



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

CBI

129831

"PROPIEDADES LUMINISCENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS

*LTE*

DEL SISTEMA  $\text{NaCl:Tl}^+$

INDUCIDAS POR RADIACION UV-VISIBLE

Y

CONSTRUCCION DE EQUIPO LECTOR *LTE*

CON RESOLUCION ESPECTRAL "

TESIS QUE PRESENTA EL

✓ FÍS. JOSÉ TRINIDAD ALVAREZ ROMERO

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

MAESTRO EN FÍSICA

FEBRERO DE 1993 ✓

U. A. M. IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE FISICA

i

## AGRADECIMIENTOS

129831

Al comienzo de este "trabajo" pero también al final del mismo, es mi obligación dar las gracias y reconocimiento a las numerosas personas e instituciones que me asistieron para poder concluir este texto a su forma presente.

Doy las gracias al M.C. Gerardo Muñoz Hernández, del Depto. de Física de esta Universidad, quien con sus juicios críticos y objetivos me asesoró a lo largo de este trabajo de tesis desde su concepción experimental hasta su escritura.

Al mismo tiempo estoy profundamente agradecido con Dr. José Manuel Hernández Alcántara del IFUNAM, por haberme suministrado el programa de computo para el calculo de los parámetros de las curvas LTE, por sus valiosas sugerencias en : bibliografía, desarrollo del trabajo experiemntal, y revisión del texto.

Doy gracias a el Fís. Joel Chavoya, del Depto. de Física del UAM-Iztapalapa , por haber suministrado el programa Programa DRAWER empleado en la descomposición de la curvas de brillo LTE.

Por otro lado deseo reconocer la disposición siempre incondicional de los Señores técnicos del área de Física molecular de esté departamento : Ignacio Camarillo y Miguel Vazquez.

También al personal del Centro de Información y Documentación Nuclear del ININ, por su amable asistecnia en la localización y reproducción de mucho del material bibliografico citado en esta tesis.

Finalmente doy las gracias a las intituciones que me permitieron lograr mi formación de postgrado : El CONACYT qué me otorgo una beca para realizar estos estudios y el ININ por concederme el permiso académico.

*En recuerdo de mi padre,  
a mi madre ,  
hermanos  
y  
esposa.*

*There are more things in heaven and earth , Horatio,  
There are dreamt of your philosophy.  
Hamlet*

## INDICE

1 INTRODUCCION .....	1
1.1 GENERALIDADES .....	1
2 GENERALIDADES. ....	4
2.1 ESTADOS DE LA MATERIA. ....	4
2.2 HALUROS ALCALINOS . ....	6
2.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA IDEAL DE LOS HALUROS ALCALINOS. ....	6
2.2.2 DEFECTOS EN LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS . ....	8
2.2.2.1 GENERALIDADES. ....	8
2.2.2.2 DEFECTOS INTRINSECOS. ....	10
2.2.2.3 DEFECTOS EXTRINSECOS. ....	14
2.2.2.4 PROCESOS PRIMARIOS INDUCIDOS POR RADIACION IONIZANTE. ....	18
2.2.2.5 PROCESOS SECUNDARIOS EN LA GENERACION DE DEFECTOS INDUCIDOS POR RADIACION IONIZANTE. ....	22
2.2.2.6 GLOSARIO DE DEFECTOS. ....	26
3 PROCESOS TERMICAMENTE ESTIMULADOS. ....	29
3.1 GENERALIDADES. ....	29
3.2 LUMINISCENCIA TERMICAMENTE ESTIMULADA. ....	30
3.2.1 CONCEPTOS GENERALES DE LA LUMINISCENCIA ....	30
3.2.1.1 CLASIFICACION. ....	30
3.2.1.2 PROCESOS DE RECOMBINACION. ....	33
3.2.1.2.1 TRAMPAS Y CENTROS DE RECOMBINACION. ....	33
3.2.1.2.2 RECOMBINACION QUE INVOLUCRA SOLO NIVELES LOCALIZADOS. ....	36
3.2.1.2.3 RECOMBINACION RADIATIVA Y NO-RADIATIVA. ....	38
3.2.1.3 CINETICA DE DECAIMIENTO DE LA LUMINISCENCIA . ....	40
3.2.2 MODELOS MATEMATICOS DE LA LTE. ....	42
3.2.3 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS METODOS PARA EVALUAR LAS CURVAS DE BRILLO LTE. ....	45
3.2.3.1 Métodos Heurísticos. ....	45
3.2.3.2 Métodos de calentamiento inicial. ....	47
3.2.3.3 Métodos de Ajuste de curvas de Brillo LTE. ....	48
3.2.3.4 Métodos basados en la forma del pico LTE. ....	48
3.2.3.5 Métodos de varias tasas de calentamiento . ....	53
3.2.3.6 Métodos de decaimiento isotérmico. ....	55
3.2.3.7 Métodos de Separación de picos. ....	56
3.2.4 DEPENDENCIA DE LA LTE RESPECTO A LA DOSIS DE LA RADIACION IMPARTIDA. ....	57
3.3 CONDUCTIVIDAD TERMICAMENTE ESTIMULADA (CTE). ....	62
3.3.1 DEPOLARIZACION TERMICAMENTE ESTIMULADA (DTE). ....	66
3.4 EMISION ELECTRONICA TERMICAMENTE ESTIMULADA (EETE). ....	70
3.5 OTROS PROCESOS TERMICAMENTE ESTIMULADOS. ....	73
4 TECNICAS EXPERIMENTALES. ....	75

