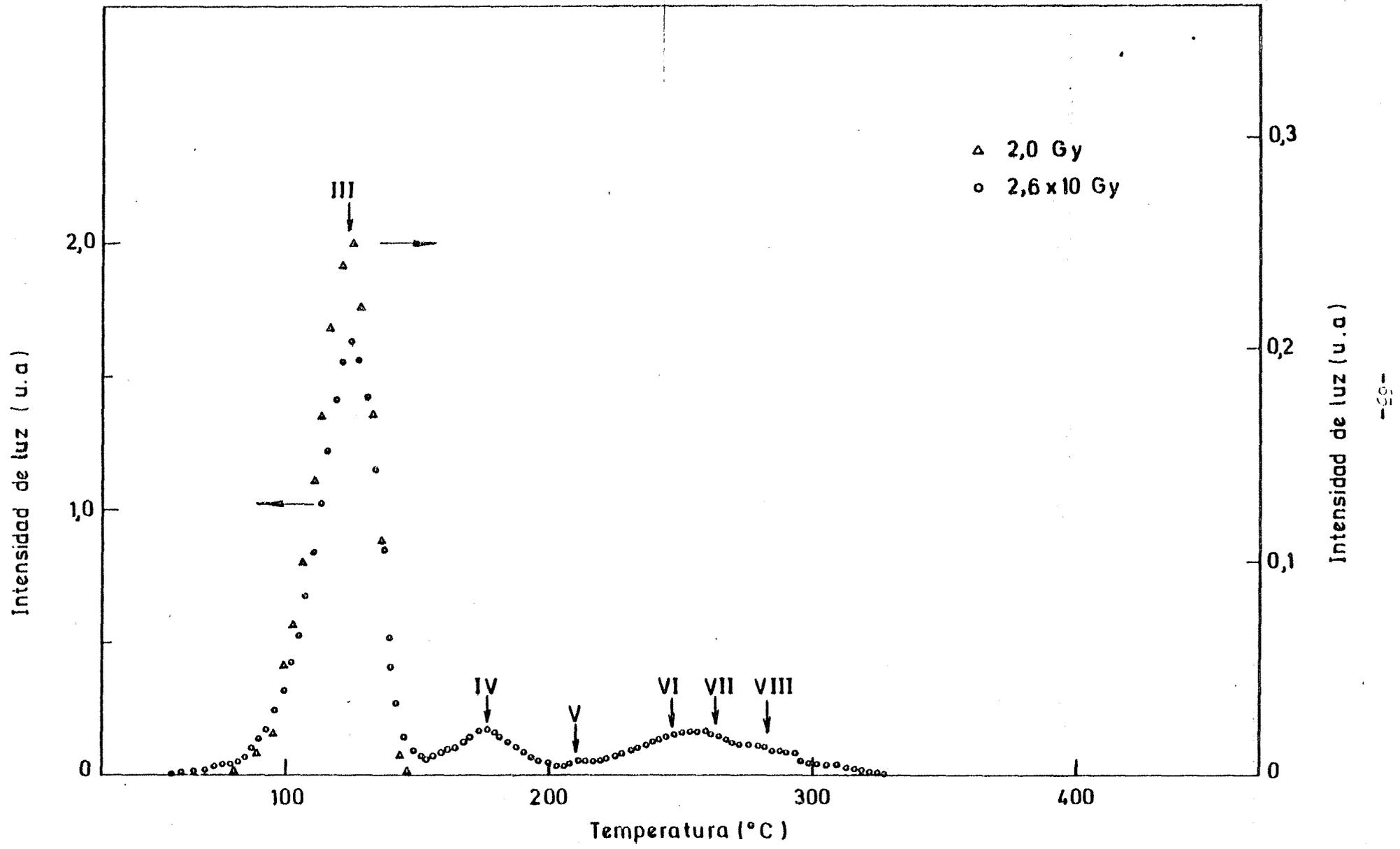


Fig. 33.- Evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis en LiF.

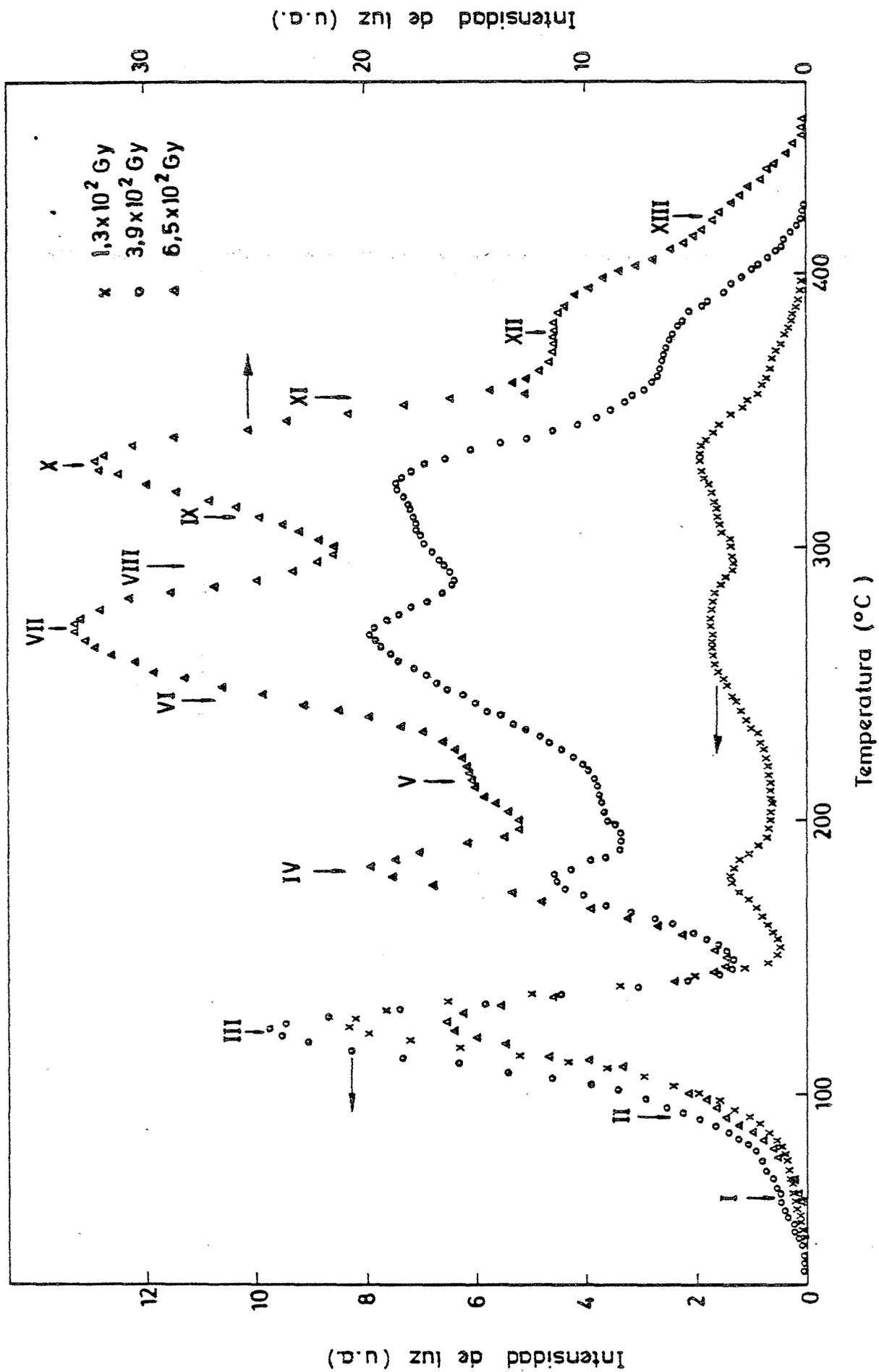


Fig. 34.- Evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis en LiF.

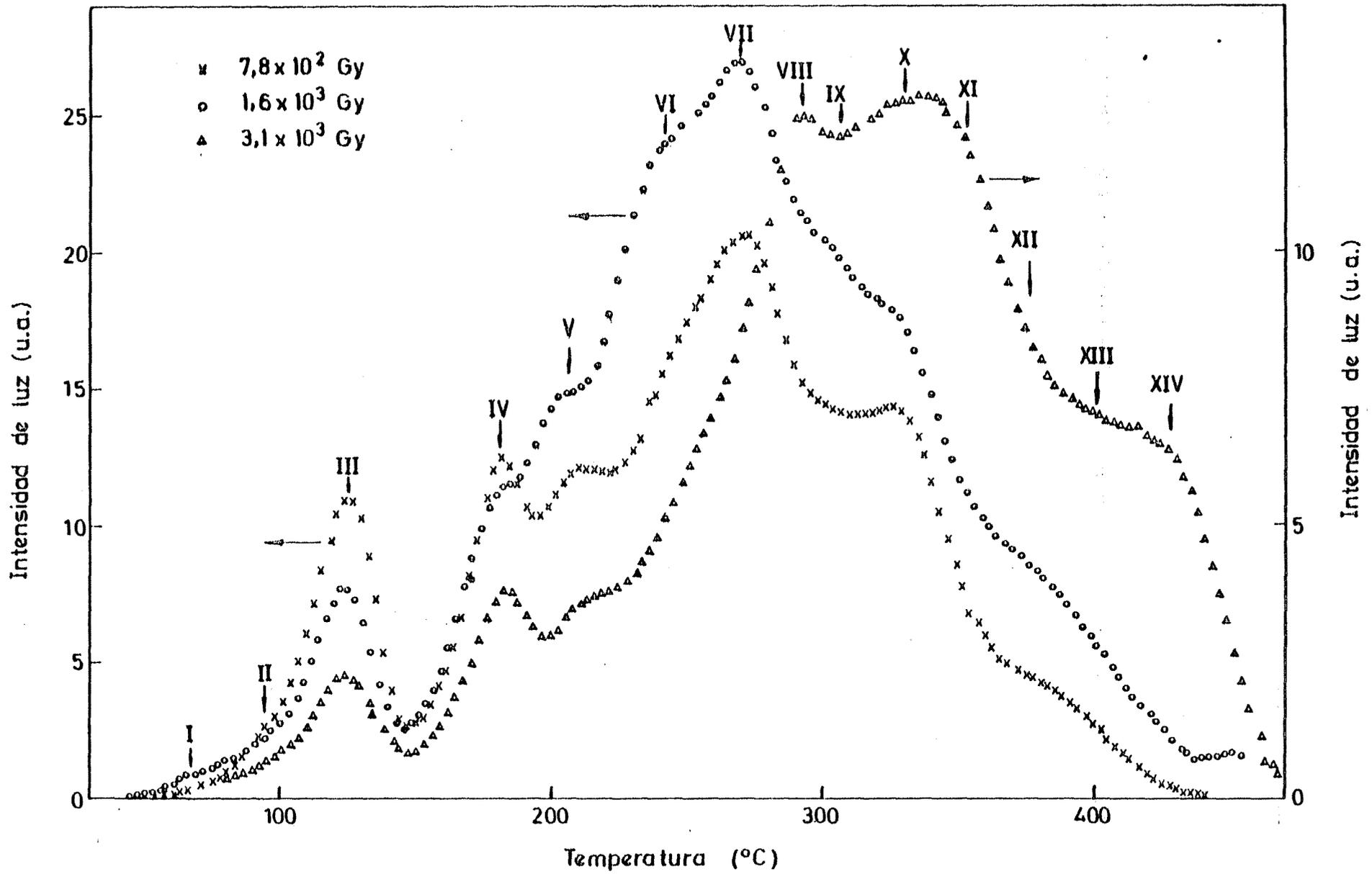


Fig. 35.- Evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis en LiF.

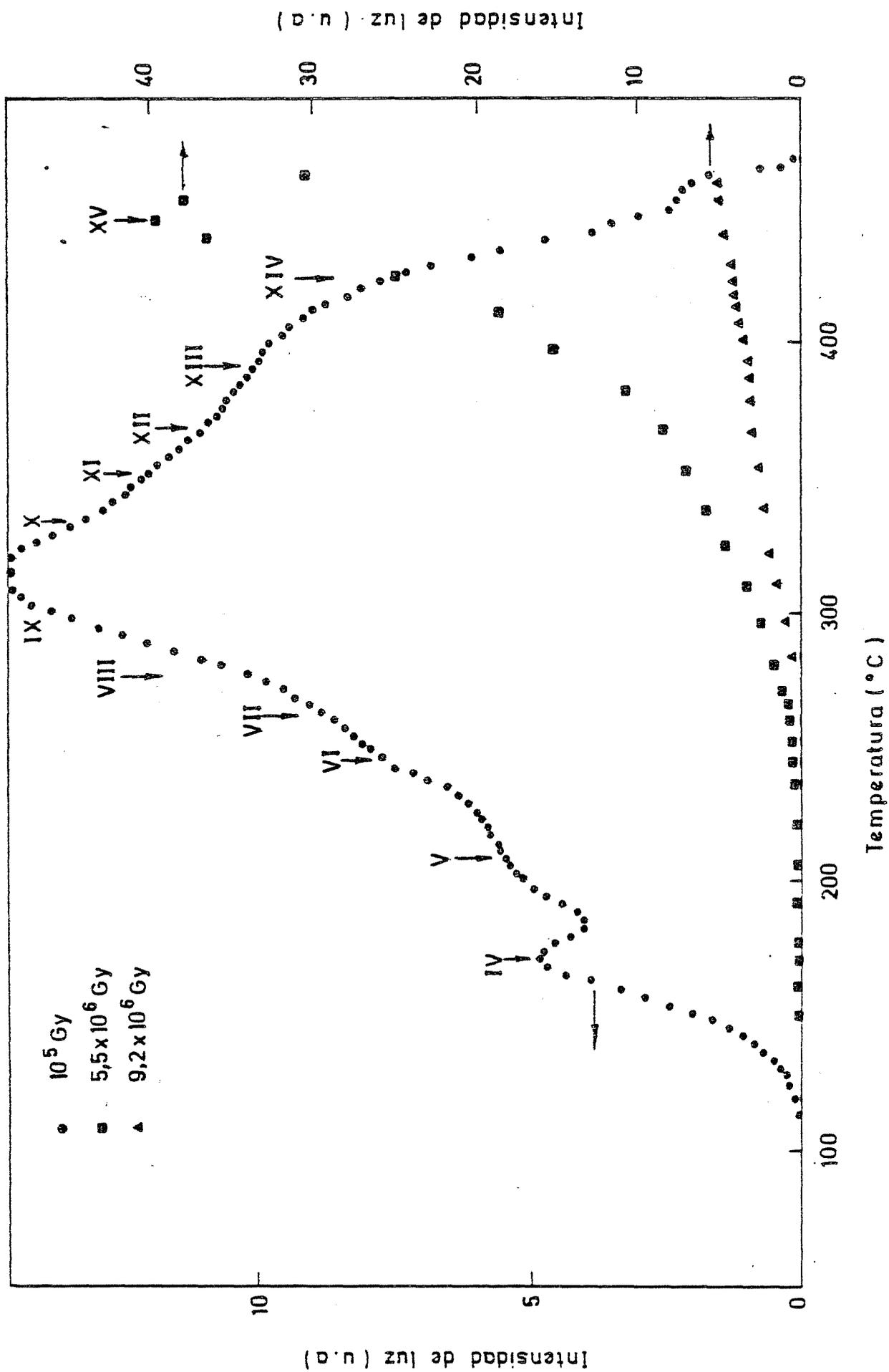


Fig. 36.- Evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis en LiF.

En la figura 37 se representa la variación que sufre el espectro de termoluminiscencia al deformar plásticamente las muestras antes o después de ser irradiadas a 6.4×10^2 Gy. Las deformaciones producidas en ambos casos eran del orden del 10 por ciento. Como puede observarse en esta figura al deformar el cristal antes de irradiar se aumenta la intensidad luminosa de los picos del espectro que aparecen a temperaturas inferiores a los 280°C ; después hay una ligera disminución por debajo del nivel de la muestra no deformada, para aumentar sensiblemente alrededor de los 400°C , apareciendo los picos XIII (395°C) y XIV (425°C) del espectro de termoluminiscencia que se observan en cristales irradiados a dosis más altas (fig. 35). Al deformar el cristal después de irradiar se aprecia una disminución de intensidad de luz en todos los picos del espectro. Es decir, un efecto totalmente opuesto al caso anterior.

Hay que hacer notar que en ambos casos no aparecen en el espectro de termoluminiscencia picos distintos de los que se encuentran en cristales sin deformar. Comparando los resultados obtenidos por deformación plástica en LiF comercialmente puro y LiF (TLD-100), observamos que en muestras deformadas antes de irradiar en ambos materiales aparece el mismo efecto, aumento de intensidad luminosa en los primeros picos del espectro y la aparición de picos a temperaturas superiores que no aparecían a esas dosis en los cristales sin deformar. En muestras deformadas después de irradiar se nota en el LiF comercialmente puro una disminución de la intensidad luminosa en todos los picos del espectro mucho mayor que en el LiF (TLD-100).

En la figura 38 se representan las formas de los picos del espectro de termoluminiscencia que se han podido resolver. En este material ha sido más difícil que en el TLD-100 resolver todos los picos del espectro, debido fundamentalmente al menor rendimiento luminoso que presenta este material frente al LiF (TLD-100).

De los quince picos que se observan en el espectro de termoluminiscencia se han podido resolver, adecuadamente, once, cuyos máximos están a las temperaturas siguientes: I (67°C), II ($\sim 98^\circ\text{C}$), III (125°C), IV -

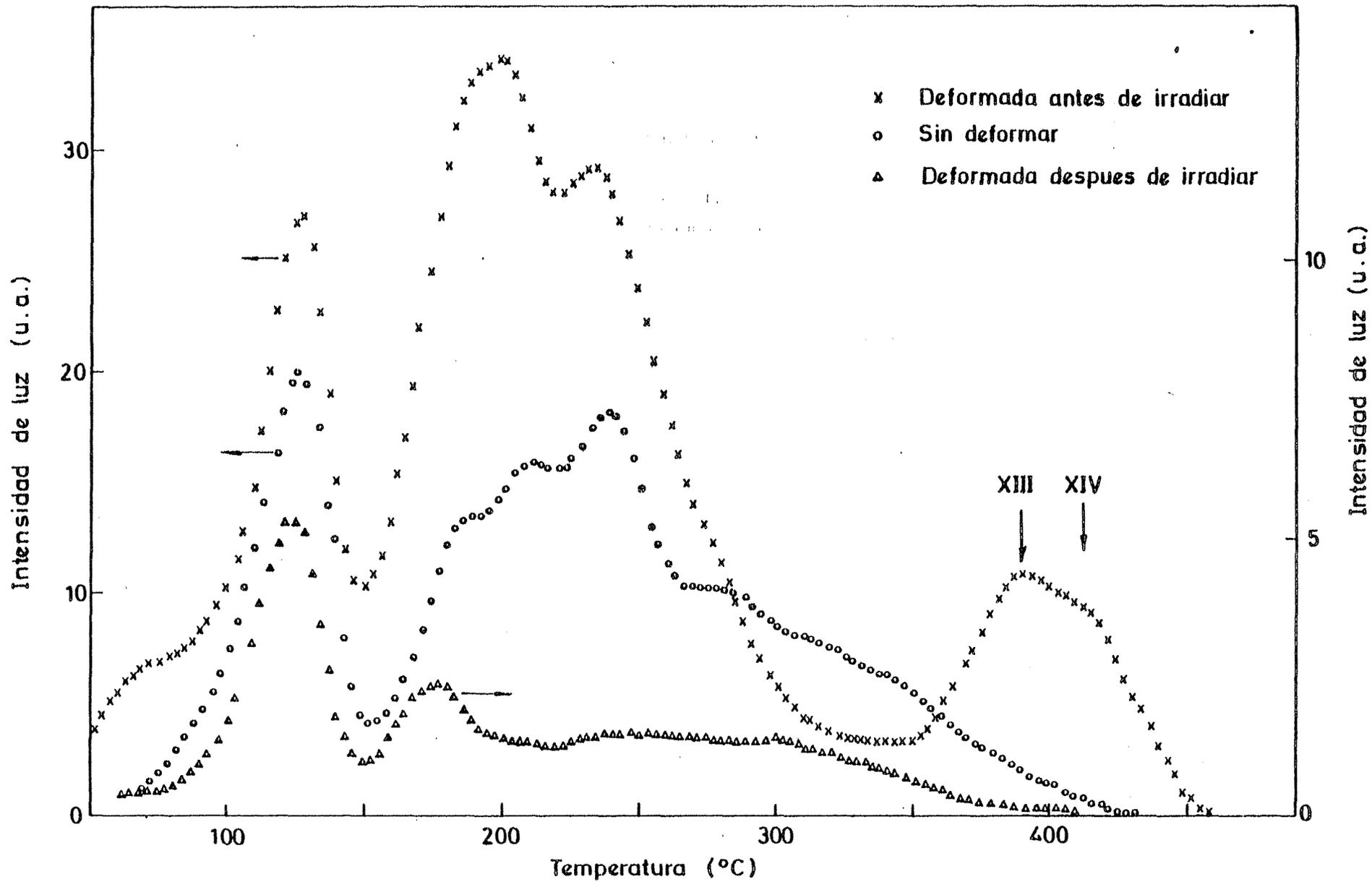


Fig. 37.- Variación del espectro de termoluminiscencia por efecto de la deformación plástica de la muestra en LiF. Deformación 10%. Dosis 6.4×10^2 Gy.

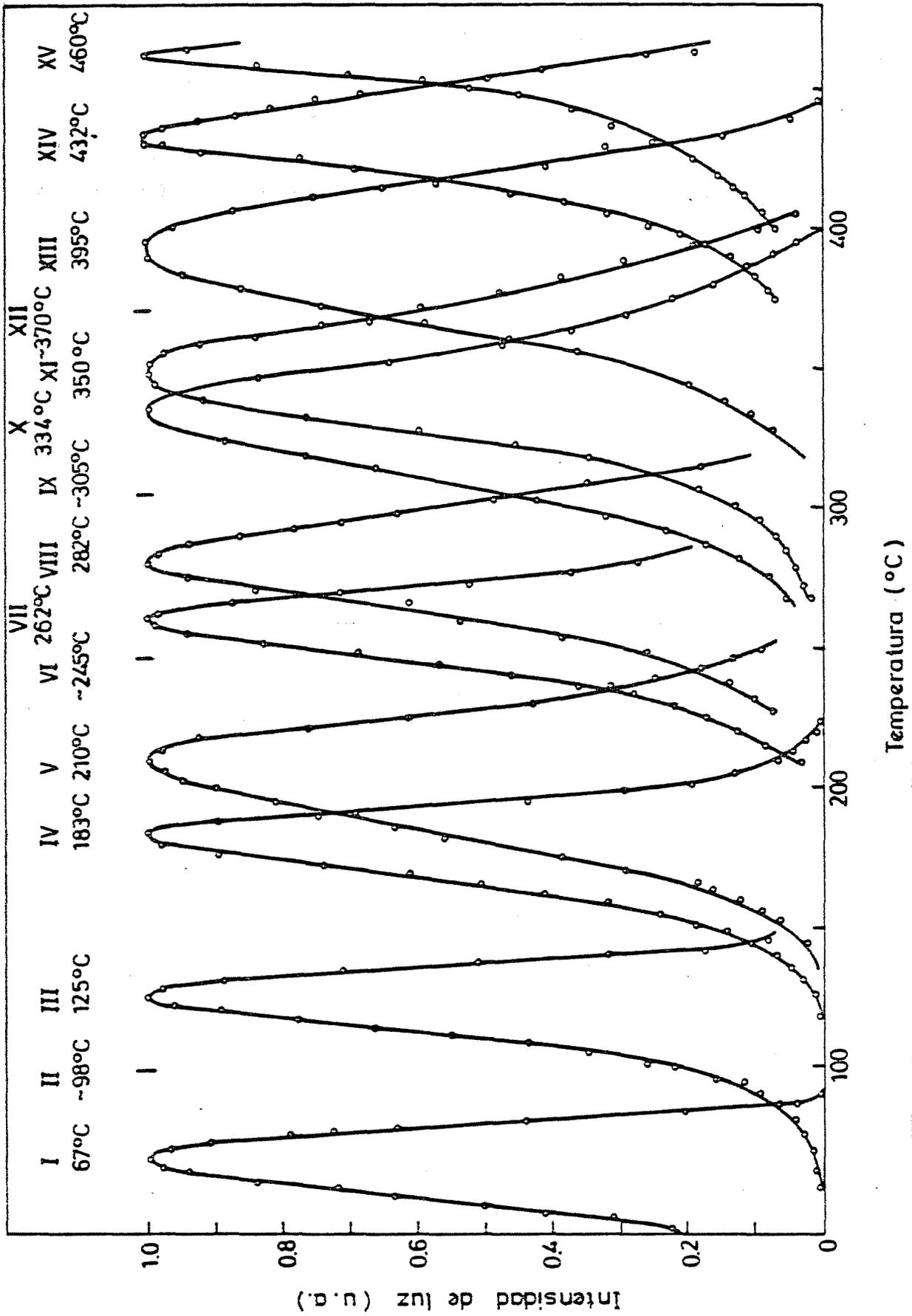


Fig. 38.- Forma normalizada de los picos del espectro de termoluminiscencia en LiF.

(183°C), V (210°C), VI (~ 245°C), VII (262°C), VIII (282°C), IX (~ 305°C) X (334°C), XI (350°C), XII (~ 370°C), XIII (395°C), XIV (432°C) y XV (460°C). Las temperaturas indicadas para los picos II, VI, IX y XII se han deducido de los hombros que aparecen en los diferentes espectros de termoluminiscencia. A las temperaturas de los máximos de los picos resueltos se les puede asignar, como en el caso del LiF (TLD-100), un límite de error de más o menos cinco grados.