4.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS. ....	75
4.2 ESPECTROS DE ABSORCION ÓPTICA. ....	75
4.3 ESPECTROS DE EMISION Y EXCITACION FLUORESCENTES. ....	77
4.4 TECNICA DE AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DEL AREA BAJO LA CURVA PARA EL CALCULO DE LOS PARAMETROS DE LAS CURVAS TLS. ..	77
5 CONSTRUCCIÓN DE EQUIPO LECTOR CON RESOLUCION ESPECTRAL PARA ESPECTROS LUMINISCENTES TERMICAMENTE ESTIMULADOS. ....	80
5.1 GENERALIDADES. ....	80
5.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO. ....	80
6 RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES Y LTE DEL NaCl:Ti <sup>+1</sup> .....	83
6.1 ESPECTROS DE ABSORCION ÓPTICA. ....	83
6.2 ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACION FLUORESCENTES. ....	86
6.3 DEPENDENCIA DE LA INTENSIDAD INTEGRADA LTE RESPECTO AL TIEMPO DE IRRADIACION CON RADIACION UV-VISIBLE. ....	90
6.4 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LOS PICOS DE CADA CURVA DE BRILLO LTE. ....	111
6.5 ESPECTRO DE EMISION DE LAS CURVAS DE BRILLO LTE. ....	115
7 CONCLUSIONES .....	120
7.1 CONCLUSIONES GENERALES :	120
7.2 CONCLUSIONES PARTICULARES:	120
7.3 RECOMENDACIONES. ....	122
8 BIBLIOGRAFIA .....	123
9 ANEXOS. ....	129
9.1 ANALISIS DE IMPUREZAS DE LA MATRIZ USADA EN LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS. ....	129
9.2 CARACTERISTICAS DEL ESPECTROFOTOMETRO PERKIN ELMER , MODELO : LAMBDA 5 Y PARAMETROS DE OPERACION. ....	129
9.3 DIAGRAMA ÓPTICO DEL ESPECTROMETRO DE FLOURESCENCIA PER- KIN ELMER , MODELO LS-5. ....	131
9.4 DATOS TECNICOS DEL TUBO FOTOMULTIPLICADOR FEU-27. ....	132
9.5 PROGRAMA DE COMPUTO PARA EL CALCULO DE LOS PARAMETROS : <i>E</i> , <i>b</i> Y <i>s</i> , ASOCIADOS A LA CURVA DE BRILLO LTE. ....	133

# 1 INTRODUCCION

## 1.1 GENERALIDADES

La investigación de las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, químicas, etc., de los materiales y sus aplicaciones tecnológicas es un vasto campo en desarrollo, tanto en investigación básica como aplicada, esto evidentemente debido a que a través de la historia de la humanidad se observa que los mayores avances cognoscitivos y en los niveles de vida del hombre han sido mediante el descubrimiento de nuevos materiales y sus subsecuentes aplicaciones científicas y tecnológicas.