A partir de la forma de los picos resueltos del espectro de termoluminiscencia se han calculado también las energías de activación (E) y factores preexponenciales (s) de los correspondientes procesos termoluminiscentes, utilizando los mismos métodos que en el caso del LiF (TLD-100). Para estos cálculos se han considerado cinéticas de primer orden, ya que del estudio de las curvas isothermas de extinción luminosa (fosforescencia) se observó, para los picos en que se pudo determinar, que éstos seguían cinéticas de primer orden. Por otra parte, tanto en los espectros de termoluminiscencia como al realizar el proceso de aislamiento de picos, no se observó ningún aumento en la temperatura de los máximos a la que aparecen los picos al aumentar la intensidad de éstos. Este hecho, como ya se ha indicado, da un fuerte apoyo para afirmar que los picos observados siguen cinéticas de primer orden. Los valores encontrados de estos parámetros aparecen en la Tabla III. En la discusión de resultados se comparan estos valores con los encontrados en el LiF (TLD-100).

3.2 Espectros de emisión.

En las figuras 39, 40 y 41 se representan los espectros de emisión luminosa correspondientes a cristales irradiados a 10^3 y 10^5 Gy. Los espectros se obtuvieron a distintas temperaturas, comprendidas entre 120 y 400°C. En cada temperatura se hizo un barrido en longitudes de onda entre 200 y 800 nm. Los valores de la intensidad luminosa se normalizaron a la banda de emisión de 425 nm presente en todas las temperaturas. En los espectros de emisión correspondientes a distintas temperaturas y dosis de irradiación aparecen prácticamente las mismas bandas de emisión,

TABLA III

Energías y factores preexponenciales calculados a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia y de las medidas de fosforescencia en LiF.

ENERGIAS DE ACTIVACION (eV)

Método	I 67°C	III 125°C	IV 183°C	VII 262°C	VIII 282°C	X 334°C	XI 350°C	XIII 395°C	XIV 432°C
1	0.81	1.12	1.32	1.81	1.60	1.53	1.80	1.56	3.20
2	0.84	1.16	1.37	1.87	1.65	1.58	1.86	1.62	3.31
3	0.78	1.15	1.64	1.64	1.17	1.47	1.42	1.56	2.26
4	0.76	1.14	1.63	1.63	1.14	1.45	1.39	1.54	2.25
5	0.76	1.23	—	1.47	1.06	1.43	1.23	1.59	2.38
6	0.81	1.15	1.45	1.89	1.57	1.55	1.79	1.56	3.75
Fosfor. Temper. máximo calcul.	0.22 52°C	0.40 [±] 0.01 119°C ± 9	0.41 [±] 0.05 168°C ± 23	0.78 [±] 0.08 243°C ± 25	0.80 [±] 0.08 286°C ± 31	1.18 [±] 0.1 317°C ± 28	1.33 [±] 0.1 351°C ± 31	1.57 [±] 0.1 390°C ± 27	1.67 [±] 0.1 421°C ± 28

FACTORES PREEXPONENCIALES (s⁻¹)

1	10 ¹⁰	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁵	10 ¹³	10 ¹¹	10 ¹³	10 ¹⁰	10 ²¹
2	10 ¹¹	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹⁶	10 ¹³	10 ¹¹	10 ¹³	10 ¹⁰	10 ²²
3	10 ¹⁰	10 ¹³	10 ¹⁶	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹⁴
4	10 ⁹	10 ¹³	10 ¹⁶	10 ¹⁴	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁹	10 ¹⁴
Fosfor.	10 ²	10 ³	10 ²	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹⁰

* Los valores de las energías y factores preexponenciales de los picos II, V, VI, IX, XII y XV no figuran por no haberse podido calcular.

1. Kelly, P.J. y Laubitz, M.J. (1967) [116]
2. Grossweiner, L.I. (1953) [117]
3. Kelly, P.J. y Laubitz, M.J. (1967) [118]
4. Lushchik (Cf. Chen, R. (1969) [118])
5. Keating, P.N. (1961) [119]
6. Halperin, A. y Braner, A.A. (1960) [120]

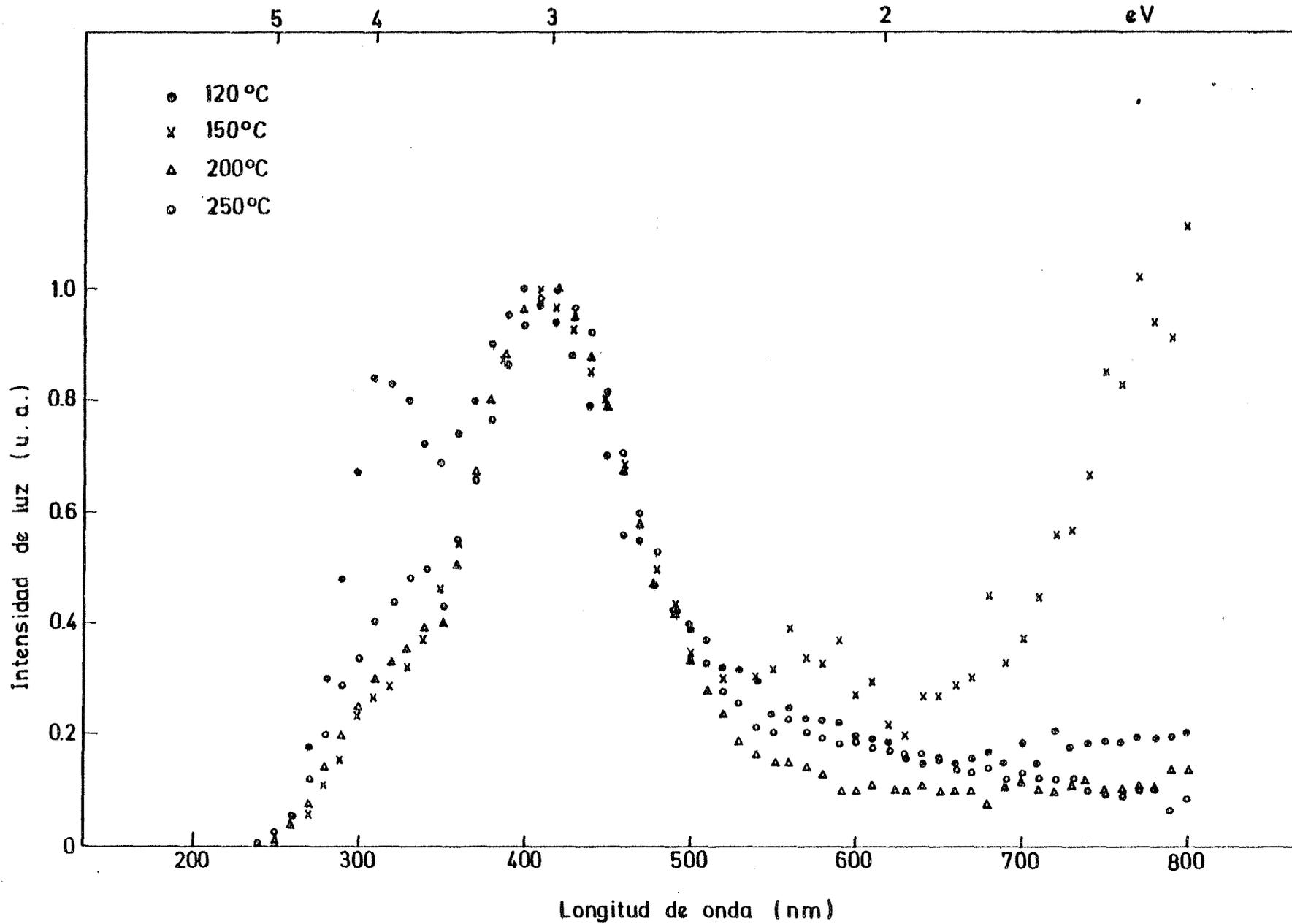


Fig. 39.- Variación con la temperatura del espectro de emisión en LiF. Dosis 10^3 Gy.

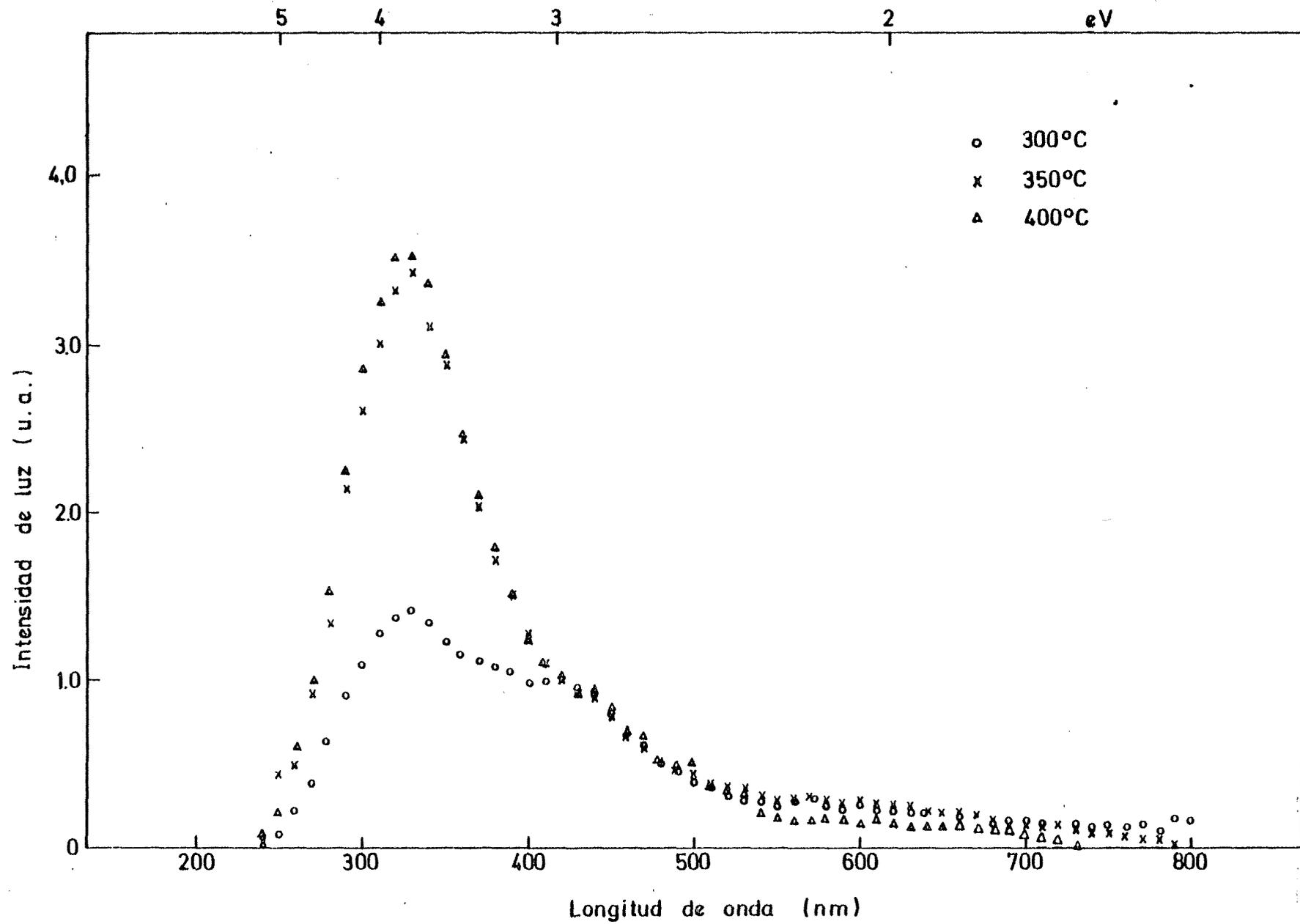


Fig. 40.- Variación con la temperatura del espectro de emisión en LiF. Dosis 10^3 Gy.

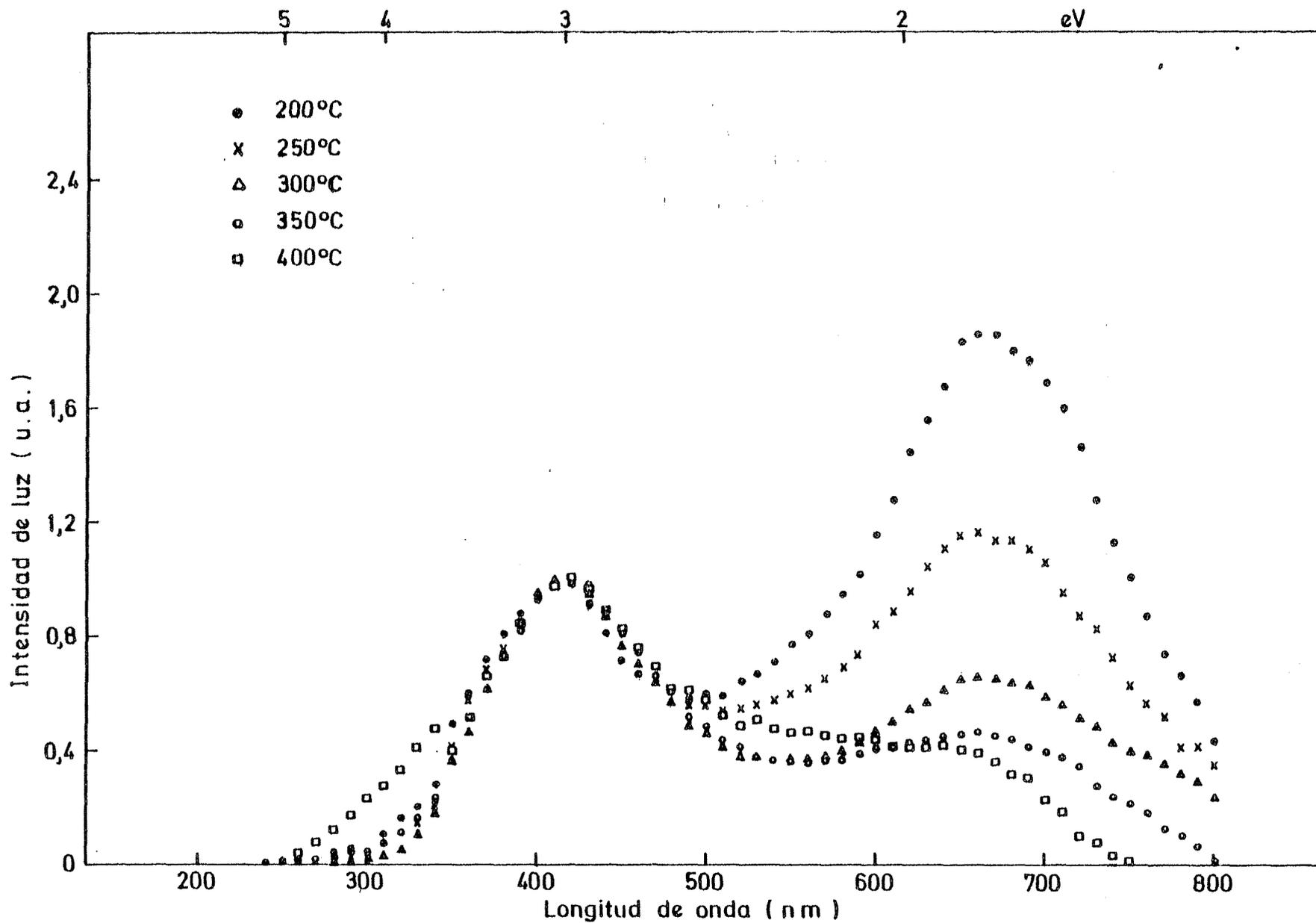


Fig. 41.- Variación con la temperatura del espectro de emisión en LiF. Dosis 10^5 Gy.

aunque sus intensidades relativas son diferentes. La situación en este material es mucho más compleja que la presentada por el LiF (TLD-100). En cristales irradiados a 10^3 Gy (Fig. 39 y 40) las bandas que aparecen más definidas son las correspondientes a 320, 425 y 760 nm. Hasta temperaturas de unos 250°C la banda de 425 nm es la de mayor intensidad de todo el espectro; a partir de esa temperatura la banda de emisión dominante es la correspondiente a 320 nm. Además de estas bandas bien definidas, aparecen en el espectro unos pequeños hombros con longitudes de onda alrededor de los 530, 590, 620 y 655 nm. En cristales irradiados a 10^5 Gy aparecen dos bandas de emisión claramente definidas a 420 y 655 nm (Fig. 41) Hasta temperaturas alrededor de los 250°C la banda de mayor intensidad es la correspondiente a 655 nm; para temperaturas superiores la banda dominante es la de 425 nm. Igual que en el espectro anterior realizado con cristales irradiados a dosis menores, aquí también aparecen pequeños hombros cuyas longitudes de onda están alrededor de los 320, 525, 590 y 750 nm. Tanto en este material como en el LiF (TLD-100), la banda de emisión situada alrededor de los 425 nm está presente y bien definida en todos los espectros de emisión de ambos materiales, notándose que en el LiF (TLD-100) esta banda es siempre dominante, mientras que en el LiF comercialmente puro el espectro de emisión muestra mayor dependencia con la temperatura.

De todas estas medidas se puede decir que todos los picos del espectro de termoluminiscencia emiten luz en las mismas longitudes de onda pero, sin embargo, la intensidad relativa de luz de los picos de emisión, es decir, la forma del espectro, es distinta para cada pico de termoluminiscencia. Este hecho afecta la forma de los picos de termoluminiscencia y hace que las medidas de fosforescencia sean especialmente indicadas para obtener valores correctos de las energías de activación y de los factores preexponenciales de los procesos termoluminiscentes.

3.3 Fosforescencia.

En las figuras 42 a 50 aparecen todas las componentes que se han po-

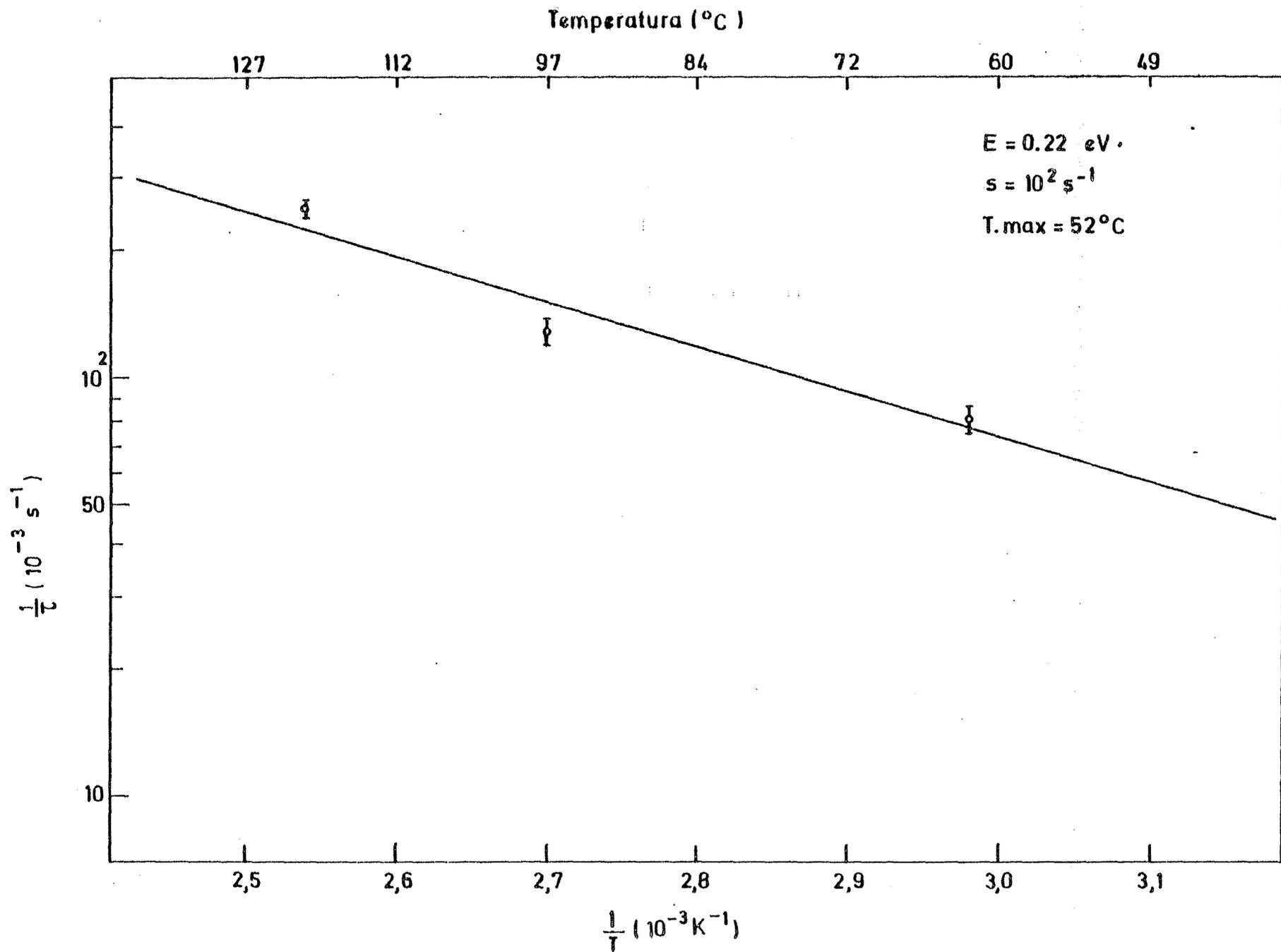


Fig. 42.- Variación con la temperatura de la vida media del pico I de termoluminiscencia del LiF.

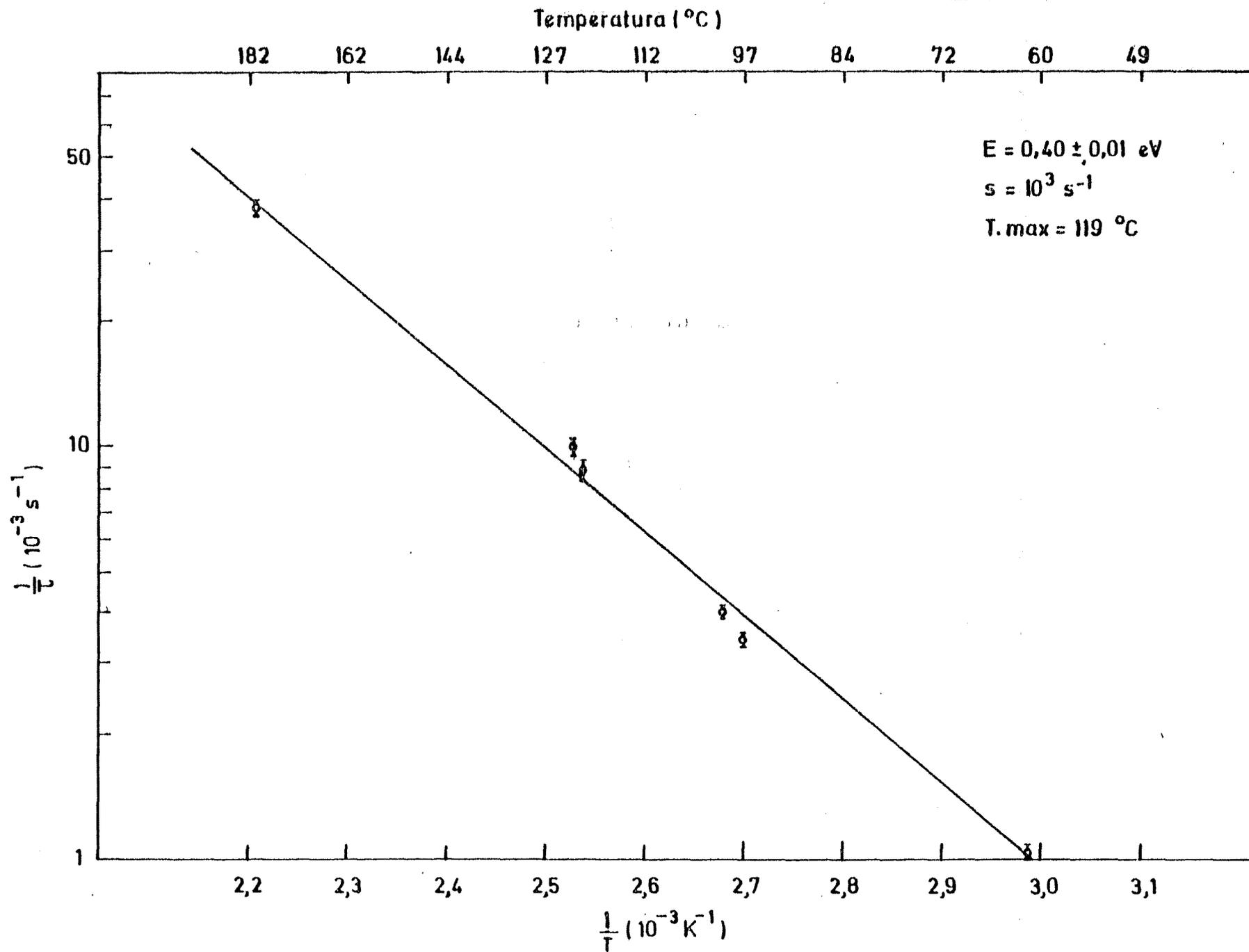


Fig. 43.- Variación con la temperatura de la vida media del pico III de termoluminiscencia del LiF.

Temperatura (°C)

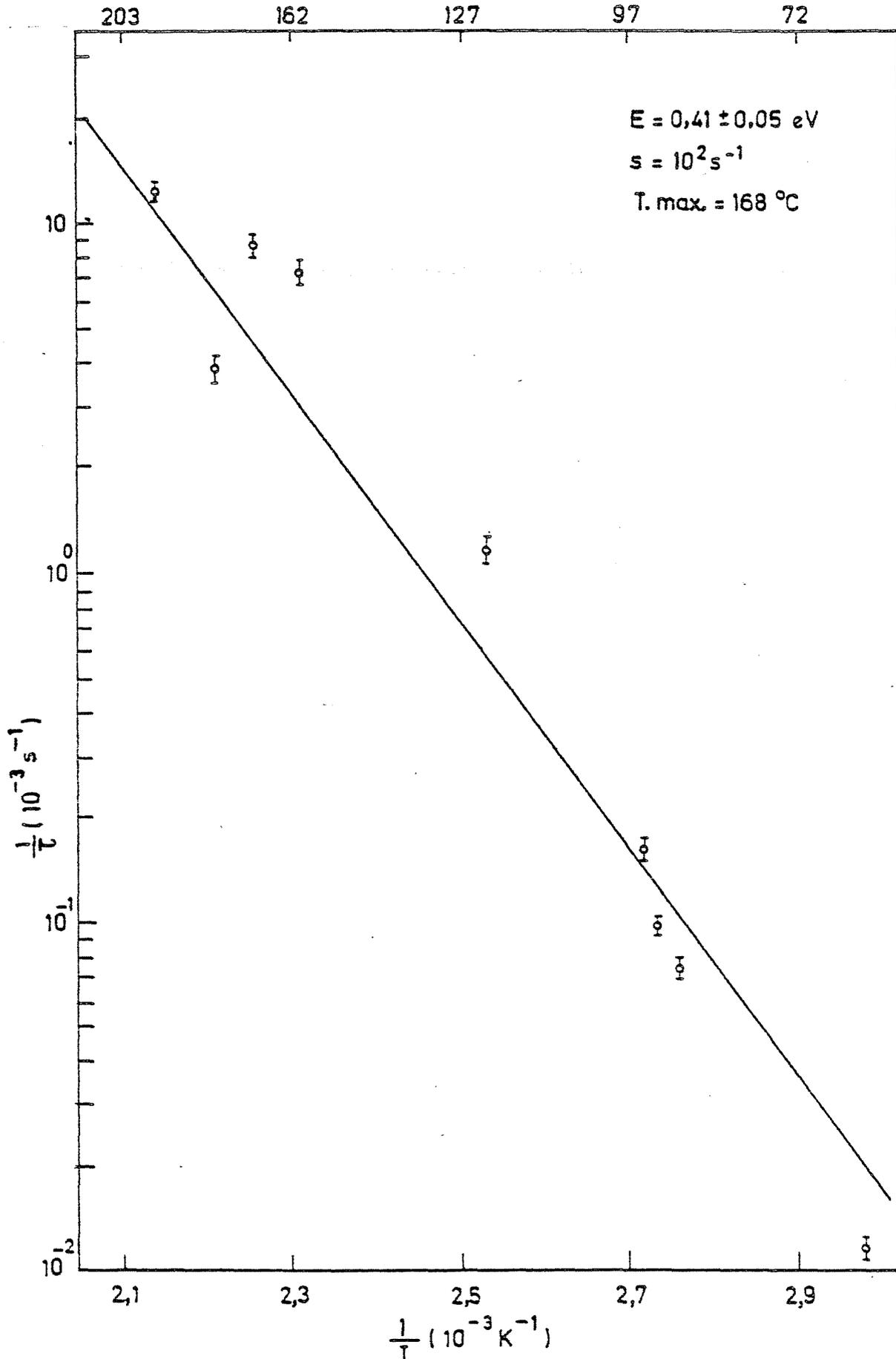


Fig. 44.- Variación con la temperatura de la vida media del pico IV de termo luminiscencia del LiF.

Temperatura (°C)

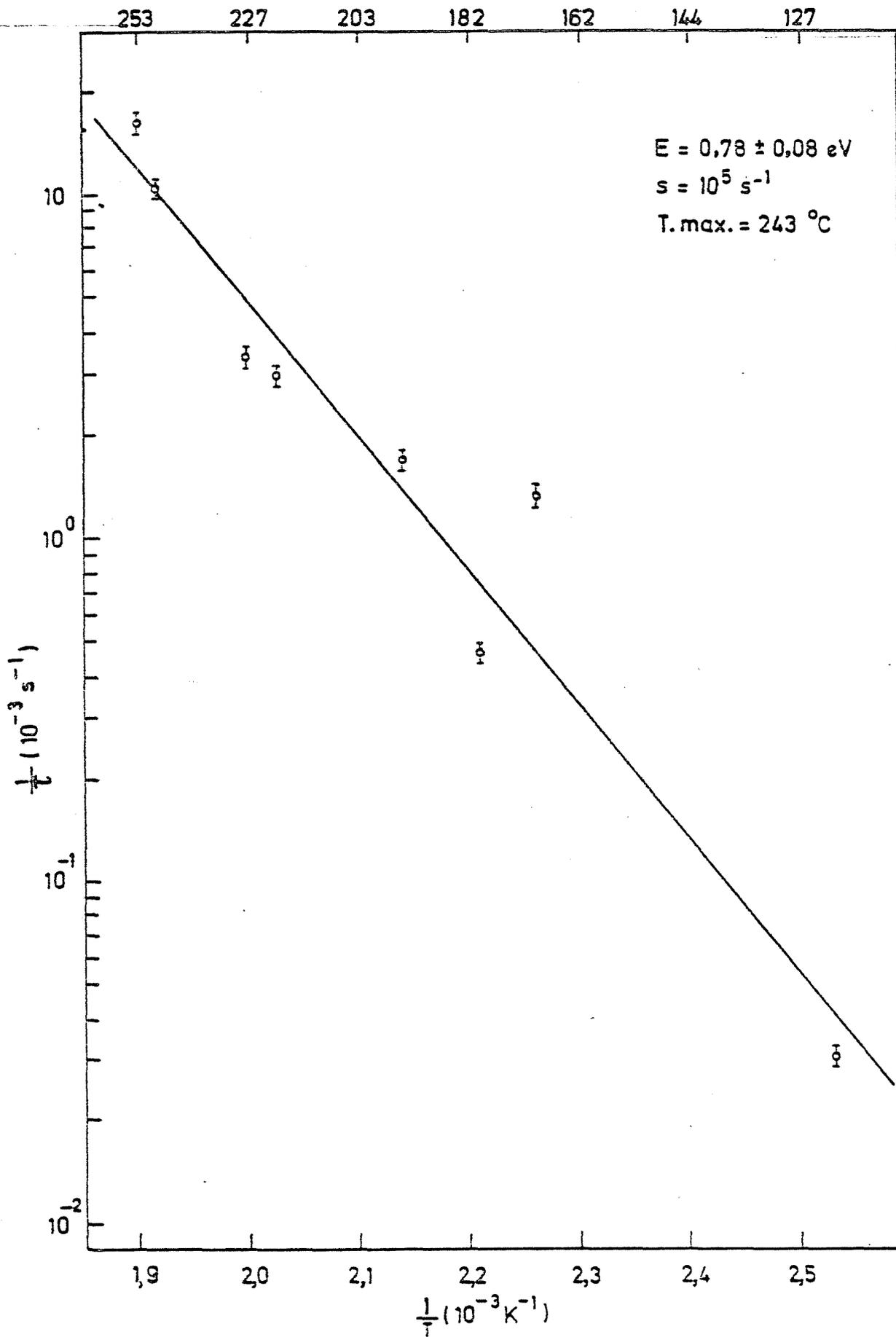


Fig. 45.- Variación con la temperatura de la vida media del pico VII de termoluminiscencia en LiF.

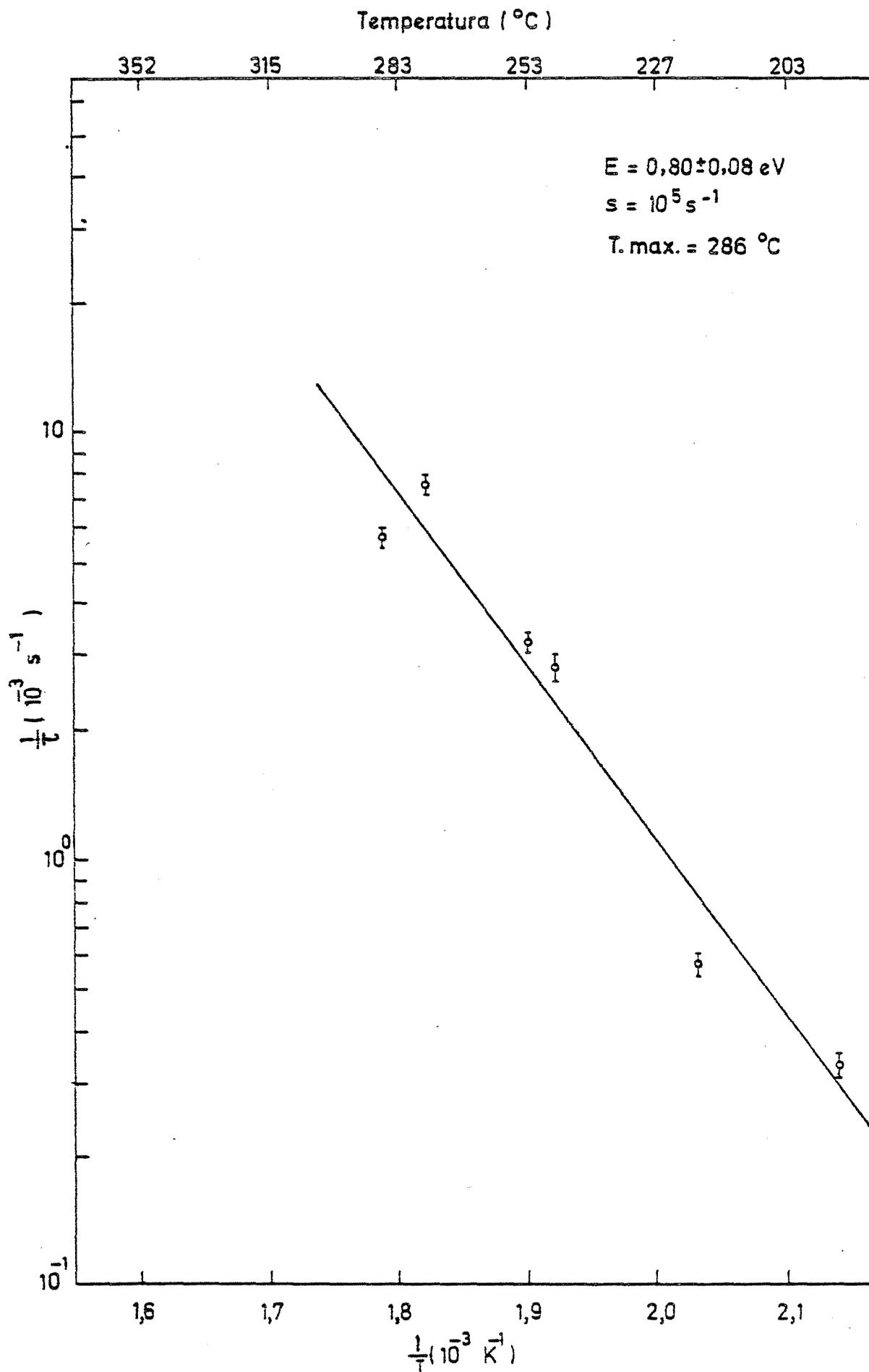


Fig. 46.- Variación con la temperatura de la vida media del pico VIII de termoluminiscencia del LiF.

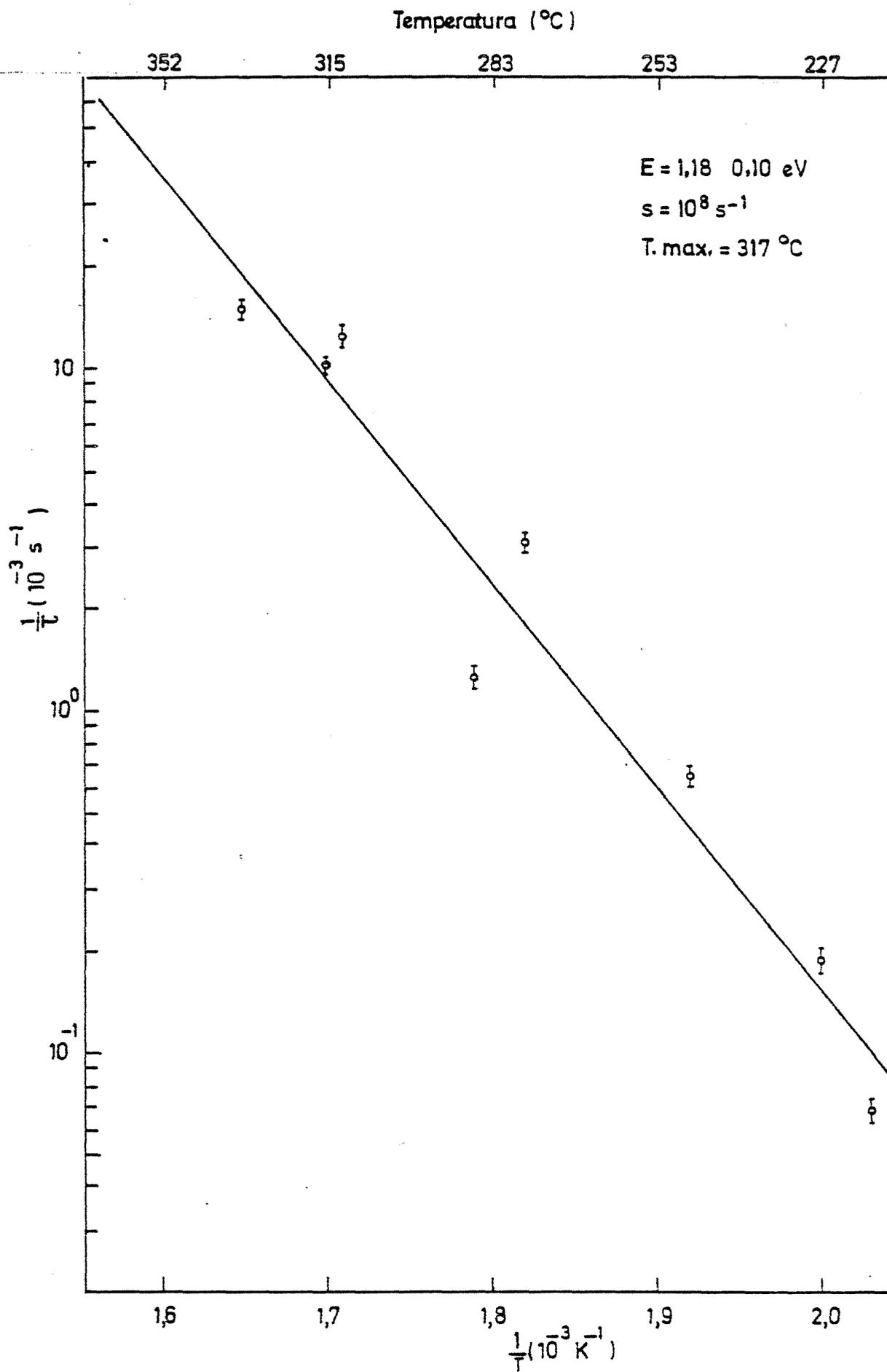


Fig. 47.- Variación con la temperatura de la vida media del pico X de termoluminiscencia del LiF.

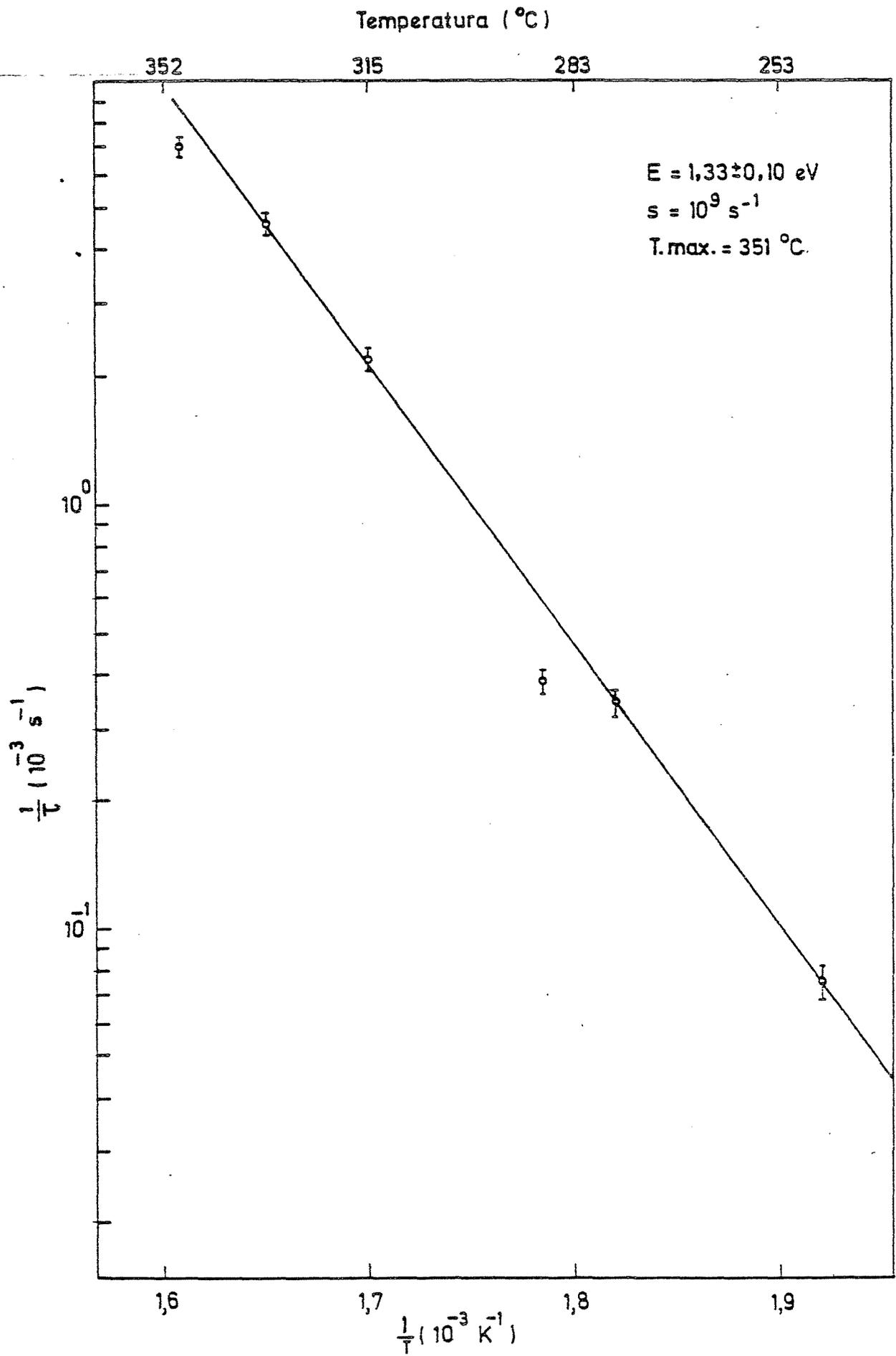


Fig. 48.- Variación con la temperatura de la vida media del pico XI de termo luminiscencia del LiF.

Temperatura (°C)

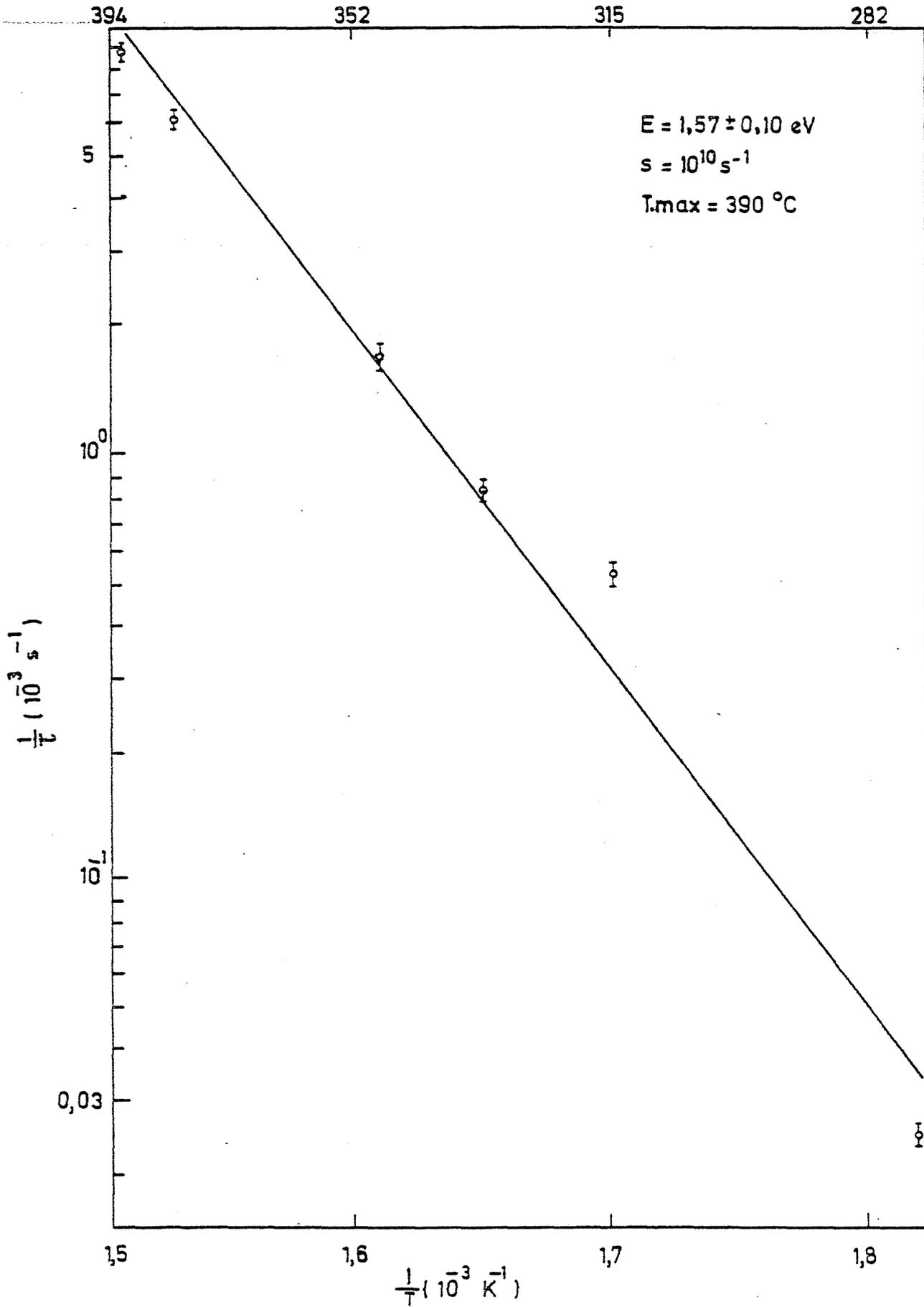


Fig. 49.- Variación con la temperatura de la vida media del pico XIII de term. luminiscencia del LiF.

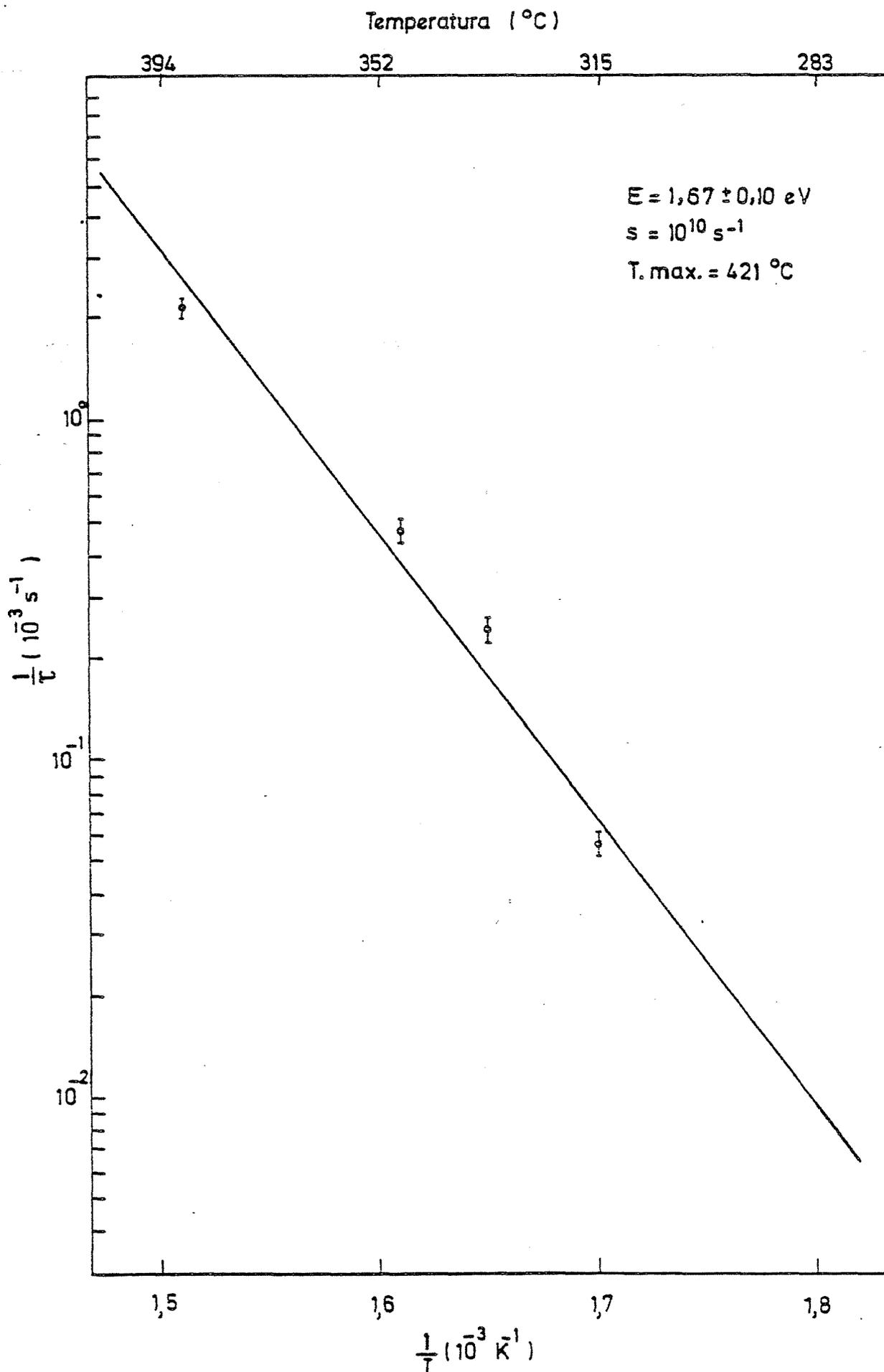


Fig. 50.- Variación con la temperatura de la vida media del pico XIV de term luminiscencia del LiF.

dido determinar a partir del análisis de las curvas isotermas de extinción luminosa. Los cristales se irradiaron con dosis comprendidas entre 10 y 10^5 Gy. En la Tabla III se indican los valores de las energías de activación (E) y factores preexponenciales (s) correspondientes a cada una de las componentes obtenidas de estas medidas. Así mismo se indican las temperaturas de los máximos de los picos de termoluminiscencia correspondientes a cada componente, calculados a partir de los valores de E y s y para la velocidad de calentamiento empleada en la obtención de los espectros de termoluminiscencia. Las componentes correspondientes a los picos II, V, VI, IX y XII no se han podido determinar por razones análogas a las expuestas en el estudio del LiF (TLD-100).

Los valores de los parámetros de las componentes I y XV son meramente indicativos, ya que se han calculado con muy pocos puntos experimentales. La aceptable coincidencia que aparece entre las temperaturas de los máximos de los picos calculadas a partir de las medidas de fosforescencia con las obtenidas en las medidas experimentales de termoluminiscencia, al igual que en el LiF (TLD-100), apoya fuertemente que la descomposición en exponenciales de las curvas isotermas de extinción luminosa se ha hecho correctamente.

Como se puede observar en la Tabla III, los valores de las energías de activación y factores preexponenciales calculados a partir de las curvas de extinción no se corresponden, sobre todo en los primeros picos, con los determinados a partir de los picos resueltos del espectro de termoluminiscencia.

3.4 Espectro de absorción óptica.

En la figura 51 se representa el espectro de absorción óptica correspondiente a un cristal irradiado a 10^5 Gy. En dicho espectro se observa una banda de absorción dominante y de gran intensidad alrededor de los 250 nm. Esta banda corresponde a los centros F. Otra banda de menor intensidad que la anterior, pero bien definida, aparece a 444 nm y corres

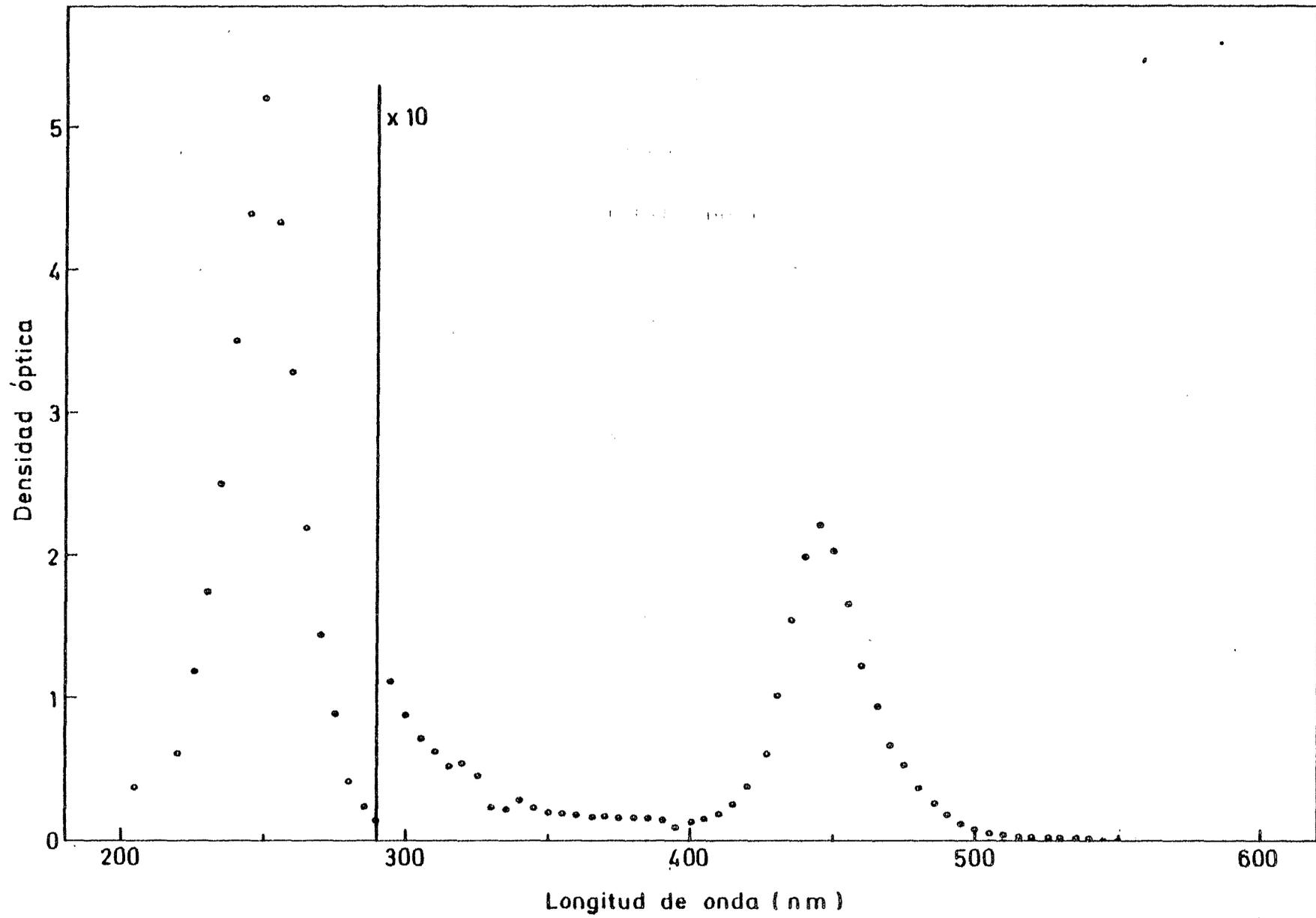


Fig. 51.- Espectro de absorción óptica del LiF. Dosis 10^5 Gy.

ponde a centros M. Entre estas dos bandas aparecen dos hombros de muy poca intensidad alrededor de los 320 y 380 nm respectivamente. Comparando el espectro de absorción del LiF comercialmente puro con el del LiF (TLD-100), observamos que en ambos espectros la banda dominante es la correspondiente a los centros F, situada alrededor de los 250 nm. La banda M, situada alrededor de los 444 nm, aparece también en los dos espectros, - siendo relativamente más intensa en el LiF comercialmente puro. Las bandas de 285, 310 y 380 nm, claramente definidas en el LiF (TLD-100), son prácticamente nulas en el LiF comercialmente puro. Este hecho apoya la idea de que estas bandas que aparecen a 285, 310 y 380 nm se deben a la presencia de impurezas divalentes en el cristal.

3.5 Estabilidad térmica de centros de color.

De la misma forma que se hizo con el LiF (TLD-100), se estudió en este material la relación que existe entre la termoluminiscencia y los centros de color creados en el cristal por efecto de las radiaciones. Para comprobar esta relación se midió la aniquilación térmica de los centros de color, en particular los centros F y M, cuando se somete el cristal a un calentamiento lineal al igual que se hace para obtener el espectro de termoluminiscencia. Todas las medidas, cálculos y correcciones para determinar la densidad de centros F se hicieron en forma análoga al caso del LiF (TLD-100).

En las figuras 52, 53 y 54 se representan los espectros de termoluminiscencia y la dF/dT correspondientes a cristales irradiados a 6.5×10^2 , 10^3 y 10^5 Gy respectivamente. El objeto de estas medidas es ver, como ya se hizo en el LiF (TLD-100), si a cada pico en la curva dF/dT le corresponde un pico en el espectro de termoluminiscencia. En la figura 52 se observa una clara correspondencia entre los picos II, III, IV, V, X, XI, XII y XIII del espectro de termoluminiscencia y los que aparecen en la curva dF/dT . Los picos VI, VII, VIII y IX del espectro de termoluminiscencia no encuentran una correspondencia precisa en la curva dF/dT . Sin embargo, en la figura 53 correspondiente a un cristal irradiado a mayor

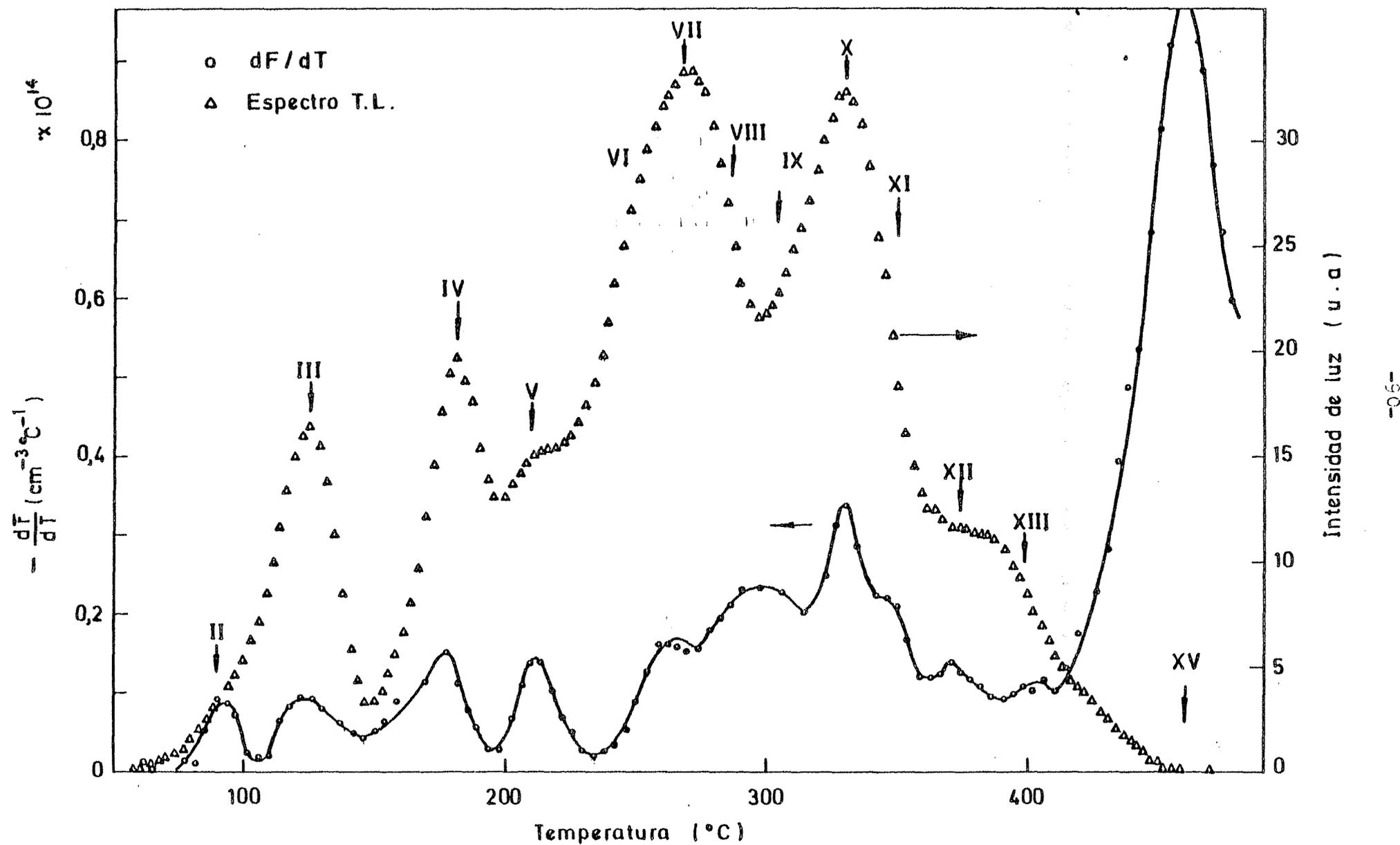


Fig. 52.- Variación de la derivada de la concentración de centros F respecto a la temperatura durante un calentamiento lineal en LiF. Dosis 6.5×10^2 Gy.

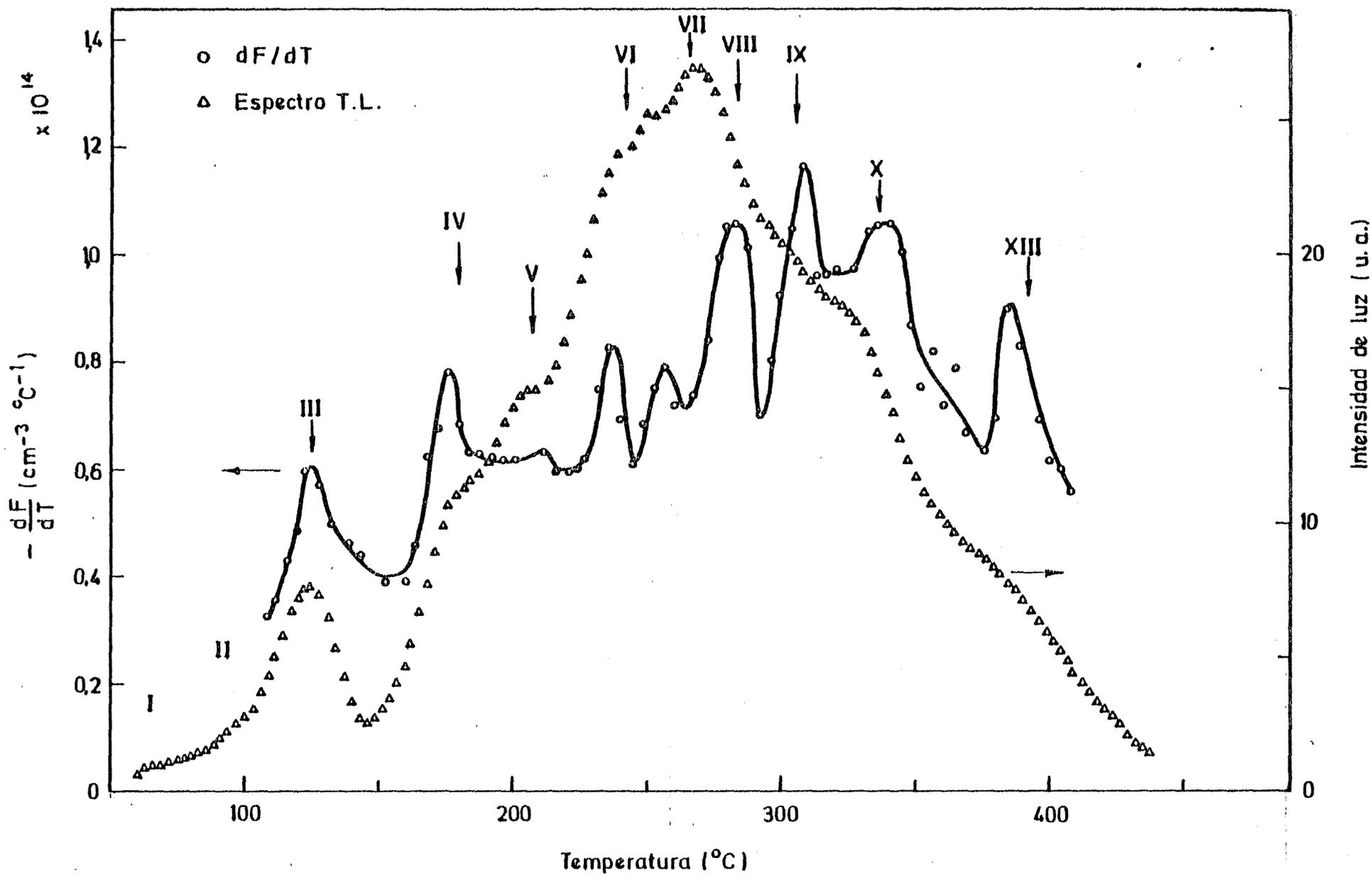


Fig. 53.- Variación de la derivada de la concentración de centros F respecto a la temperatura durante un calentamiento lineal en LiF. Dosis 10^3 Gy.

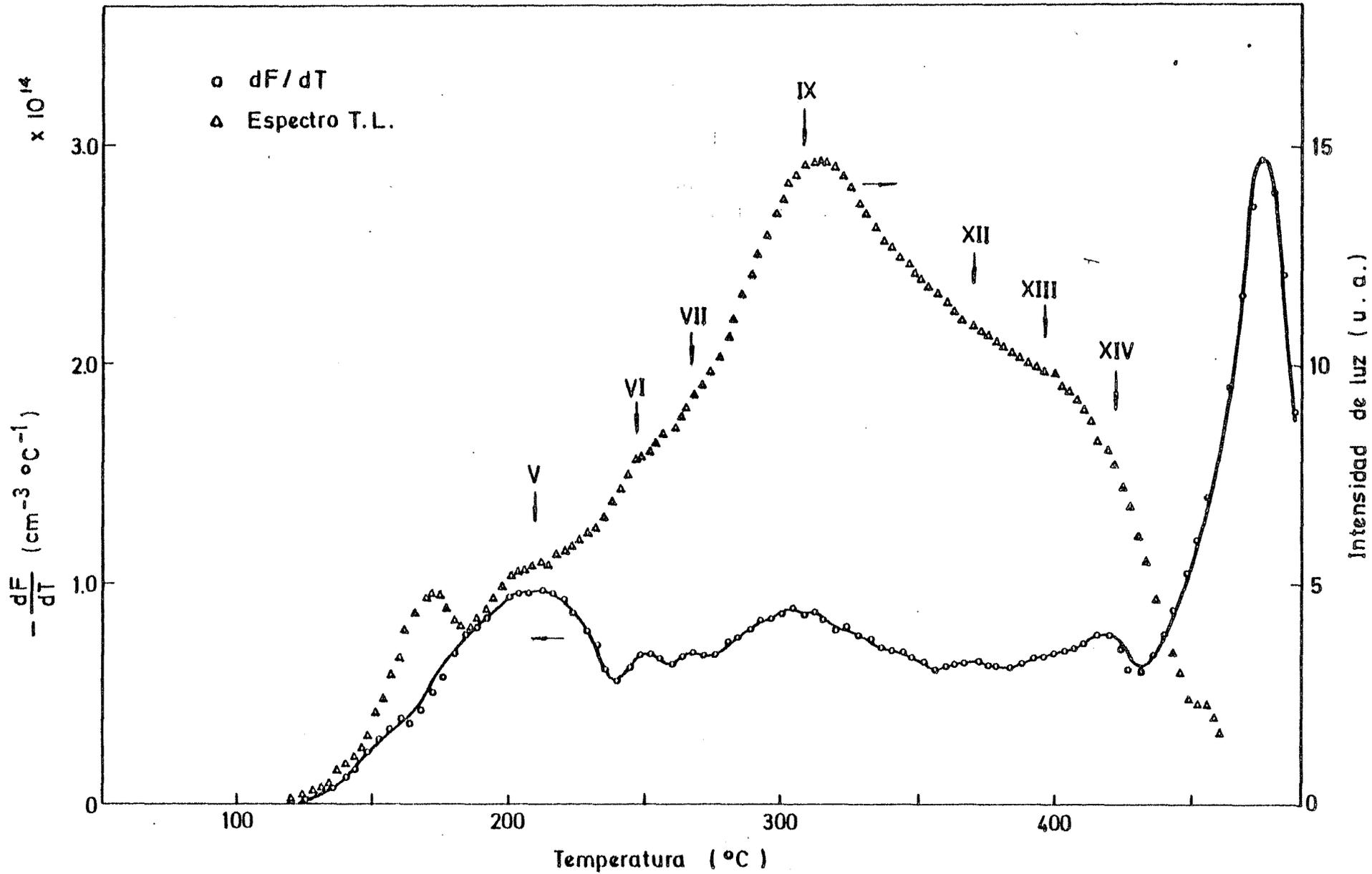


Fig. 54.- Variación de la derivada de la concentración de centros F respecto a la temperatura durante un calentamiento lineal en LiF. Dosis 10^5 Gy.

dosis, 10^3 Gy, los picos VI, VII, VIII y IX del espectro de termoluminiscencia tienen una clara correspondencia con los picos que aparecen en la curva dF/dT . En la figura 54 se puede apreciar la aparición en la curva dF/dT de un pico alrededor de los 420°C que se corresponde con el pico XIV del espectro de termoluminiscencia que no se puede observar en cristales irradiados a dosis más pequeñas. A la vista de estas curvas es muy importante resaltar el hecho de que en este material a cada pico del espectro de termoluminiscencia le corresponde un pico o un hombro en las curvas dF/dT , efecto que no ocurría en el LiF (TLD-100) en el que, como se recordará, al hacer la aniquilación térmica de centros F no se encontró ningún pico en la curva dF/dT que correspondiera fundamentalmente a los picos II y VI del espectro de termoluminiscencia ni de una manera clara a los picos III, IV y X. Al igual que en el caso del LiF (TLD-100) debe notarse que no hay proporcionalidad alguna entre la amplitud de los picos de termoluminiscencia y la amplitud de los picos correspondientes en dF/dT . Se estudió también la aniquilación térmica de la banda de absorción óptica a 444 nm correspondiente a centros M. En la figura 55 se representan los resultados de estas medidas. En ella se observa una disminución paulatina de la densidad óptica de esta banda en función de la temperatura, en la que se aprecia un escalón más acusado que coincide en temperatura con la posición del pico V (210°C) del espectro de termoluminiscencia.

3.6 Regeneración de termoluminiscencia mediante iluminación y deformación plástica.

En la figura 56 se representa el espectro obtenido al calentar el cristal después de haber hecho un borrado térmico hasta 200°C de una muestra irradiada a 10^5 Gy, que posteriormente fué iluminada durante una hora con luz F. En el espectro así obtenido aparecen dos picos cuyos máximos de temperatura están alrededor de los 125 y 180°C respectivamente. A partir de los 200°C el espectro comienza a estar perturbado por la contribución luminosa correspondiente al espectro de termoluminiscencia que

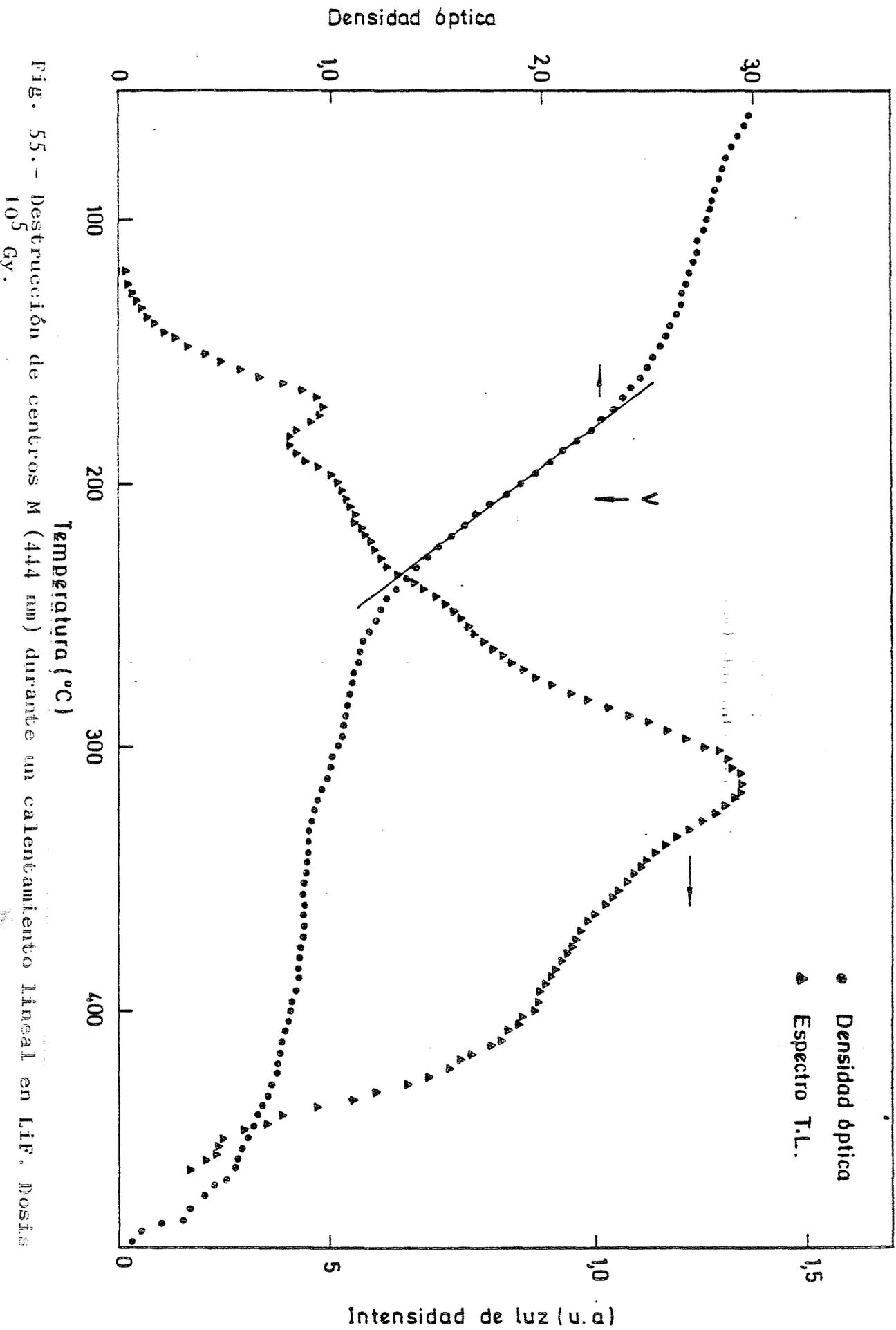


Fig. 55. - Destrucción de centros M (444 nm) durante un calentamiento lineal en LiF. Dosis 10^5 Gy.

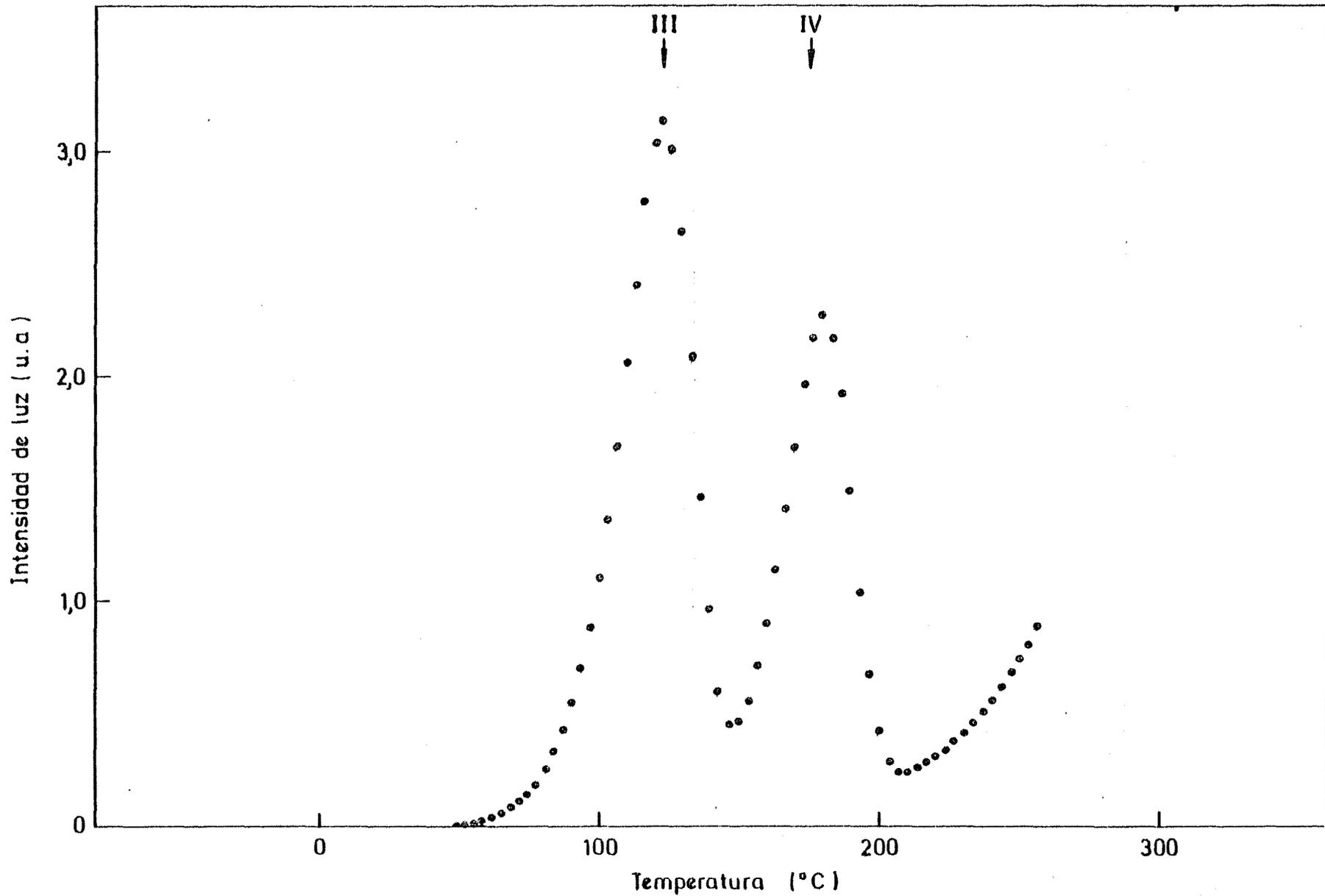


Fig. 56.- Espectro de termoluminiscencia fotoestimulada a temperatura ambiente con luz F en LiF. Borrado térmico a 200°C.

no ha sido borrado. Estos dos picos así regenerados se corresponden con los picos III y IV que aparecen en el espectro de termoluminiscencia de muestras irradiadas con rayos γ . Al igual que en el caso del LiF (TLD-100), la intensidad de estos picos es menor que los que se observan en los espectros de termoluminiscencia de muestras sólo irradiadas. Hay que hacer notar que el pico III regenerado al iluminar con luz F no aparece en el correspondiente espectro de termoluminiscencia de cristales irradiados con esta misma dosis (Fig. 36), fenómeno que se explicará en el capítulo de discusión de resultados.

En la figura 57 se representan los espectros obtenidos con cristales que después de irradiados a 10^5 Gy se borraron térmicamente hasta temperaturas de 200 y 250°C, siendo posteriormente deformados un 5 y un 10 por ciento respectivamente. En los espectros obtenidos al calentar nuevamente el cristal después de haber sido deformado, se observa la existencia de emisión luminosa en la zona del espectro que se había borrado térmicamente. Al igual que ocurría en el LiF (TLD-100), es muy difícil correlacionar los pequeños hombros que aparecen en estos espectros con los picos correspondientes del espectro de termoluminiscencia (indicado con flechas y números romanos), tal como ocurre en el caso de iluminar con luz F en lugar de deformar plásticamente la muestra.

4. Resumen de resultados

Para finalizar este capítulo se presenta un resumen de los resultados experimentales encontrados en LiF (TLD-100) y LiF comercialmente puro.

4.1 Resultados en LiF (TLD-100).

a. Se ha obtenido el espectro de termoluminiscencia de este material entre temperatura ambiente y unos 460°C. El espectro consta de 15 picos,

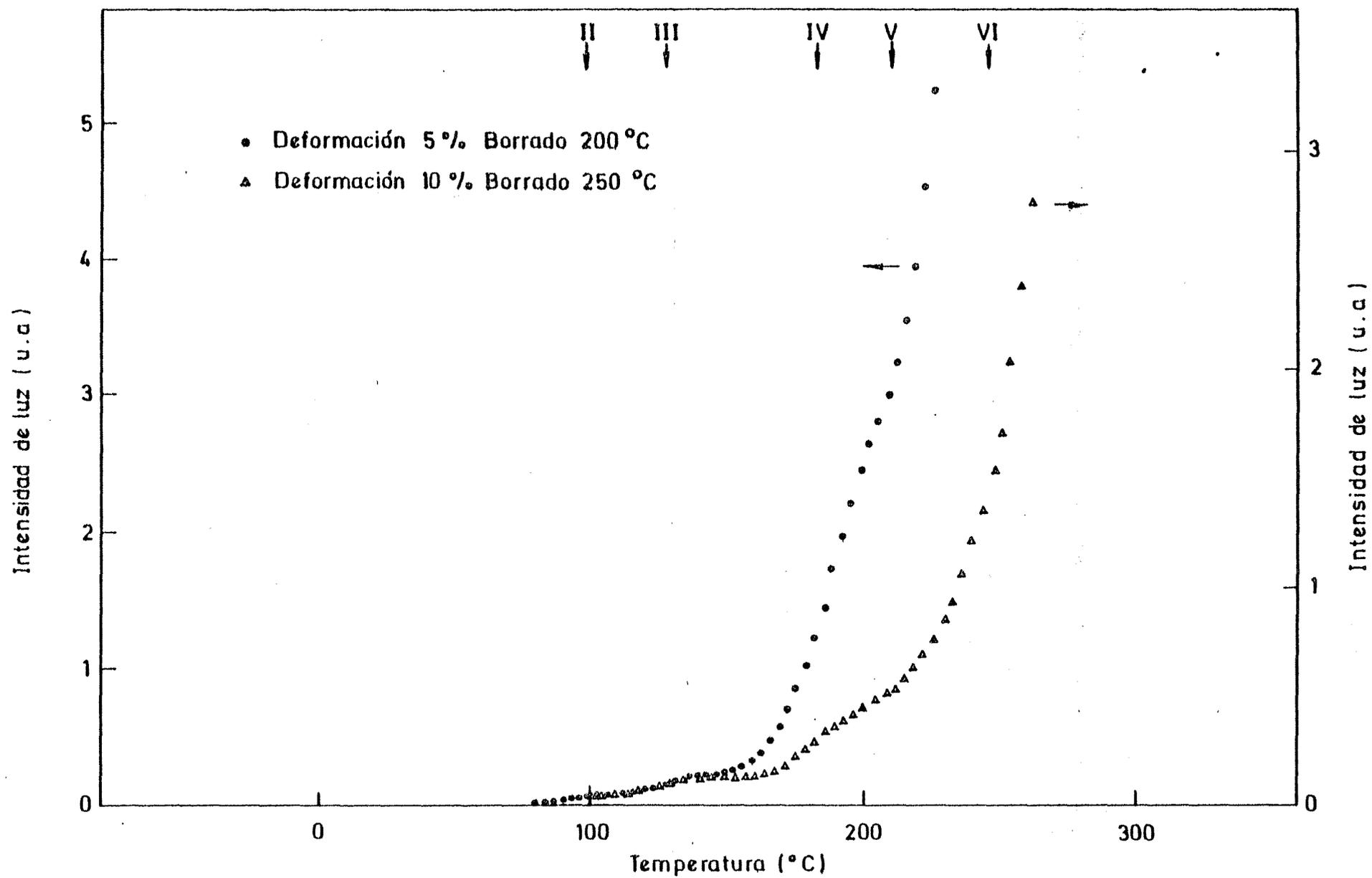


Fig. 57.- Espectro de termoluminiscencia producido por deformación plástica en muestras irradiadas y sometidas a un borrado térmico.

11 de los cuales obedecen a cinéticas de primer orden; no fué posible obtener con precisión las cinéticas que siguen los restantes picos. Se han calculado las energías de activación y los factores preexponenciales de la mayor parte de estos procesos termoluminiscentes a partir de medidas de fosforescencia. También se han obtenido las formas de la mayoría de los picos, encontrándose la ya acostumbrada diferencia en las energías de activación calculadas a partir de estas formas y las obtenidas mediante el estudio de la fosforescencia. Tabla I.

b. Para dosis menores que 10^2 Gy, el espectro de termoluminiscencia presenta un pico dominante (VI) alrededor de los 215°C . Al aumentar la dosis, empiezan a aumentar más rápidamente los picos de temperaturas superiores. Para dosis del orden de 10^5 Gy prácticamente desaparecen los picos que se observaban por debajo de los 200°C a dosis menores. Para dosis del orden de 10^7 Gy únicamente aparece el pico XV alrededor de los 450°C . Fig. 3 a 6.

c. El espectro de emisión luminosa presenta una banda dominante con un máximo entre 410 y 430 nm. Esta banda de emisión aparece en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Además de esta banda, aparecen otras de baja intensidad luminosa que se encuentran alrededor de los 355, 525, 625, 655 y 750 nm respectivamente. Fig. 12. La intensidad del máximo de la banda de emisión dominante (410-430 nm) va aumentando con la temperatura hasta unos 210°C , disminuyendo posteriormente al continuar aumentando la temperatura.

d. El espectro de absorción óptica de muestras irradiadas de este material presenta la banda correspondiente a centros F (250 nm), así como otras bandas más pequeñas alrededor de los 285, 310 y 380 nm atribuidas a centros Z. La banda correspondiente a centros M (444 nm) es todavía más pequeña que las anteriores. Fig. 23. Alrededor de los 200 nm aparece la banda de absorción debida al Titanio, en muestras no irradiadas. Esta banda no sufre alteración aparente al ser irradiadas las muestras.

e. Del análisis de las curvas de dF/dT en función de la temperatura, es decir, la derivada de la curva de aniquilación térmica de centros F, se ha encontrado que hay una correspondencia entre los picos que aparecen en estas curvas con los picos del espectro de termoluminiscencia, excepto los picos II y VI. Así mismo, los picos IV y X no aparecen claramente definidos en ellas. Fig. 24 a 26. Sin embargo, en la curva de aniquilación térmica de centros Z (Fig. 27) se observa un gran escalón alrededor de los 215°C, que se corresponde perfectamente con el pico VI del espectro de termoluminiscencia. Igualmente aparecen en estas gráficas - otros escalones más pequeños alrededor de los 110 y 160°C que se corresponden con los picos II y IV, respectivamente, del espectro de termoluminiscencia. Para el pico X del espectro de termoluminiscencia no se encuentra un escalón bien definido. Se puede decir que existe una correlación entre los picos del espectro de termoluminiscencia y las etapas de aniquilación térmica de centros F y Z.

f. Se ha observado que tanto la iluminación con luz F como la deformación plástica de muestras que han sido previamente irradiadas y sometidas a un borrado térmico parcial, regeneran la termoluminiscencia de éstas, si bien la intensidad de la misma es varios órdenes inferior a la termoluminiscencia obtenida en las muestras que son sólo irradiadas. Fig. 28, 29 y 31.

g. La deformación plástica y el templado de los cristales antes o después de irradiados produce variaciones de intensidad luminosa de los picos del espectro de termoluminiscencia, pero no induce la formación de nuevos picos. Fig. 8 a 10. Al realizar las medidas de corrientes eléctricas en cristales irradiados, no se ha observado ningún pico de corriente en todo el intervalo de temperatura considerado. Fig. 32.

4.2 Resultados en LiF.

a. Se ha obtenido el espectro de termoluminiscencia de este material entre temperatura ambiente y unos 460°C. El espectro consta de 15 picos, 10 de los cuales se ha podido determinar obedecen a cinéticas de primer orden; de los restantes no fué posible obtener el tipo de cinéticas. Se han obtenido las formas de la mayoría de los picos. También se han calculado las energías de activación y los factores preexponenciales de la mayor parte de estos procesos termoluminiscentes. Tabla III. De estos valores se ve que ninguno de los picos de este material se corresponde con los que aparecen en el LiF (TLD-100).

b. Para dosis menores de 10^2 Gy el espectro de termoluminiscencia presenta un pico dominante (III) a 125°C. Al aumentar la dosis comienzan a detectarse picos que aparecen a temperaturas más altas. Para dosis del orden de 10^5 Gy prácticamente desaparecen los picos del espectro que se observaban por debajo de los 150°C a dosis más bajas. Para dosis del orden de 5×10^6 Gy únicamente aparece el pico XV del espectro. Al aumentar la dosis también desaparece este pico, aunque se observa una cola de emisión que parece corresponder a un pico cuyo máximo debe de estar por encima de los 500°C. Fig. 33 a 36. Este efecto de la dosis sobre el espectro de termoluminiscencia es más acusado en este material que en el LiF (TLD-100).

c. El espectro de emisión luminosa de este material varía con la temperatura de manera más fuerte que en el LiF (TLD-100). En el espectro se observan claramente definidas cuatro bandas de emisión cuyos máximos están alrededor de los 320, 420, 655 y 760 nm. Además de estas bandas aparecen otras de menor intensidad situadas alrededor de los 525 y 590 nm. Fig. 39 a 41. Todos los picos del espectro de termoluminiscencia presentan el mismo espectro de emisión, aunque las intensidades luminosas relativas de las bandas son distintas.

d. El espectro de absorción óptica presenta una banda de absorción a 250 nm correspondiente a los centros F. Así mismo, a 444 nm aparece la banda de absorción correspondiente a los centros M. Fig. 51. En este material las bandas de absorción debidas a centros Z situadas alrededor de los 285, 310 y 380 nm son prácticamente inapreciables.

e. Del análisis de las curvas dF/dT en función de la temperatura, se deduce que existe una correspondencia entre los picos que aparecen en estas curvas con todos los picos que aparecen en el espectro de termoluminiscencia. Fig. 52 a 54. En la curva de decoloración de centros M se observa una disminución paulatina de la densidad óptica en función de la temperatura, en donde únicamente se ve claramente definido un escalón alrededor de los 210°C, que se corresponde con el pico V del espectro de termoluminiscencia. Fig. 55.

f. Se ha observado que tanto la iluminación con luz F como la deformación plástica de cristales que han sido previamente irradiados y sometidos a un borrado térmico parcial, regeneran la termoluminiscencia de éstos, si bien la intensidad de la misma es inferior a la termoluminiscencia obtenida en los cristales que son solamente irradiados. Fig. 56 y 57.

g. Al igual que en el LiF (TLD-100) en este material la deformación plástica de los cristales antes o después de irradiados produce variaciones de intensidad luminosa de los picos de termoluminiscencia, pero no induce la formación de nuevos picos. Fig. 37.

CAPITULO III

Discusión de resultados

En el presente estudio de la termoluminiscencia de LiF puro y de la variedad dosimétrica LiF (TLD-100) se ha visto claramente que en estos materiales los picos empleados en medidas dosimétricas, especialmente el pico VI del LiF (TLD-100), son de naturaleza análoga a los que se observan a dosis más altas. En otras palabras, no se ha encontrado razón alguna para suponer que estos picos del espectro de termoluminiscencia se deban a fenómenos distintos de los correspondientes a los restantes picos del espectro de este material. La similitud de la termoluminiscencia de estos materiales con la de otros haluros alcalinos puros o con impurezas alcalino térreas es completa.

Comencemos analizando los parámetros que caracterizan los procesos que originan los picos de termoluminiscencia, es decir, la energía de activación térmica (E) y el factor preexponencial o constante de reacción (s). Para el cálculo de dichos parámetros se han utilizado, cuando ha sido posible, dos métodos, uno en el que es preciso determinar previamente la forma de los picos del espectro de termoluminiscencia y otro basado en el estudio de las curvas de extinción luminosa a temperatura constante (fosforescencia). En la Tabla I se presentan los valores de los parámetros E y s correspondientes al LiF (TLD-100), obtenidos a partir de la forma de los picos resueltos del espectro de termoluminiscencia aplicando, como ya se ha dicho, diferentes modelos de cálculo. Los errores correspondientes a las energías de activación E calculadas por estos métodos se deben fundamentalmente, por un lado a la imprecisión con que se obtiene la forma de los picos, y por otro a las aproximaciones matemáticas introducidas en el método de cálculo propuesto por cada autor [23]. Como resultado de ambos se ha estimado para las energías de activación E calculadas de esta manera un límite de error de un 25 por ciento. En la misma Tabla I aparecen los valores de E y s calculados a partir de las medidas de fosforescencia. Como ya se ha dicho, los errores de las ener-

gías de activación E así calculadas son en cada caso los correspondientes de la recta de ajuste. En la referida Tabla I se aprecia la diferencia entre los valores de la energía de activación E calculados a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia y los calculados por medidas de fosforescencia. La mayor diferencia se observa en los valores de la energía correspondiente a los picos II, V, VI, VIII, X y XII, en los que los valores calculados a partir de la forma de los picos son aproximadamente superiores en un factor dos a los calculados con las medidas de fosforescencia. Igualmente, los valores de los factores preexponenciales correspondientes a los picos II, V, VI, VIII, X y XII calculados según la forma de los picos de termoluminiscencia son varios órdenes de magnitud superiores a los calculados por medidas de fosforescencia; en un caso son del orden de 10^{12} a 10^{16} s^{-1} y en otro de 10^4 a 10^7 s^{-1} . Las diferencias entre ambos métodos se pueden atribuir, por un lado, a que de los métodos basados en el conocimiento de la forma del pico no se obtienen los parámetros E y s de modo independiente; de hecho se suele suponer que s está comprendido entre 10^8 y 10^{12} s^{-1} y se intenta calcular un valor de E compatible con valores de s comprendidos en este intervalo. Por otra parte, la forma de los picos puede estar alterada por otros fenómenos como, por ejemplo, el cambio de rendimiento luminoso con la temperatura, o variaciones del espectro de emisión con la temperatura. Por tanto, los valores de E y s calculados a partir de las medidas de fosforescencia ofrecen mucha más garantía, por un lado, porque los parámetros E y s se obtienen de manera independiente, y por otro lado, por no estar afectados por dependencias incontroladas o inesperadas de la temperatura, ya que ésta se mantiene constante en este tipo de medidas.

La concordancia entre los valores de las temperaturas de los máximos de los picos obtenidos por resolución de los picos del espectro de termoluminiscencia con las temperaturas calculadas a partir de cada pareja de valores E y s calculados por fosforescencia y para la velocidad de calentamiento empleada en termoluminiscencia, es un apoyo para considerar que la descomposición de las curvas de fosforescencia, asunto siempre delicado, ha sido realizada adecuadamente. Únicamente la temperatura

correspondiente al pico VI (208°C) encontrada por resolución del pico de termoluminiscencia y la calculada a partir de los valores E y s encontrados en fosforescencia (228°C) difiere algo más de lo que cabe esperar. Este hecho puede ser debido a la posible influencia de un pico de muy poca intensidad, situado alrededor de los 225°C, que se encuentra enmascarado debajo del pico VI, como ya se indicó en el capítulo de resultados.

Si comparamos los valores de E y s calculados a partir de las formas de los picos del espectro de termoluminiscencia encontrados en este trabajo con los de otros autores que han utilizado el mismo método, Tabla II, vemos que hay una buena concordancia [75], [78], [81], [100], [101]. Recientemente Fairchild y otros [81] han hecho un estudio detallado en este sentido y han resuelto los picos del espectro de termoluminiscencia (obtenidos con una velocidad de calentamiento de 10°C/min) de un cristal de LiF (TLD-100) irradiado con dosis de 10³ Gy. La temperatura de los máximos de los trece picos del espectro de termoluminiscencia que se encuentran entre temperatura ambiente y 270°C coinciden con los aquí obtenidos. La única diferencia con estos autores es que ellos encuentran un pico más a unos 210°C, situado entre los picos VI y VII. Las energías de activación y factores preexponenciales calculados por estos autores también concuerdan con los aquí obtenidos. Únicamente los parámetros correspondientes al pico VIII (268°C) presentan alguna discrepancia que puede ser debida a una mala resolución de este pico. Si comparamos los valores de las energías de activación y factores preexponenciales calculados por fosforescencia en este trabajo con los de otros autores que han empleado dicho método [10], [80], [101] y [102] (Tabla II), se observa que todos ellos encuentran para los factores preexponenciales valores más pequeños que los obtenidos por el método basado en la forma de los picos. Sin embargo, los valores encontrados para dicho parámetro en este trabajo son todavía más bajos.

Recientemente, Taylor y Lilly (1978) [75] han empleado el método de fosforescencia para obtener las energías de activación y los factores preexponenciales, encontrando valores próximos a los calculados a través de la forma de los picos y, por consiguiente, sus valores difieren nota-

blemente de los presentados en esta Memoria. Esta discrepancia se puede atribuir, por un lado, a la técnica empleada para realizar las medidas de fosforescencia, ya que antes de realizar las medidas hacen un borrado térmico para evitar la contribución de los picos anteriores al que les interesa medir y consideran que a la temperatura de medida obtienen únicamente la curva de extinción correspondiente a un solo pico. Esto no es correcto en principio, pues aunque hayan evitado por borrado térmico la contribución de los picos anteriores, no ocurre lo mismo con los picos posteriores, que aparecen a mayor temperatura y que, aunque pueden ser de pequeña intensidad, pueden afectar apreciablemente las curvas de extinción. En segundo lugar, el intervalo de temperaturas medido para cada componente es pequeño, unos 35°C, pudiendo por tanto cometer errores importantes al calcular la pendiente y la ordenada en el origen de dichos componentes. Por último, ignoran la presencia de uno o dos picos que aparecen en el espectro de termoluminiscencia entre temperatura ambiente y 210°C. Este hecho también puede introducir errores importantes en los valores de E y s calculados por estos autores.

En la Tabla III aparecen los valores de las energías de activación y factores preexponenciales encontrados para el LiF comercialmente puro, aplicando distintos métodos de cálculo. Si comparamos estos valores con los calculados para el LiF (TLD-100), Tabla I, vemos, por un lado, que las temperaturas de los máximos de los picos de termoluminiscencia en ambos materiales tienen cierta semejanza; sin embargo, del análisis de los valores de la energía de activación y factores preexponenciales, fundamentalmente los calculados a partir de las curvas de extinción luminosa, vemos que difieren notablemente en ambos materiales. Únicamente parecen coincidir los correspondientes al pico VIII. Todo esto indica que las trampas que dan origen a los picos de termoluminiscencia en el LiF (TLD-100) y en el LiF son diferentes.

Uno de los resultados más interesantes de este trabajo ha sido determinar la relación existente entre la estabilidad térmica de centros de color y la termoluminiscencia. Como se indicó en la Introducción, este es un punto que ha permanecido oscuro durante largo tiempo y sobre el

que las opiniones de los diversos autores estaban divididas. De hecho, - en el modelo de Mayhugh [21] , en cualquiera de sus variantes, los centros F intervienen de un modo circunstancial o secundario. Los resultados obtenidos sobre los espectros de decoloración térmica de centros F y Z, en LiF (TLD-100), muestran escalones de destrucción de dichos centros en los intervalos de temperatura en los que hay un pico de termoluminiscencia. A la temperatura a la que es mayor el ritmo de destrucción de centros, tanto F como Z, se produce justamente un pico de termoluminiscencia, lo que indica que estos centros de color juegan un papel esencial en los procesos termoluminiscentes observados en este material. Este tipo de medidas no se habían realizado hasta ahora. Generalmente, los investigadores se han limitado a observar las variaciones que sufren los espectros de absorción al iluminar los cristales con luz monocromática de diferentes longitudes de onda, especialmente las correspondientes a las bandas de absorción F y Z, con objeto principal de liberar electrones de estos centros y estudiar las alteraciones inducidas en los picos del espectro de termoluminiscencia.

Así, Klick y otros (1967) [43], Christy y otros (1967) [44] y Mayhugh y otros (1970) [13] encuentran que las bandas de absorción que aparecen alrededor de 285, 310 y 380 nm se deben a la presencia del Mg y están relacionadas con los picos del espectro de termoluminiscencia que aparecen alrededor de los 100 y 200°C respectivamente.

En la curva de decoloración térmica de centros Z (310 nm), Fig. 27, obtenida en este trabajo, se observa un gran escalón a la misma temperatura a la que se observa el pico VI, es decir, a 215°C del espectro de termoluminiscencia. También se observan otros dos escalones más pequeños que coinciden, respectivamente, en temperatura con los picos II y IV, a 102 y 154°C del espectro de termoluminiscencia. Se puede por tanto concluir que los centros Z tienen un papel directo e importante en los procesos termoluminiscentes que dan lugar a los picos II, IV y VI. Por otra parte, al iluminar con luz F muestras que han sido previamente irradiadas y sometidas a un borrado térmico parcial, se observa que se regeneran precisamente los picos II, IV, VI y X (Fig. 29) que aparecen alrede-

dor de los 100, 150, 215 y 310°C respectivamente. Este hecho demuestra que al iluminar el cristal con luz F después de irradiado, se provoca un desplazamiento de centros F en el cristal, los cuales pueden quedar estabilizados junto a una impureza divalente, en este caso Mg^{2+} y su vacante catiónica asociada, formándose así un centro Z. Merece señalarse que este tratamiento de iluminar con luz F es un método bien conocido en la física de los centros de color para obtener centros Z en un cristal irradiado y que contiene impurezas divalentes. Sin embargo, para los investigadores que trabajan en el campo de dosimetría con este material, al iluminar con luz F se produce únicamente liberación de electrones de los centros F, los cuales son atrapados posteriormente en posibles trampas de electrones [9], [34], [35], [36], [54], [86], sin que estos autores mencionen para nada el fenómeno del movimiento de los centros F inducidos por iluminación F.

En la decoloración térmica de centros F se ha visto una clara correlación entre los picos de termoluminiscencia con los obtenidos en las curvas dF/dT (Fig. 24 a 26), excepto para los picos anteriormente citados que se forman por la presencia de centros Z. Únicamente los picos IV y X que se insinúan en algunas de estas curvas (Fig. 24 y 25) pueden ser debidos a un solapamiento de las bandas de absorción correspondientes a los centros Z (310 nm) y a los F (250 nm). De este resultado se puede concluir que los centros F, al igual que los centros Z, están también directamente implicados en varios de los procesos de termoluminiscencia.

El siguiente paso es determinar el papel que juegan estos centros de color en dichos procesos, lo que es equivalente a establecer qué tipo de ente móvil es el que produce la aniquilación de los centros de color F y Z. Para que un centro de color F o Z sea aniquilado en un proceso termoluminiscente se pueden considerar fundamentalmente tres formas posibles: que el centro pierda un electrón, es decir, que el centro F o Z actúe como trampas de electrones; que estos centros capturen huecos y, por consiguiente, actúen como centros de recombinación, formándose como producto final de esta recombinación una vacante aniónica; y, finalmente, -

que el centro de color capture un intersticial, esto es, un átomo de halógeno neutro F^0 , reestableciéndose la red cristalina, ya que el producto final de esta recombinación es un ión F^- . Debe señalarse que durante la irradiación, y aún para irradiaciones pequeñas, se forman tantos centros de vacante (F , M ..., Z) como intersticiales de halógeno. Es decir, la radiación induce la formación de pares de Frenkel en la subred aniónica, sin que haya prueba alguna de que parte de los centros F se formen a partir de vacantes aniónicas inicialmente existentes en el cristal. Esta posibilidad de que existan suficientes vacantes aniónicas libres en el cristal fué apuntada en la década de los cincuenta, pero hoy día se ha encontrado que es incorrecta [17], [109]. Se estima que el número de estas vacantes puede ser como mucho de 10^{13} cm^{-3} y, por tanto, irrelevantes para el proceso de coloración F , en cuya primera etapa se alcanzan concentraciones del orden de 10^{16} centros $F \text{ cm}^{-3}$. Es interesante, sin embargo, hacer notar como este punto de vista se ha mantenido en los modelos empleados para explicar los procesos de termoluminiscencia que ocurren en este material. Son varios los modelos propuestos para explicar el proceso de termoluminiscencia en haluros alcalinos irradiados. Sin embargo, se empezará exponiendo el modelo que de modo específico se ha mantenido para el LiF (TLD-100). Este es el presentado por Mayhugh (1970) [21], basado parcialmente en algunos estudios sobre la absorción óptica y espectro de emisión de este material. Según este autor, el proceso termoluminiscente tiene lugar en las etapas siguientes: un electrón, que ha sido liberado térmicamente de una trampa, se recombina con un hueco de un centro V_3 que, según Christy (1972) [22], está constituido por un di-hueco; el hueco restante formaría un centro V_K que es térmicamente inestable y, por tanto, móvil, por encima de unos 145 K (Podgorsak y otros 1971) [34]. El hueco móvil así formado y liberado se recombina en un centro luminiscente con un electrón que ha escapado de un centro F por efecto túnel. - Esta última recombinación produce la banda de emisión luminosa cuyo máximo está alrededor de los 420 nm. No se dice en este modelo si la primera recombinación electrón-hueco da emisión luminosa, aunque se podría esperar que así fuera.

Posteriormente Podgorsak y otros (1971) [34] encuentran que el espectro de termoluminiscencia de cristales irradiados a bajas temperaturas tiene un pico cerca de 145 K. El espectro de emisión a las temperaturas en que este pico es operativo presenta una banda cuyo máximo está cerca de 250 nm y con una cola que llega hasta unos 400 nm. Estos autores atribuyen este pico a la recombinación de centros V_K y concluyen que esto no encaja con el modelo de Mayhugh, ya que según éste la banda de emisión tiene su máximo sobre los 420 nm que está muy alejada de la que se observa a 250 nm y, en consecuencia, el modelo de Mayhugh no es correcto o bien debe ser modificado.

Para explicar estas discrepancias, Christy y Mayhugh (1972) [22] sugieren dos posibilidades: primera, que a bajas temperaturas los electrones atrapados en trampas poco profundas pueden recombinarse directamente con centros V_K y producir una banda de emisión en el ultravioleta (250 nm); segunda, que aproximadamente a la misma temperatura, el centro V_K está siendo destruido térmicamente y produce emisión cercana a 400 nm por recombinación directa en un complejo: activador-centro F. Estos dos mecanismos pueden operar simultáneamente en este limitado intervalo de temperatura. Recientemente, Cook (1978) [35] formula otra hipótesis para poner de acuerdo los resultados de Podgorsak con el modelo de Mayhugh-Christy para bajas temperaturas. Este autor dice que es posible producir emisión luminosa tanto en el ultravioleta como en el visible mediante la liberación de electrones: un electrón es liberado hacia la banda de conducción donde interacciona con un centro V_3 produciendo un centro V_K residual. Si la temperatura está próxima a aquella en que el hueco V_K es inestable, un electrón de la banda de conducción puede recombinarse con él produciendo luz en el ultravioleta (260 nm), o bien el hueco V_K puede producir emisión a 400 nm al recombinarse con un electrón en un complejo activador-centro F. Para temperaturas por encima de los 170 K el mecanismo que produce la emisión en el ultravioleta no es operativo, debido a la gran movilidad de los huecos, y el mecanismo propuesto por Mayhugh y Christy, que provoca una emisión luminosa alrededor de los 420 nm, será predominante.

En resumen, el modelo de Mayhugh-Christy necesita de unas trampas de electrones, de donde son liberados para iniciar la cadena de procesos que dan lugar a la emisión luminosa. Estas trampas de electrones no están identificadas en absoluto y su existencia se atribuye a la presencia de Mg en estos cristales (~ 100 ppm). Igualmente se necesita en este modelo de un centro de recombinación en el que se aniquila un hueco con un electrón arrancado de un centro F por efecto tunel. Estos centros de recombinación se atribuyen a los iones de Ti que intencionadamente (~ 10 ppm) se añade a este material con objeto de aumentar su rendimiento luminoso. Aparte de este hecho experimental no existen pruebas claras que indiquen que el ión Ti actúe como centro de recombinación.

Los centros F en este modelo tienen el papel de suministradores de electrones a los centros de recombinación inducidos por los iones de titanio y, en consecuencia, se forman vacantes aniónicas. La formación de estas vacantes es uno de los puntos débiles de este modelo. La principal es que todos los picos del espectro de termoluminiscencia son de la misma naturaleza, como lo indica el hecho de que el espectro de emisión es prácticamente el mismo en todos los picos del espectro de termoluminiscencia de este material. Esto implica la formación de gran cantidad de vacantes aniónicas, dado que los centros F formados por la irradiación pueden alcanzar 10^{18} o más centros F por centímetro cúbico. Como puede verse, esta concentración de vacantes aniónicas es totalmente irreal y, por tanto, no es correcto el papel que se atribuye al centro F en el modelo de Mayhugh-Christy. Algún autor ha intentado salvar este inconveniente postulando que los electrones que alcanzan los complejos de Ti vienen de trampas de electrones distintos de los centros F. Pero hacer esto implica suponer que los centros F o Z no intervienen en el proceso termoluminiscente, a lo que se oponen los resultados encontrados en este trabajo. Por tanto, puede concluirse que tanto los centros F como los centros Z tienen una parte activa en la termoluminiscencia de este material y que no consiste precisamente en suministrar electrones a los repetidamente citados centros de recombinación.

Otro punto importante en el modelo de Mayhugh-Christy es la naturaleza que asignan al centro V_3 cuya banda de absorción óptica tiene su máximo alrededor de 113 nm. Estos autores encontraron que esta banda se destruye de forma correlacionada con otras correspondientes a los centros F y Z en este material (Mayhugh 1970) [21] y aplicando una relación del tipo Molvo-Ivey obtuvieron que esta banda en LiF es de la misma naturaleza que otras observadas en varios haluros alcalinos como KCl y KBr. Pensaron entonces que estas bandas se debían a di-huecos atrapados. Sin embargo, se ha encontrado recientemente que estas bandas en KBr se deben no a di-huecos sino a di-intersticiales (Hoshi y otros 1975) [103]. En consecuencia, la identificación hecha por Mayhugh y Christy sobre la naturaleza del centro que da lugar a la banda V_3 (113 nm) es muy dudosa, y muy probablemente se debe a la formación de di-intersticiales en lugar de di-huecos como proponen estos autores.

En el modelo propuesto por Mayhugh y Christy se produce liberación de electrones y de huecos durante el proceso termoluminiscente. Por esta razón sería de esperar que pudiera detectarse la presencia de corrientes térmicamente estimuladas correlacionadas con los picos de termoluminiscencia. Estas corrientes no han sido observadas nunca por encima de temperatura ambiente. En este trabajo se ha intentado nuevamente detectar estas corrientes y el resultado ha sido negativo. Se acostumbra a explicar esta ausencia de corrientes diciendo que éstas son muy pequeñas frente a la corriente iónica que se observa por encima de temperatura ambiente. Aunque esta explicación no puede descontarse de un modo terminante, es interesante señalar dos puntos. En primer lugar la conductividad iónica disminuye fuertemente al irradiar el cristal, a pesar de lo cual no es posible detectar la presencia de estas corrientes. En segundo lugar, y como se ha indicado, en los cristales se destruyen gran cantidad de centros F (10^{16} - 10^{18} cm^{-3}) lo que, según el mecanismo de Mayhugh y Christy, debería provocar la liberación de un número igual de electrones y de huecos. Es posible que el camino libre medio de estos portadores sea tan pequeño que la corriente sea extraordinariamente pequeña a pesar del gran número de portadores liberados. Sin embargo, es muy posible que la dificultad en detectar estas corrientes sea simplemente debido a que

éstas no existen. De todo lo expuesto, parece aconsejable mantener una duda razonable sobre este punto.

Finalmente, en este análisis de los puntos o hipótesis más conflictivos del modelo de Mayhugh-Christy se tratará el resultado experimental que se ha visto claramente en este trabajo: según se va aumentando la dosis de irradiación los picos del espectro de termoluminiscencia que aparecen a las temperaturas más bajas disminuyen de intensidad y aún desaparecen tras haber pasado por un máximo. Este proceso afecta a todos los picos del espectro, por lo que para dosis elevadas 10^7 Gy en este material sólo se observa un pico de termoluminiscencia sobre 450°C (Fig. 6). Este resultado parece muy difícil de conciliar con cualquier modelo de proceso termoluminiscente, que al igual que el de Mayhugh-Christy, atribuye cada pico a la liberación de portadores de carga de una trampa, ya que en este caso lo único que podría esperarse es la saturación del pico pero jamás que éste desaparezca. Este resultado es importante para decidir sobre la naturaleza de los procesos termoluminiscentes estudiados en este trabajo. Como se verá más adelante, este resultado está íntimamente ligado al fenómeno denominado supralinealidad que todavía no ha encontrado explicación satisfactoria en el modelo de Mayhugh-Christy y sus variantes, a pesar del considerable esfuerzo dedicado a resolver este punto.

Seguidamente se discutirán los resultados obtenidos en este trabajo dentro del modelo propuesto por Ausín y Alvarez Rivas (1972) [23] para explicar la termoluminiscencia en haluros alcalinos irradiados a temperatura ambiente (Mariani y Alvarez Rivas 1978) [24]. Según este modelo, la termoluminiscencia que se observa en estos materiales por encima de la temperatura ambiente se debe a la recombinación con centros (F, M,...) de átomos de intersticiales del halógeno que son liberados térmicamente de diversas trampas. Al ocurrir esta recombinación y en la última etapa de la misma tiene lugar una recombinación electrón-hueco que emite luz. Aunque es evidente, merece recalcar que se trata de un proceso en el que el ente móvil es un átomo de halógeno en lugar de huecos y electrones como se ha supuesto en los modelos tradicionales de termoluminiscencia, -

siendo, por consiguiente, una de las características de este modelo el - que no existen picos de corriente eléctrica asociados a los de termolumi- niscencia producidos por este mecanismo. Esto está de acuerdo con que en este material, LiF (TLD-100), a pesar de su contenido en Mg y Ti, no se ha observado la presencia de corrientes eléctricas térmicamente estimula- das en muestras irradiadas a temperatura ambiente al igual que en otros haluros alcalinos puros o dopados con impurezas alcalino térreas (Rascón y Alvarez Rivas 1978) [25]. Algunos picos de termoluminiscencia en mues- tras irradiadas a la temperatura del helio líquido han sido explicados - por este mecanismo [104] y [105] y que recientemente han recibido soporte teórico [106]. Naturalmente, esto no quiere decir que todos los procesos de termoluminiscencia observables en haluros alcalinos irradiados sigan el modelo propuesto. Recientemente, se han podido distinguir entre picos de termoluminiscencia en KCl y NaCl irradiados a 80 K, debidos a trampas de electrones, de huecos y de intersticiales (Jiménez de Castro y Alva- rez Rivas 1979 [26] y Jiménez de Castro 1978 [72]).

La existencia de escalones de aniquilación de centros F, o lo que es equivalente, la existencia de máximos en la curva dF/dT a la misma - temperatura a la que existen picos de termoluminiscencia, está de acuer- do con el mecanismo termoluminiscente en el que intersticiales de halóge- no estabilizados en diversas trampas se recombinan con estos centros. La posibilidad sugerida por algunos autores de que esta coincidencia se de- ba a la emisión térmica de los electrones de los centros F debe ser re- chazada, ya que implicaría la existencia en este material de distintos - tipos de centros F, lo que junto con la falta de corrientes térmicamente estimuladas hace que esta propuesta sea totalmente inviable [23] y [24].

Una propuesta más razonable es la de considerar que los centros F se destruyen por recombinación con huecos liberados térmicamente de sus trampas (Klick y otros 1967) [43]. Como se indicó en la crítica del mode- lo de Mayhugh-Christy: la falta de corrientes, el elevado número de va- cantes aniónicas que resultarían de la recombinación de los centros F - con huecos y, finalmente, pero más importante, la evolución del espectro

de termoluminiscencia con la dosis de irradiación, llevan a rechazar este mecanismo para explicar la termoluminiscencia observada en el LiF (TLD-100) al igual que en haluros alcalinos puros. Se concluye, por tanto, que los picos de termoluminiscencia relacionados con la aniquilación de centros F se deben a la recombinación de estos centros con átomos de fluor. La misma conclusión es lógicamente válida para el LiF nominalmente puro (Harshaw), también estudiado en este trabajo. Ahora se verá como este modelo explica los diversos fenómenos observados en estos materiales.

Los intersticiales producidos por la radiación son estabilizados por las impurezas y dislocaciones presentes en el cristal [27]. Es interesante señalar que todos los picos de termoluminiscencia que han podido ser estudiados tanto en LiF (TLD-100) como en LiF comercialmente puro obedecen cinéticas de primer orden. Esto explica que la recombinación intersticial centro F es correlacionada o, en otras palabras, que el centro F y el intersticial correspondiente se encuentran estabilizados a corta distancia entre sí y de la impureza. Así pues, alrededor de la impureza Mg y Ti en el caso del TLD-100 se estabilizan tanto intersticiales como centros F. En el caso del LiF puro se trata de impurezas residuales (Rascón y Alvarez Rivas, 1978) [25]. Merece señalarse que a pesar del gran número de picos observados en el espectro de termoluminiscencia de ambos materiales, no se han encontrado picos comunes al LiF (TLD-100) y al LiF, como puede verse en las Tablas I y III.

En algunos casos, en los haluros alcalinos con un alto contenido de impurezas divalentes, como en el LiF (TLD-100), algunos centros F se forman en posiciones de la red contiguas al par impureza vacante, lo que da lugar a bandas de absorción óptica algo distintas de la banda correspondiente al centro F aislado. Los centros F así perturbados se denominan centros Z. La excelente concordancia encontrada en este trabajo entre la temperatura a la que tiene lugar el escalón de destrucción térmica de la banda de 310 nm (centro Z) y el máximo del pico VI en LiF (TLD-100), permite concluir que al igual que los centros F, también los centros Z actúan como centros de recombinación para intersticiales de haló-

geno térmicamente liberados de sus trampas. Con menos claridad, se ha observado también la existencia de escalones de aniquilación en la banda de 310 nm a temperaturas que coinciden con las que aparecen los picos de termoluminiscencia II y IV, razón por la cual la conclusión anterior se apoya también en este resultado. El espectro de emisión en LiF (TLD-100) tiene una banda dominante con un máximo alrededor de 420 nm que se observa en todo el intervalo de temperatura, es decir, la etapa de emisión luminosa en la recombinación centro F-átomo intersticial es prácticamente igual tanto cuando el centro F está aislado en la red como cuando está en una posición contigua al par impureza divalente-vacante catiónica (centro Z).

Como se indicó anteriormente, Fairchild y otros (1978) [81] han encontrado que esta banda está realmente compuesta por tres muy próximas, lo que bien pudiera estar relacionado con la influencia de la impureza sobre la etapa de emisión luminosa. Esta influencia parece relativamente pequeña sobre la posición de la banda de emisión, lo que concuerda con el hecho encontrado por Pascón y Alvarez Rivas (1978) [25] en KCl nominalmente puro, KCl:Sr y KCl:Ca, materiales en los que el espectro de emisión presenta una banda que tiene su máximo prácticamente a la misma longitud de onda. Se ha observado también que la recombinación de los intersticiales con los centros M da una banda de emisión igual que la inducida por recombinación intersticial centro F. De los resultados obtenidos en este trabajo se puede deducir, sin embargo, que la proximidad del centro F al dipolo impureza vacante afecta fuertemente la intensidad de luz emitida en la recombinación con el intersticial del halógeno, ya que la intensidad luminosa por centro Z destruido es mayor que la intensidad correspondiente a la observada en otros picos correspondientes a la destrucción de centros F. Tanto en este material como en LiF el rendimiento luminoso de todos los picos no es el mismo, como puede comprobarse comparando la intensidad de los picos de termoluminiscencia con la de los picos correspondientes en las curvas de dF/dT . En LiF puro no se observa la formación de centros Z durante la irradiación y la emisión luminosa es menos intensa que en LiF (TLD-100) en la banda de 420 nm. Otro punto

interesante en el rendimiento luminoso del TLD-100 es que la adición de Ti en concentraciones entre 4 y 10 ppm [15] aumenta la intensidad del pico VI empleado en dosimetría. La causa de este aumento no está aún clara [88] pero indica la fuerte influencia de las impurezas sobre el rendimiento luminoso del proceso termoluminiscente.

Así pues, durante la irradiación las impurezas actúan como centros de estabilización de los intersticiales de halógeno que produce la radiación. Los centros F ocupan también posiciones próximas a las impurezas e incluso en algunos casos contiguas al dipolo-impureza vacante, formándose en este caso centros Z. En resumen, los defectos generados por la radiación: centros F e intersticiales, se acumulan alrededor de las impurezas. Según se va aumentando la dosis de irradiación, se observa que los picos de termoluminiscencia que aparecen a bajas temperaturas van desapareciendo, mientras que los que aparecen inicialmente a temperaturas más altas aumentan de intensidad para después disminuir hasta desaparecer. A dosis suficientemente altas el espectro de termoluminiscencia muestra un solo pico a temperatura notablemente más alta que las temperaturas a las que aparecían los picos correspondientes a dosis bajas. En el caso del LiF (TLD-100) y LiF se ha encontrado un solo pico en el espectro de termoluminiscencia en ambos materiales a unos 450°C para dosis de 10^7 Gy en el primero y de 5×10^6 Gy en el segundo, si bien en este último, para dosis aún mayores, el pico debe estar a temperaturas superiores a los 500°C y, por tanto, fuera del alcance del equipo experimental empleado en este trabajo.

Esta variación del espectro de termoluminiscencia con la dosis de irradiación también está de acuerdo con el modelo propuesto para explicar la termoluminiscencia de estos materiales. Es conocido el hecho de que los intersticiales una vez atrapados tienen a su vez cierta probabilidad de atrapar más intersticiales formando pequeños agregados que tienen mayor estabilidad térmica que los intersticiales atrapados inicialmente [27]. La agregación de intersticiales es operativa hasta alcanzar tamaños visibles en el microscopio electrónico [107] y [108]. El proceso -

de agregación es retardado por la presencia de un contenido creciente de impurezas. Es, por tanto, inmediato el establecer un paralelismo entre la formación de agregados y el comportamiento del espectro de termoluminiscencia con dosis crecientes: la formación de agregados de mayor tamaño y más estables es la causa de que el espectro de termoluminiscencia presente por un lado picos a más alta temperatura según aumenta la dosis de irradiación, mientras que por otro los picos observados a menor temperatura van desapareciendo.

Otro hecho que apoya el modelo de recombinación de centros de vacante (F, M, Z...) con intersticiales de halógeno para explicar la termoluminiscencia inducida por irradiación a temperatura ambiente en LiF es la correlación que se presenta en la Fig. 58, entre el espectro de termoluminiscencia obtenido en este trabajo para cristales irradiados a dosis similares a las que empleó Nadeau (1965) [95] para estudiar la recuperación térmica de la dureza inducida por la radiación. Se sabe que la dureza de los haluros alcalinos aumenta al ser irradiados y que dicho efecto se debe a la interacción de los intersticiales inducidos por la radiación con las dislocaciones [27]. Los agrupados de intersticiales actúan como puntos de anclaje para las dislocaciones, lo que obliga a tener que emplear tensiones mayores que en las muestras sin irradiar para conseguir que éstas se muevan. Al calentar la muestra estos agregados de intersticiales se destruyen y, por consiguiente, el material debe reblandecerse y simultáneamente aparecer un pico de termoluminiscencia, hecho que se puede apreciar claramente en la Fig. 58. Esta correlación ha podido comprobarse también en algunos casos en KCl [23] y NaCl [24].

La regeneración de termoluminiscencia a temperaturas en las que las muestras han sido previamente borradas para ser deformadas posteriormente, como se presenta en las figuras 31 y 57, se puede explicar precisamente por la citada interacción entre los agregados de intersticiales y las dislocaciones. Al deformar plásticamente a temperatura ambiente una muestra irradiada que ha sido previamente borrada térmicamente, las dislocaciones pueden arrancar intersticiales agregados que obstruyen su

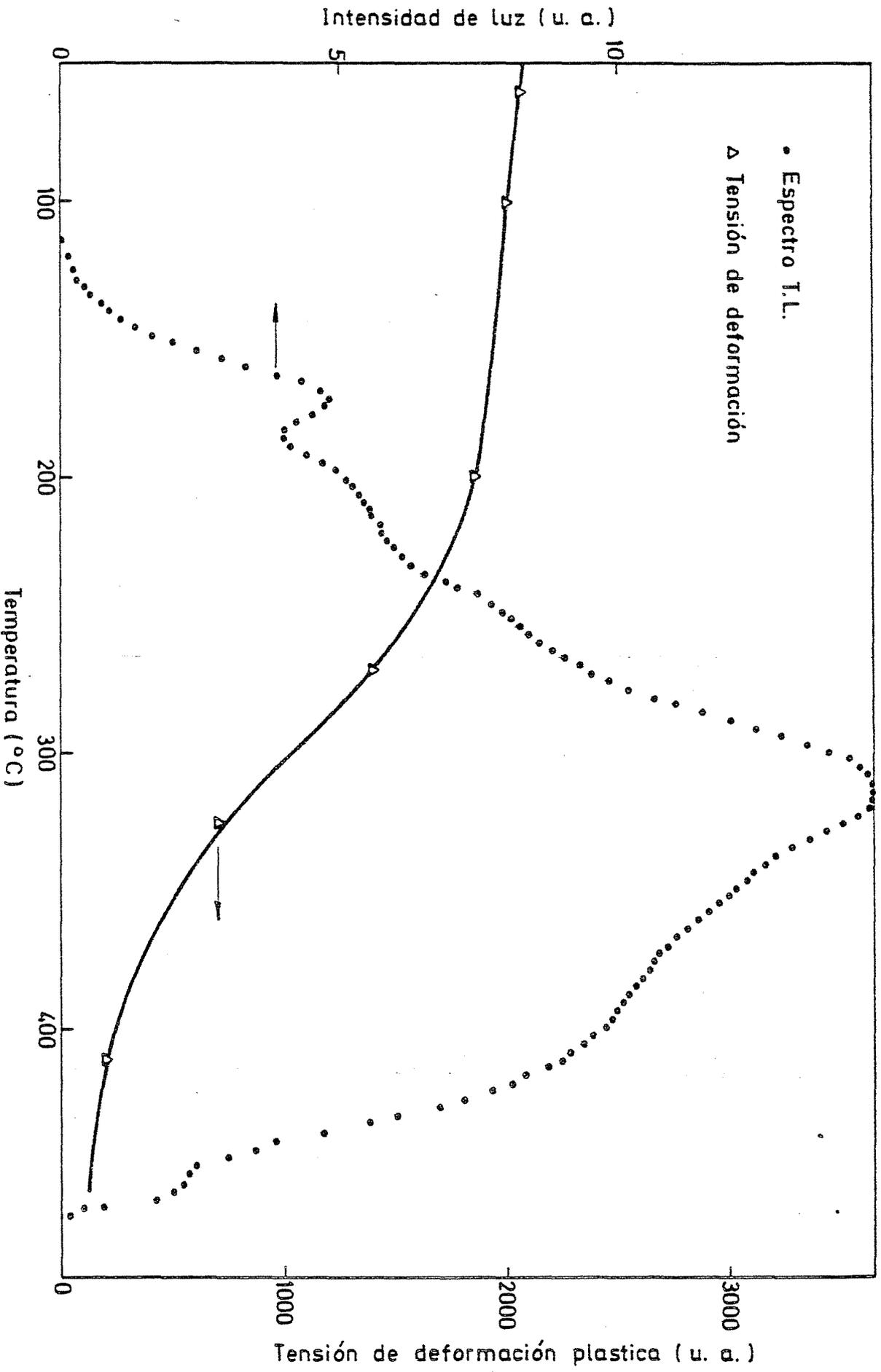


Fig. 58.- Relación entre el espectro de termoluminiscencia y la tensión de deformación plástica (NADEU, J.P. 1962) en LiF. Dosis 10^5 Gy.

movimiento. Los agregados así afectados son menos estables y al calentar la muestra se observa emisión luminosa a temperaturas a las que ésta no debería existir por haber sido la muestra previamente borrada a estas temperaturas. Por consiguiente, este resultado es coherente con el modelo propuesto.

Se han presentado en este trabajo algunos resultados sobre la regeneración de algunos picos del espectro en muestras irradiadas que han sido borradas hasta una cierta temperatura antes de ser iluminadas con luz F. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado [13], [34] y [35] y, como ya ha sido indicado, esta regeneración de picos sirvió para atribuir, según estos autores, los picos regenerados a trampas de electrones que volían a ser llenados con electrones liberados de los centros F mediante la iluminación. Al iluminar con luz F las muestras, además de la posibilidad de liberar algunos electrones, se provoca el movimiento de centros F (Schulman y Compton, 1965) [28]. Este movimiento, y dependiendo de condiciones experimentales tales como la concentración de centros F, de impurezas, induce otros fenómenos. Por una parte se forman centros M al encontrarse dos centros F; también en su movimiento los centros F se acercan a dipolos impureza-vacante, dando lugar a la formación de centros Z [28]. Además de estos dos fenómenos, los centros F en su movimiento bajo la iluminación pueden alcanzar agregados de intersticiales recombiniéndose con ellos, como se ha visto en KCl [115]. La recombinación de los centros F con los agregados de intersticiales hace que éstos disminuyan de tamaño y, consecuentemente, disminuye su estabilidad térmica. Algunos de estos agregados reducidos pueden coincidir con los que dar lugar a los picos producidos por irradiación. Fig. 28, 29 y 56. No debe olvidarse que los picos regenerados tienen una intensidad varios órdenes de magnitud inferior a los inducidos por irradiación. Así pues, también el fenómeno de regeneración por iluminación con luz F encaja perfectamente dentro del modelo propuesto.

Para finalizar esta discusión de resultados se analizaron dos fenómenos cuya explicación dentro del modelo de Mayhugh ofrece grandes difi-

cultades, como lo demuestra el hecho de ser actualmente un continuo objeto de investigación: estos son los denominados supralinealidad y sensibilización [17], [18], [21], [31], [47 a 58], [111]. Como se verá, estos dos fenómenos son totalmente explicables y están de acuerdo con que los fenómenos termoluminiscentes en LiF y LiF (TLD-100) son debidos a la recombinación de los intersticiales de halógeno con los diversos centros de vacante formados por la radiación.

La utilización del TLD-100 como dosímetro está basada en el hecho experimental de que para dosis suficientemente bajas, que son las más importantes en la dosimetría personal, la intensidad del pico cuyo máximo de temperatura está alrededor de los 200°C (VI), o bien el área bajo el mismo, son proporcionales a la dosis recibida por el cristal. Sin embargo, para dosis superiores a 10 Gy esta proporcionalidad desaparece, observándose que la amplitud o altura del pico aumenta más rápidamente al aumentar la dosis que en la etapa previa (supralinealidad), como puede verse en la Fig. 59 tomada de Stoebe y Watanabe (1975) [88]. Para dosis superiores a 10^3 Gy la amplitud o altura del referido pico disminuye continuamente.

Se observó en la evolución del espectro de termoluminiscencia con la dosis presentada en este trabajo que todos los picos que aparecen se comportan de manera análoga al ir aumentando la dosis. Tras una primera etapa en la que el pico aumenta con la dosis, aparece otra en la que el pico empieza a disminuir para dosis crecientes hasta llegar a desaparecer totalmente para dosis suficientemente altas. Durante esta segunda etapa el pico que aparece a temperatura superior al pico considerado todavía está aumentando, para seguir posteriormente un comportamiento análogo. El proceso de agrupación de intersticiales antes expuesto explica este comportamiento. Se particularizará ahora este proceso al pico VI (210°C) del LiF (TLD-100). Los cinco picos que aparecen entre temperatura ambiente y la del pico VI corresponden a agregados de intersticiales de menor tamaño; según aumenta la dosis de irradiación y debido a la capacidad de éstos para capturar nuevos intersticiales con el consiguiente

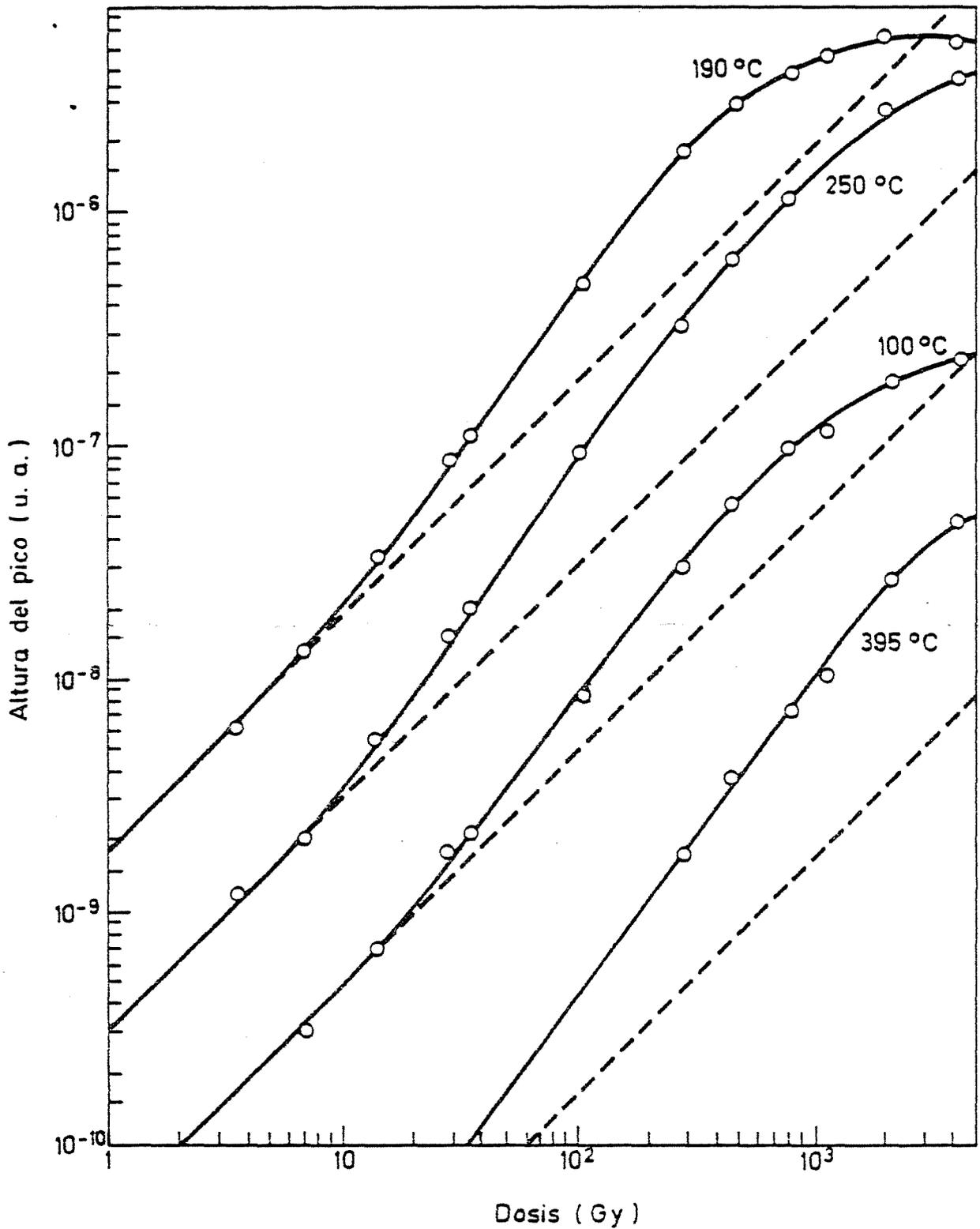


Fig. 59.- Variación de la altura de los picos II, VI, VII y XIII del espectro de termoluminiscencia con la dosis. (STOEBE, T.H. y WATANABE, S.; 1975).

aumento de su tamaño y estabilidad térmica, algunos de éstos pasan a ser iguales a los agregados que dan lugar al pico VI, lo que origina la supralinealidad de este pico. Para dosis mayores, el número de los agregados que causan el pico VI van disminuyendo notablemente, ya que éstos capturan a su vez nuevos intersticiales pasando a formarse agregados correspondientes a los picos de termoluminiscencia que aparecen a temperaturas superiores a las del pico VI y, en consecuencia, éste disminuye hasta desaparecer completamente, como se ha visto en los resultados encontrados en este trabajo (Fig. 5). Por tanto, la supralinealidad mostrada en la Fig. 59 es un fenómeno esperado dentro del modelo propuesto.

En un trabajo reciente de Mieke y Nink (1979) [111], sobre dosimetría utilizando LiF dopado sólo con Ti, encuentran que este material presenta el mismo espectro de emisión que el LiF (TLD-100). Sin embargo, el espectro de termoluminiscencia entre temperatura ambiente y 200°C presenta sólo dos picos a 120 y 170°C en lugar de los cinco o seis que presenta el LiF (TLD-100). Al representar la luz emitida por este material en función de la dosis recibida vemos que la supralinealidad empieza antes que en el LiF (TLD-100). Este hecho está totalmente de acuerdo con el modelo de termoluminiscencia presentado en este trabajo, ya que al tener el espectro de termoluminiscencia del LiF:Ti los picos a temperaturas inferiores que en el caso del LiF (TLD-100), la supralinealidad debe de empezar a dosis más pequeñas.

El fenómeno denominado sensibilización por irradiación previa es el aumento de la intensidad del pico VI del LiF (TLD-100) observado en cristales que, después de ser irradiados a altas dosis (10^2 a 10^3 Gy), son calentados hasta unos 200°C con objeto de borrar el pico VI. Al ser reirradiado el cristal a bajas dosis, el pico VI tiene una intensidad mayor que en cristales que no han sido sometidos al tratamiento anterior. La explicación de este fenómeno es simple. Todas las trampas que actúan en los procesos de termoluminiscencia aquí estudiados estabilizan intersticiales del halógeno. La irradiación previa llena parcialmente las trampas que son estables hasta temperaturas superiores a los 200°C, con lo cual hay más intersticiales disponibles para ser atrapados en la trampa

correspondiente al pico VI (210°C) durante la segunda irradiación. Si la dosis previa es excesivamente alta, los agregados de intersticiales estabilizados en las trampas que son estables hasta temperaturas superiores a los 200°C pueden crecer lo suficiente como para que los intersticiales generados en la segunda irradiación tengan una probabilidad comparable y aún mayor de ser atrapados, mediante el proceso de agregación en las trampas correspondientes a los picos de alta temperatura, que en el pico VI. En consecuencia, la sensibilización aumentará con la dosis hasta un cierto valor de ésta, para después estabilizarse y disminuir para dosis aún mayores [98].

En resumen, puede concluirse que el modelo propuesto para explicar la termoluminiscencia de otros haluros alcalinos explica también todos los fenómenos observados en LiF, LiF (TLD-100), incluso aquellos que no encajan en el modelo de Mayhugh-Christy, que fué desarrollado específicamente para el LiF (TLD-100) y que, por lo tanto, debe de ser descartado.

CONCLUSIONES.

El estudio de la termoluminiscencia de LiF puro y LiF (TLD-100) - que se presenta en esta Memoria ha permitido establecer las conclusiones siguientes:

- i) La termoluminiscencia del LiF (TLD-100), aún para las dosis de interés en la dosimetría personal, tiene la misma naturaleza que la que este material presenta a dosis mucho más elevadas, como las empleadas en los estudios de daño por radiación (radiation damage). La fenomenología observada en estos materiales es consistente con la observada en la termoluminiscencia de otros haluros alcalinos.
- ii) Los picos de termoluminiscencia del LiF (TLD-100) ocurren a temperaturas a las que se observan escalones o etapas de aniquilación térmica de centros F o de centros Z, lo que implica que estos centros de color toman parte directamente en los procesos termoluminiscentes. En los modelos empleados hasta ahora para explicar la termoluminiscencia de este material no se había reconocido el papel fundamental que juegan estos centros.

Los picos de termoluminiscencia del LiF comercialmente puro están correlacionados con la destrucción de centros F como en otros haluros alcalinos puros irradiados a temperatura ambiente.

- iii) De la correlación indicada en el punto anterior, así como de otros resultados tales como la variación del espectro de termoluminiscencia con la dosis, la ausencia de corrientes térmicamente estimuladas y la correlación encontrada en LiF entre la recuperación del endurecimiento inducido por la radiación y el espectro de termoluminiscencia, se ha podido concluir que la termoluminiscencia de estos dos materiales es consistente con el modelo propuesto por Ausín y Alvarez Rivas (1972a), según el cual estos procesos se deben a la recombinación de átomos de intersticiales de halógeno que son

liberados térmicamente de diversas trampas con centros de vacante tales como centros F, Z y M. La emisión luminosa se debe al reajuste electrónico que ocurre en la etapa final de esta recombinación.

- iv) Se han determinado la energía de activación, el factor preexponencial y la cinética de los procesos correspondientes a la mayoría de los picos de termoluminiscencia de estos materiales. En todos los casos se ha encontrado que los procesos termoluminiscentes siguen cinéticas de primer orden, de donde se deduce que tanto los intersticiales de halógeno como los centros de vacante se encuentran estabilizados en posiciones cercanas entre sí y a su vez todos ellos próximos a las impurezas.

En el caso particular del LiF (TLD-100) algunos centros F están estabilizados en posiciones contiguas a los dipolos impureza-vacante, formando centros Z. Esta proximidad al dipolo es posiblemente la causa del alto rendimiento luminoso encontrado en la destrucción térmica de los centros Z que están relacionados con el pico principal de termoluminiscencia (VI) en las aplicaciones dosimétricas de este material. El campo eléctrico del dipolo afecta la etapa de emisión luminosa de la recombinación. Este hecho no había sido observado en otros haluros alcalinos.

- v) Con el modelo propuesto para explicar la termoluminiscencia, las variaciones que se producen en el espectro de termoluminiscencia al ir aumentando la dosis de irradiación son perfectamente comprensibles, ya que según aumenta la dosis es sabido que se van formando agregados de intersticiales de mayor tamaño y más estables, por lo que llegan a desaparecer los picos que aparecen a bajas temperaturas en muestras poco irradiadas. Esta agregación de intersticiales es la causa de la existencia de los fenómenos denominados supralinealidad y sensibilización por irradiación. Ambos fenómenos no habían sido explicados todavía de forma convincente con los modelos anteriormente empleados para explicar la termoluminiscencia

de estos materiales.

- vi) Es interesante señalar que el estudio de los mecanismos termoluminiscentes presentados en esta Memoria pueden ser de gran ayuda para el desarrollo de dosímetros basados en la termoluminiscencia de los haluros alcalinos. Así mismo, de lo expuesto se deducen las precauciones que hay que tener en cuenta al utilizar estos materiales como dosímetros, tales como el tratamiento térmico; la deformación plástica y la velocidad de calentamiento de las muestras, que pueden todos ellos afectar a la medida de la dosis.

APENDICE A

EXPRESIONES MATEMATICAS DE LA TERMOLUMINISCENCIA Y LA FOSFORESCENCIA.

El tratamiento matemático del fenómeno de la termoluminiscencia es idéntico, ya sean electrones o huecos los entes móviles que intervienen en el proceso, por lo que aquí se expone el modelo matemático considerando que el fenómeno se debe a la liberación de electrones (Garlick, G.F.J. 1949; [114]).

Un electrón capturado en una trampa tiene una probabilidad de liberarse de ella que depende de la temperatura a que se somete el cristal después de irradiado. Cuando los electrones se recombinan con los centros luminiscentes, la intensidad de la luz emitida por el cristal dependerá del ritmo de salida de dichos electrones de sus trampas:

$$I = -C \frac{dn}{dt},$$

donde n es la concentración de trampas llenas en cada instante y C es un factor de eficiencia luminosa, que indica el número de fotones que se obtienen por cada trampa vaciada de la muestra.

La evolución de n con el tiempo depende de la cinética que siga el proceso. En el caso de una cinética de primer orden, única encontrada en este trabajo, en la que la probabilidad de recaptura del electrón liberado es despreciable, la variación temporal de n es:

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

donde $p = s e^{-E/kT}$

siendo s un factor preexponencial o factor de frecuencia, con unidades de s^{-1} , E la energía de activación del proceso (o profundidad energética de la trampa), k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Cuando la temperatura del cristal aumenta a un ritmo constante (como en las medidas de los espectros de termoluminiscencia) con una velocidad de calentamiento $\beta = dT/dt$ expresada en $K.s^{-1}$, la expresión que toma la intensidad de la luz emitida en función de la temperatura y para cinéticas de primer orden es:

$$I = C n_0 s e^{-E/kT} \exp \left[-s/\beta \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \right]$$

en donde n_0 es la concentración inicial de trampas llenas y T_0 la temperatura inicial del proceso. Esta expresión no admite solución analítica para poder calcular E y s , por lo que es necesario acudir a diversos métodos de aproximación utilizados por diferentes autores [116-120].

En el caso de las medidas de fosforescencia, en las que la temperatura se mantiene constante, la resolución de la ecuación diferencial que expresa la variación de n con el tiempo da lugar a la expresión:

$$I = I_0 e^{-pt},$$

siendo I_0 la intensidad inicial. La evolución temporal de la intensidad luminosa sigue una función exponencial cuya vida media es $\tau = 1/p$. Este valor es medible experimentalmente; de la ecuación anterior tenemos

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau} t,$$

por lo que representando en escalas semilogarítmicas los valores experimentales de I en función del tiempo, se obtendrá una recta cuya pendiente es $1/\tau$. Una vez obtenidos los valores de τ para diversas temperaturas, la energía de activación, E , y el factor preexponencial, s , se calculan de la siguiente manera: De la expresión de $p = (1/\tau)$ en función de T se deduce que

$$\ln \frac{1}{\tau} = \ln s - \frac{E}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

y, por tanto, al representar en escala semilogarítmica los valores calculados de $1/\tau$ en función de $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente es $-E/k$, de la cual se deduce inmediatamente el valor de E . De la ordenada en el origen de la recta se obtiene el valor de s .

En el caso en que, a cierta temperatura fija, se estén vaciando trampas de varios tipos, la curva de extinción estará compuesta por la suma de varios procesos simultáneos. Para obtener la vida media de cada uno de ellos, es necesario separar primero las distintas componentes de la curva de extinción. En las figuras 1A y 2A se muestran, como ejemplos, varios análisis de curvas de extinción en donde intervienen dos o más procesos, todos ellos de primer orden, pues como ya se ha indicado, no se ha obtenido ninguno de segundo en este trabajo.

PROCESOS DE ANIQUILACION DE DEFECTOS.

Para tratar el caso de la aniquilación de centros de vacante (F, M, Z ...) por intersticiales, hay que recurrir a la teoría de defectos (Damasch, A.C. y Dienes, G.J.; 1963 [112]). La expresión general de un proceso de este tipo es de la forma:

$$\frac{dn}{dt} = -F(n).K,$$

donde n es ahora la concentración de defectos de que se trate, K una constante de evolución que depende de la temperatura en la forma:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{kT}},$$

siendo K_0 un factor preexponencial, E la energía de activación del proceso y k la constante de Boltzmann. $F(n)$ es una función de n que depende de la cinética del proceso. Generalmente se emplean funciones de la forma $F(n) = n^{\gamma}$, donde γ es el orden del proceso. En un proceso de primer orden, $F(n) = n$, por lo que:

$$\frac{dn}{dt} = -Kn$$

Puede observarse la analogía existente entre esta expresión y la de termoluminiscencia. Además, la intensidad de la luz emitida sigue la expresión

$$I = -C \left(\frac{dn}{dt} \right).$$

De todo esto se deduce que la termoluminiscencia y la aniquilación térmica de centros de vacante (F, M, Z ...) están gobernados por las mismas ecuaciones, aunque los parámetros que intervienen puedan tener diferente significado físico.

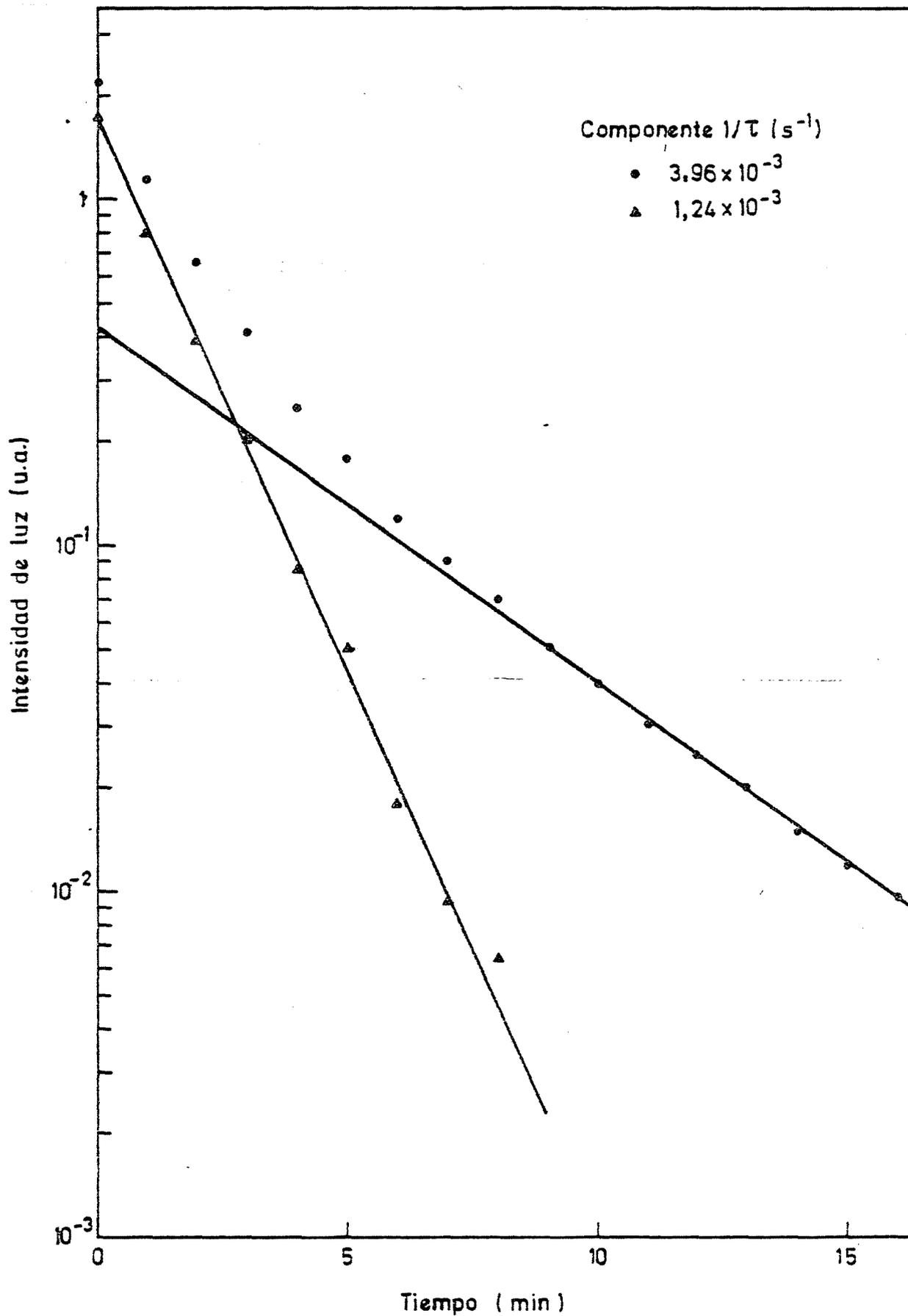


Fig. 1A.- Descomposición en componentes exponenciales de la curva de extinción luminosa del LiF (TLD-100) a 394°C.

Tiempo (min)

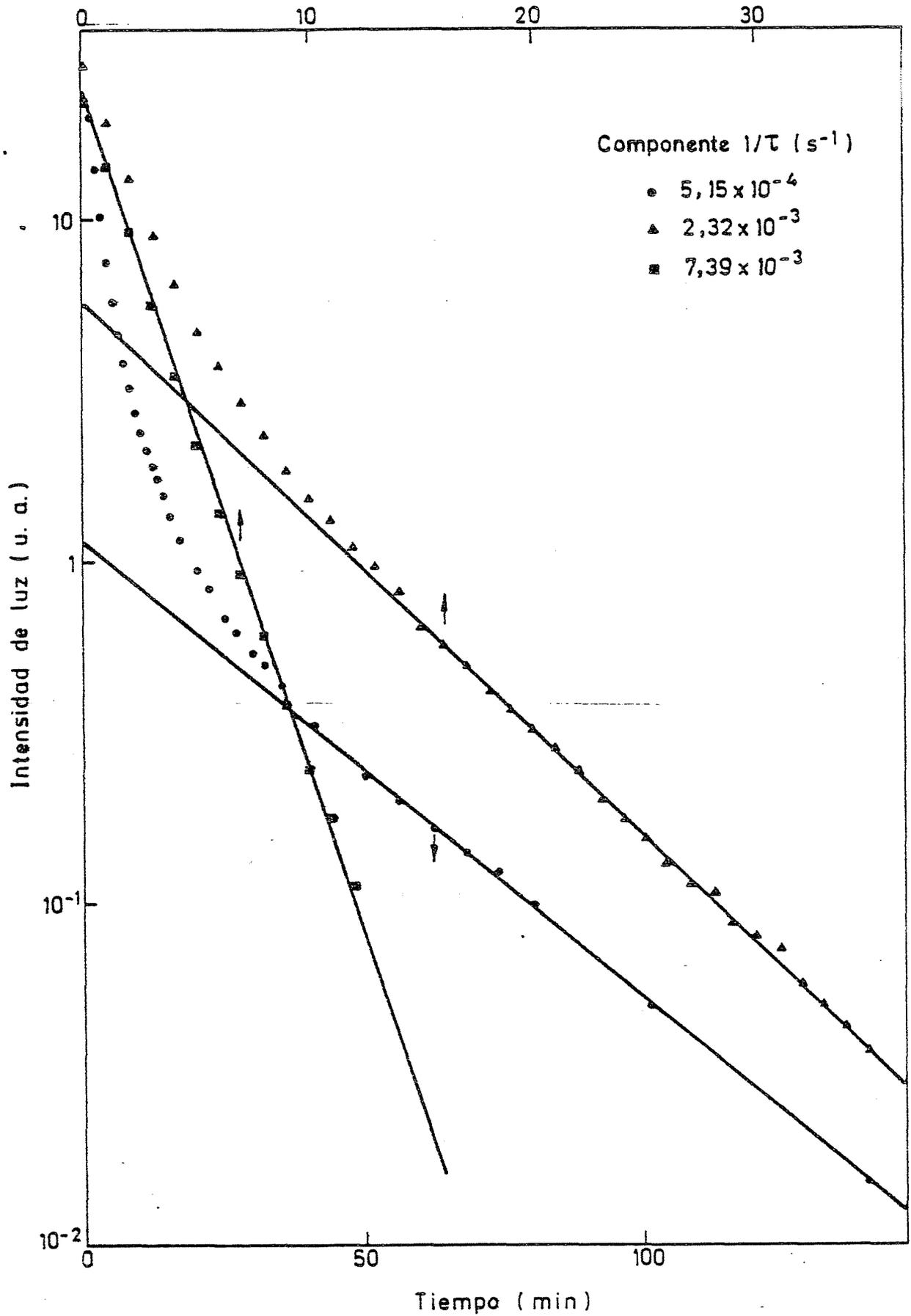


Fig. 2.A.- Descomposición en componentes exponenciales de la curva de extinción luminosa del LiF (TLD-100) a 352°C.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Becker, K.; 1973; Solid State Dosimetry, CRC Press, Cleveland, Ohio (USA) pp. 27-110
- [2] Karzmark, C.J., White, J. y Fowler, J.F.; 1974; Phys.Med.Biol.9, 273
- [3] Auxier, J.A., Becker, K. y Robinson, E.M.; 1968; Proc. Second Int. Conf. on Lum. Dosimetry, Gatlinburg (USAEC and ORNL CONF 680920)
- [4] Burke, G.P.; 1972; Proc. Second Int. Symp. Natural Rad. Environ, Houston
- [5] Van Dilla, M.A.; 1963; Los Alamos Sci. Lab. Rept. W-7405-ENG-36 (TID-4201)
- [6] Schneider, M.F., Jamm, J.F. y Ainsworth, G.C.; 1972; NASA-TM-X2440, Kirtland AFB, N. Mexico
- [7] Boyd, C.A.; 1949; J. Chem. Phys.12, 1221
- [8] Lambe, J. y Compton, W.D.; 1957; Phys. Rev. 106, 684
- [9] Mort, J.; 1965; Solid State Commun. 3, 263
- [10] Zimmerman, D.W., Rhyner, C.R. y Cameron, J.R.; 1966; Health Phys. 12, 525
- [11] Townsend, P.D., Clark, C.D. y Levy, P.W.; 1967; Phys. Rev. 155, 908
- [12] Miller, L.D. y Bube, R.H.; 1970; J. Appl. Phys. 41, 3687
- [13] Mayhugh, M.R., Christy, R.W. y Johnson, N.M.; 1970; J. Appl. Phys, 41, 2968
- [14] Mayhugh, M.R. y Christy, R.W.; 1970; Phys. Rev. (B), 2, 3330
- [15] Rossiter, M.J., Rees-Evans, D.E., Ellis, S.C. y Griffiths, J.M.; 1971; J. Phys. D: Appl. Phys. 4, 1245
- [16] Fairchild, R.G., Mattern, P.L., Lengweiler, K. y Levy, P.W.; 1974; IEEE Trans. Nucl. Sci. NS21, 366
- [17] Attix, F.H.; 1975; J. Appl. Phys. 46, 81

- [18] Jain, V.K. y Ganguly, A.K.; 1977; B.A.R.C./I-466, Bombay, India
- [19] Merklin, J.F.; 1978; Nucl. Inst. Meth. 157, 519
- [20] Townsend, P.D., Taylor, G.C. y Wintersgill, M.C.; 1979; próxima publicación
- [21] Mayhugh, M.R.; 1970; J. Appl. Phys. 41, 4776
- [22] Christy, R.W. y Mayhugh, M.R.; 1972; J. Appl. Phys. 43, 3216
- [23] Ausín, V. y Alvarez Rivas, J.L.; 1972a; J. Phys.C: Solid St.Phys. 5,82
- [24] Mariani, D.F. y Alvarez Rivas, J.L.; 1978; J. Phys. C: Solid St. Phys. 11, 3499
- [25] Rascón, A. y Alvarez Rivas, J.L.; 1978; J. Phys. C: Solid St. Phys. 11, 1239
- [26] Jiménez, M. y Alvarez Rivas, J.L.; 1979; Phys. Rev. B 19
- [27] Sonder, E. y Sibley, W.A.; 1972; Point Defects in Solids, Vol. 1 (Editado por J.H. Crawford y L.M. Slifkin; Plenum Press, New York)
- [28] Schulman, J.H. y Compton, W.D.; 1963; Color Centers in Solids (Pergamon Press, New York)
- [29] Kabler, M.N.; 1972; Point Defects in Solids, Vol. 1 (Editado por J.H. Crawford y L.M. Slifkin; Plenum Press, New York)
- [30] Grittenden, G.C., Townsend, P.D., Gilkes, J. y Wintersgill, M.C.; 1974; J. Phys. D: Appl. Phys. 7, 2410
- [31] Rossiter, M.J., Rees-Evans, M.J. y Ellis, S.C.; 1970; J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 1816
- [32] Rossiter, M.J., Rees-Evans, M.J. y Ellis, S.C.; 1972; J. Phys. D: Appl. Phys. 5, 1164
- [33] Gartia, R.K.; 1977; Phys. Stat. Sol. (a) 44, K21
- [34] Podgorsak, E.B., Moran, P.R. y Cameron, J.R.; 1971; J. Appl. Phys. 42, 2761
- [35] Cooke, D.W.; 1978; J. Appl. Phys. 49, 4206

- [36] Kos, H.J. y Nink, R.; 1977; Phys. Stat. Sol. (a) 44, 505
- [37] De Werd, L.A., White, R.P., Stang, R.G. y Stoebe, T.G.; 1976; J. Appl. Phys. 47, 4231
- [38] Johnson, R.P.; 1939; J. Opt. Soc. Am. 29, 387
- [39] Hill, J.J. y Schwed, P.; 1955; J. Chem. Phys. 23, 652
- [40] Jain, S.C. y Mehendru, P.C.; 1965; Phys. Rev. 140A, 957
- [41] Mehendru, P.C.; 1970; Phys. Rev. B1, 809
- [42] Hageseth, G.T.; 1972; Phys. Rev. B5, 4060
- [43] Klick, C.C., Claffy, E.W., Gorbics, S.G., Attix, F.H., Schulman, J.H. y Allard, J.G.; 1967; J. Appl. Phys. 38, 3867
- [44] Christy, R.W., Johnson, N.M. y Wilbarg, R.R.; 1967; J. Appl. Phys. 38, 2099
- [45] Halperin, A., Kristianpoller, N. y Ben-Zvi, A.; 1959; Phys. Rev. 116, 1081
- [46] Timusk, T. y Martienssen, W.; 1962; Phys. Rev. 128, 1656
- [47] Townsend, P.D. y Wintersgill, M.C.; 1978; Health Phys. 35, 498
- [48] Jain, V.N. y Kathuria, S.P.; 1975; Nat. Symp. on Thermolum. and its Appl. R.R.C., Madras, India
- [49] Jain, V.K., Katuria, S.P. y Ganguly, A.K.; 1974; J. Phys. C 7, 3810
- [50] Kristianpoller, N., Chen, R. e Israeli, M.; 1974; J. Phys. D: Appl. Phys. 7, 1063
- [51] Israeli, M., Kristianpoller, N. y Chen, R.; 1972; Phys. Rev. B 6, 4861
- [52] De Werd, L.A. y Stoebe, T.G.; 1972; Phys. Med. Biol. 17, 187
- [53] Zimmerman, J.; 1971; J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 3277
- [54] Nakajima, T.; 1971; J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 1060
- [55] Rodine, E.T. y Land, P.L.; 1971; Phys. Rev. B 4, 2701
- [56] Suntharalingan, N. y Cameron, J.R.; 1969; Phys. Med. Biol. 14, 397

- [57] Ehrlich, M.; 1969; J. Appl. Phys. 40, 891
- [58] Schayès, R., Brooke, C., Kozlowitz, I. y Lheureux, M.; 1968; Health Phys. 14, 251
- [59] Bradbury, M.H. y Lilley, E.; 1976; J. Mat. Sci. 11, 1849
- [60] Srinivasan, M. y De Werd, L.A.; 1973; J. Phys. D: Appl. Phys. 6, 2142
- [61] Petralia, S. y Gnani, G.; 1972; Lett. al Nuovo Cimento 4, 483
- [62] Jain, V.K. y Ganguly, A.K.; 1977; B.A.R.C.; C/I 466 Bombay
- [63] Bradbury, M.H., Nwosu, B.C.E. y Lilley, E.; 1976; J. Phys. D: Appl. Phys. 9, 1009
- [64] Dhar, A., De Werd, L.A. y Stoebe, T.G.; 1973; Health Phys. 25, 427
- [65] Gorbics, S.G. y Attix, F.H.; 1970; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 41, 2968
- [66] Turner, R.M. y Whitwort, R.S.; 1970; Phil. Mag. 21, 1187
- [67] Nakajima, T.; 1970; J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 300
- [68] Gorbics, S.G., Nash, A.E. y Attix, F.H.; 1969; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 20, 829
- [69] Schulman, J.H., Ginther, R.J., Gorbics, S.G., Nash, A.E., West, E.J. y Attix, F.H.; 1969; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 20, 523
- [70] Nakajima, T.; 1968; J. Appl. Phys. 39, 4811
- [71] Gorbics, S.G., Attix, F.H. y Pfaff, J.A.; 1967; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 18, 625
- [72] Jiménez de Castro, M.; 1978; Report JEN 426

- [73] Johnson, W.G.; 1962; J. Appl. Phys. 33, 2050
- [74] Ausín, V.; 1972; Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid
- [75] Taylor, G.C. y Lilley, E.; 1978; J. Phys. D: Appl. Phys. 11, 567
- [76] Rao, S.M.D.; 1974; Phys. Stat. Sol. (a) 24, 519

- [77] Dryden, J.S. y Shuter, B.; 1973; J. Phys. D: Appl. Phys. 6, 123
- [78] Ziniker, W.M., Rusin, J.M. y Stoebe, T.G.; 1973; J. Mat. Sci. 8, 407
- [79] Booth, L.F., Johnson, T.C. y Attix, F.H.; 1972; Health Phys. 23, 137
- [80] Jackson, J.H. y Harris, A.M.; 1970; J. Phys. C: Solid St. Phys. 3, 1967
- [81] Fairchild, R.G., Mattern, P.L., Lengweiler, K. y Levy, P.V.; 1978; J. Appl. Phys. 49, 4523
- [82] Wintersgill, M.C. y Townsend, P.D.; 1978; Phys. St. Sol. (a) 47, K67
- [83] Wintersgill, M.C., Townsend, P.D. y Cusso-Perez, F.; 1977; J. Phys. C 7, 123
- [84] Jain, V.K., Bapat, V.N. y Kathuria, S.P.; 1973; J. Phys. C: Solid St. Phys. 6, L 343
- [85] Harris, A.M. y Jackson, J.H.; 1970; J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 624
- [86] Mehta, S.K., Merklin, J.F. y Donnert, H.J.; 1977; Phys. St. Sol. (a) 44, 679
- [87] Nink, R. y Kos, H.; 1976; Phys. St. Sol. (a) 35, 121
- [88] Stoebe, T.G. y Watanabe, S.; 1975; Phys. St. Sol. (a) 29, 11
- [89] Vora, H., Jones, J.H. y Stoebe, T.G.; 1975; J. Appl. Phys. 46, 71
- [90] Grant, R.M. y Cameron, J.R.; 1966; J. Appl. Phys. 37, 3791
- [91] Jackson, J.H. y Harris, A.M.; 1969; Phys. Lett. 29A, 423
- [92] Tourmon, J. y Dubois, M.; 1968; Solid St. Comm. 6, 247
- [93] Nahun, J. y Wiegand, D.A.; 1967; Phys. Rev. 154, 817
- [94] Ohkura, H.; 1964; Phys. Rev. 136, A 446
- [95] Nadeau, J.S.; 1962; J. Appl. Phys. 33, 3480
- [96] Etzel, H.W. y Patterson, D.A.; 1958; Phys. Rev. 112, 1112
- [97] Dawson, R.K. y Pooley, D.; 1968; F band absorption in alkali halides as a function of temperature, A.E.R.E. Rep. 5946

- [98] Takeuchi, N., Inabe, K., Kido, H. y Yamashita, J.; 1978; J. Phys. C: Solid St. Phys. 11, L 147
- [99] Vignolo, J.; 1978; Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid
- [100] Moran, P.R. y Podgorvšak, E.B.; 1971; USAEC Report No. C00-1105-164
- [101] Elak, A.R. y Watanabe, S.; 1974; Proc. 4th. Int. Conf. on Lumi. Dosim. Krakow
- [102] Johnson, T.L.; 1974; Proc. 4th. Int. Conf. on Lumi. Dosim., Krakow
- [103] Hoshi, J., Saidoh, M. e Itoh, N.; 1975; Crystal Latt. Def. 6, 15
- [104] Purdy, A.E. y Murray, R.B.; 1975; Solid St. Comm. 16, 1293
- [105] Tanimura, K., Okada, T. y Suita, T.; 1974; Solid St. Comm. 14, 107
- [106] Itoh, N.; 1972; Crystal Latt. Def. 3, 115
- [107] Hobbs, L.W.; 1975; Transmission electron microscopy of extended defects in alkali halide crystals, A.E.R.E. Rep. 7929
- [108] Hobbs, L.W., Hughes, A.E. y Pooley, D.; 1973; Proc. Roy. Soc. A 332, 167
- [109] Bradford, J.N., Williams, R.T. y Faust, W.L.; 1975; Phys. Rev. Lett. 35, 300
- [110] Kos, H.J. y Mieke, S.; 1978; Phys. Stat. Sol. (a) 50, K 165
- [111] Mieke, S. y Wink, R.; 1979; J. of Luminescence 18/19, 411
- [112] Damask, A.C. y Dienes, G.J.; 1963; Point Defects in Metals; (Gordon & Breach Sc. Publ. New York)
- [113] Markham, J.J.; 1966; F Centers in Alkali Halides (Solid St. Phys. V.8) Academic Press, New York & London
- [114] Garlick, G.F.J.; 1949; Luminiscent Materials (Clarendon Press, Oxford)
- [115] Ausín, V. y Alvarez Rivas, J.L.; 1977; J. Phys. C: Solid St. Phys. 10, 1089
- [116] Kelly, P.J. y Laubitz, M.J.; 1967; Canadian J. Phys., 45, 311

- [117] Grossweiner, L.I.; 1953; J. Appl. Phys., 24, 1306
- [118] Chen, R.; 1969; J. Appl. Phys. 40, 570
- [119] Keating, P.N.; 1961; Proc. Phys. Soc., 78, 1408
- [120] Halperin, A. y Braner, A.A.; 1960; Phys. Rev. 117, 408

J. E. N. 484

Junta de Energía Nuclear. Departamento de Seguridad Nuclear. Madrid.

"Thermoluminescence of pure LiF and LiF (TLD-100) irradiated at room temperature".

SAGASTIBELZA, F. (1980) 139 pp. 61 figs. 120 refs.

The thermoluminescence of pure LiF and LiF (TLD-100) crystals irradiated at room temperature with x - or gamma-rays has been studied up to 460 °C. For most of the glow peaks found the kinetics, preexponential factors and activation energies have been determined. These parameters have been obtained by means of the isothermal method. The study of the thermal annealing of the radiation induced F and Z centres has allowed to show that there is a correlation among the glow peaks and the annealing stages of these centres. It is concluded that the F and Z - centres play the role of recombination centres for halogen interstitial atom thermally released from traps. Light emission occurs in this recombination.

Supralinearity and sensitization by pre-irradiation are well explained with the

J. E. N. 484

Junta de Energía Nuclear. Departamento de Seguridad Nuclear. Madrid.

"Thermoluminescence of pure LiF and LiF (TLD-100) irradiated at room temperature".

SAGASTIBELZA, F. (1980) 139 pp. 61 figs. 120 refs.

The thermoluminescence of pure LiF and LiF (TLD-100) crystals irradiated at room temperature with x - or gamma-rays has been studied up to 460 °C. For most of the glow peaks found the kinetics, preexponential factors and activation energies have been determined. These parameters have been obtained by means of the isothermal method. The study of the thermal annealing of the radiation induced F and Z centres has allowed to show that there is a correlation among the glow peaks and the annealing stages of these centres. It is concluded that the F and Z - centres play the role of recombination centres for halogen interstitial atom thermally released from traps. Light emission occurs in this recombination.

Supralinearity and sensitization by pre-irradiation are well explained with the

J. E. N. 484

Junta de Energía Nuclear. Departamento de Seguridad Nuclear. Madrid.

"Thermoluminescence of pure LiF and LiF (TLD-100) irradiated at room temperature".

SAGASTIBELZA, F. (1980) 139 pp. 61 figs. 120 refs.

The thermoluminescence of pure LiF and LiF (TLD-100) crystals irradiated at room temperature with x - or gamma-rays has been studied up to 460 °C. For most of the glow peaks found the kinetics, preexponential factors and activation energies have been determined. These parameters have been obtained by means of the isothermal method. The study of the thermal annealing of the radiation induced F and Z centres has allowed to show that there is a correlation among the glow peaks and the annealing stages of these centres. It is concluded that the F and Z - centres play the role of recombination centres for halogen interstitial atom thermally released from traps. Light emission occurs in this recombination.

Supralinearity and sensitization by pre-irradiation are well explained with the

J. E. N. 484

Junta de Energía Nuclear. Departamento de Seguridad Nuclear. Madrid.

"Thermoluminescence of pure LiF and LiF (TLD-100) irradiated at room temperature".

SAGASTIBELZA, F. (1980) 139 pp. 61 figs. 120 refs.

The thermoluminescence of pure LiF and LiF (TLD-100) crystals irradiated at room temperature with x - or gamma-rays has been studied up to 460 °C. For most of the glow peaks found the kinetics, preexponential factors and activation energies have been determined. These parameters have been obtained by means of the isothermal method. The study of the thermal annealing of the radiation induced F and Z centres has allowed to show that there is a correlation among the glow peaks and the annealing stages of these centres. It is concluded that the F and Z - centres play the role of recombination centres for halogen interstitial atom thermally released from traps. Light emission occurs in this recombination.

Supralinearity and sensitization by pre-irradiation are well explained with the

indicated model for the thermoluminescent processes in these materials.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: E41. D15. Thermoluminescence. Lithium fluorides. Medium temperature. F centers. Z centers. Annealing. Recrystallization. Activation energy. Kinetics. X radiation. Gamma radiation. Glow curve.

indicated model for the thermoluminescent processes in these materials.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: E41. D15. Thermoluminescence. Lithium fluorides. Medium temperature. F centers. Z centers. Annealing. Recrystallization. Activation energy. Kinetics. X radiation. Gamma radiation. Glow curve.

indicated model for the thermoluminescent processes in these materials.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: E41. D15. Thermoluminescence. Lithium fluorides. Medium temperature. F centers. Z centers. Annealing. Recrystallization. Activation energy. Kinetics. X radiation. Gamma radiation. Glow curve.

indicated model for the thermoluminescent processes in these materials.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS: E41. D15. Thermoluminescence. Lithium fluorides. Medium temperature. F centers. Z centers. Annealing. Recrystallization. Activation energy. Kinetics. X radiation. Gamma radiation. Glow curve.

J. E. N. 484

Junta de Energía Nuclear. Departamento de Seguridad Nuclear. Madrid.

"Termoluminiscencia en LiF puro y LiF (TLD-100) irradiados a temperatura ambiente".

SAGASTIBELZA, F. (1980) 139 pp. 61 figs. 120 refs.

Se ha estudiado hasta 460 °C, la termoluminiscencia que presenta cristales de LiF puro y LiF (TLD-100) al ser irradiados a temperatura ambiente con rayos X y gamma. Para la mayoría de los picos que aparecen en el espectro de termoluminiscencia se han determinado las cinéticas, factores preexponenciales y energías de activación. El estudio de la aniquilación térmica de centros F y Z creados por la radiación, ha permitido establecer la correlación que existe entre los picos del espectro de termoluminiscencia y los escalones de aniquilación de estos centros. Lo que indica que los centros F y Z juegan el papel de centros de recombinación para átomos intersticiales de halógeno liberados de sus trampas. La emisión luminosa ocurre en esta recombinación. La supralinealidad y sensibilización por pre-irradiación, se explican perfectamente con el modelo propuesto para los procesos de termoluminiscencia en estos materiales.

J. E. N. 484

Junta de Energía Nuclear. Departamento de Seguridad Nuclear. Madrid.

"Termoluminiscencia en LiF puro y LiF (TLD-100) irradiados a temperatura ambiente".

SAGASTIBELZA, F. (1980) 139 pp. 61 figs. 120 refs.

Se ha estudiado hasta 460 °C, la termoluminiscencia que presenta cristales de LiF puro y LiF (TLD-100) al ser irradiados a temperatura ambiente con rayos X y gamma. Para la mayoría de los picos que aparecen en el espectro de termoluminiscencia se han determinado las cinéticas, factores preexponenciales y energías de activación. El estudio de la aniquilación térmica de centros F y Z creados por la radiación, ha permitido establecer la correlación que existe entre los picos del espectro de termoluminiscencia y los escalones de aniquilación de estos centros. Lo que indica que los centros F y Z juegan el papel de centros de recombinación para átomos intersticiales de halógeno liberados de sus trampas. La emisión luminosa ocurre en esta recombinación. La supralinealidad y sensibilización por pre-irradiación, se explican perfectamente con el modelo propuesto para los procesos de termoluminiscencia en estos materiales.

J. E. N. 484

Junta de Energía Nuclear. Departamento de Seguridad Nuclear. Madrid.

"Termoluminiscencia en LiF puro y LiF (TLD-100) irradiados a temperatura ambiente".

SAGASTIBELZA, F. (1980) 139 pp. 61 figs. 120 refs.

Se ha estudiado hasta 460 °C, la termoluminiscencia que presenta cristales de LiF puro y LiF (TLD-100) al ser irradiados a temperatura ambiente con rayos X y gamma. Para la mayoría de los picos que aparecen en el espectro de termoluminiscencia se han determinado las cinéticas, factores preexponenciales y energías de activación. El estudio de la aniquilación térmica de centros F y Z creados por la radiación, ha permitido establecer la correlación que existe entre los picos del espectro de termoluminiscencia y los escalones de aniquilación de estos centros. Lo que indica que los centros F y Z juegan el papel de centros de recombinación para átomos intersticiales de halógeno liberados de sus trampas. La emisión luminosa ocurre en esta recombinación. La supralinealidad y sensibilización por pre-irradiación, se explican perfectamente con el modelo propuesto para los procesos de termoluminiscencia en estos materiales.

J. E. N. 484

Junta de Energía Nuclear. Departamento de Seguridad Nuclear. Madrid.

"Termoluminiscencia en LiF puro y LiF (TLD-100) irradiados a temperatura ambiente".

SAGASTIBELZA, F. (1980) 139 pp. 61 figs. 120 refs.

Se ha estudiado hasta 460 °C, la termoluminiscencia que presenta cristales de LiF puro y LiF (TLD-100) al ser irradiados a temperatura ambiente con rayos X y gamma. Para la mayoría de los picos que aparecen en el espectro de termoluminiscencia se han determinado las cinéticas, factores preexponenciales y energías de activación. El estudio de la aniquilación térmica de centros F y Z creados por la radiación, ha permitido establecer la correlación que existe entre los picos del espectro de termoluminiscencia y los escalones de aniquilación de estos centros. Lo que indica que los centros F y Z juegan el papel de centros de recombinación para átomos intersticiales de halógeno liberados de sus trampas. La emisión luminosa ocurre en esta recombinación. La supralinealidad y sensibilización por pre-irradiación, se explican perfectamente con el modelo propuesto para los procesos de termoluminiscencia en estos materiales.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: E41. D15. Thermoluminescence. Lithium fluorides. Medium temperature. F centers. Z centers. Annealing. Recrystallization. Activation energy. Kinetics. X radiation. Gamma radiation. Glow curve.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: E41. D15. Thermoluminescence. Lithium fluorides. Medium temperature. F centers. Z centers. Annealing. Recrystallization. Activation energy. Kinetics. X radiation. Gamma radiation. Glow curve.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: E41. D15. Thermoluminescence. Lithium fluorides. Medium temperature. F centers. Z centers. Annealing. Recrystallization. Activation energy. Kinetics. X radiation. Gamma radiation. Glow curve.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES: E41. D15. Thermoluminescence. Lithium fluorides. Medium temperature. F centers. Z centers. Annealing. Recrystallization. Activation energy. Kinetics. X radiation. Gamma radiation. Glow curve.