En particular en lo que ha nosotros nos concierne, el estudio de las propiedades termoluminiscentes de algunos materiales inorgánicos, ( sólidos cristalinos ), se ha visto incrementado desde hace unos cincuenta años, fundamentalmente debido a que ha sido una técnica *sin par non qua* para la detección de radiaciones ionizantes, que ha permitido su aplicación en la dosimetría médica, personal, ambiental, Industrial y para el fechamiento arqueológico, [ Horowitz, 1984 ]. Esto pasando por alto su utilización en el estado sólido como una técnica de espectroscopia para la investigación básica de los daños generados por radiación ionizante y no ionizante en haluros alcalinos; lo que permite correlacionar las propiedades termoluminiscentes con las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas en dichos materiales y semiconductores, [ Sastry S.B.S., 1985; Ratnam V.V., 1985 ].

Precisando aun más el contexto. Dentro del campo de estudio de la dosimetría de radiaciones ionizantes que utiliza la termoluminiscencia, se sabe que esta técnica es sorprendentemente delicada, algunas veces inexplicadamente incontrolable. Por ejemplo en un estudio de caracterización de dosímetros termoluminiscentes, ( DTL ) llevado a cabo en el Depto. De Metrología de Radiaciones Ionizantes, [ Morales P., Alvarez R, 1989 ], se llegó a la conclusión que una población total de 2862 dosímetros de la misma marca y modelo, ( dosímetro con cuatro cristales de TLD-100, con porta dosímetro con ventanas de : aire, maylar, aluminio y plomo, , [ Harshaw, 1980 ] ), se podía clasificar hasta en 18 sub-poblaciones diferentes por cristal, ( cada población caracterizada por la misma media e igual desviación standard ), es decir que para un mismo tipo de dosímetro usado bajo las mismas condiciones podemos encontrar hasta 18 niveles de respuesta estadísticamente distintos en un rango de una desviación standard menor al 15 % ; ¿ A qué atribuir este comportamiento, como explicarlo ?. En este sentido existe una investigación interesante realizada en Canadá, [ Grogan D. *et al* 1991 ], en la cual se demuestra como la sensibilidad de una población de dosímetros DTL cambia en el transcurso de 15 años que duró la recolección de datos. Generalizando un poco más podría cuestionarse el vinculo de la investigación en metrología de radiaciones ionizantes con la investigación básica en DTL, sin embargo nos saldríamos de los objetivos de este trabajo pero para los interesados pueden remitirse a las referencias, [ Plato P, Hudson, 1980a, 1980b, 1980c; ANSI-N13.11, 1983; BEIR V, 1990 ], aun más, la relación entre metrología e investigación fundamental podrían verse en la excelente Monografía editada por el PTB, [ Kramer, 1988 ].

Por otro lado, desde la tercera Conferencia Internacional sobre Dosimetría luminiscente celebrada en 1971 hasta nuestros días se ha señalado la necesidad de un mayor acercamiento de los dosimetristas con los logros y desarrollos que se han hecho en estudios básicos, ( tanto teóricos como experimentales ), sobre generación de defectos y comportamiento de los mismos bajo las evidencias experimentales que han suministrado otras técnicas de investigación de estado sólido como son : resonancia paramagnética electrónica, ( RPE ), técnicas de Borrado óptico, de procesos térmicamente estimulados ( conductividad (CTE) ), depolarización de corrientes térmicamente

estimulada (DTE), emisión exoelectrónica (EETE), etc., [McKeever, 1984, 1985; Scharmann, 1971]. Es más como un reconocimiento explícito de éste hecho a partir de la sexta conferencia internacional sobre Dosimetría Luminescente no se convocan con éste título sino como Conferencias Internacionales sobre Dosimetría de Estado Sólido, [Portal, 1980].

Es decir, al abordar un sistema termoluminiscente se debe investigar: ¿Qué tipo de procesos?, ¿Cómo ocurren? y ¿Cuándo se presentan?, tales procesos dinámicos en el transporte de carga y energía en las trampas y centros de recombinación, con el fin de poder explotar adecuadamente la termoluminiscencia en la dosimetría de radiaciones ionizantes y no ionizantes, y así poder emprender la búsqueda de nuevos materiales con aplicaciones dosimétricas, [McKeever, 1985; Hernández J.M., 1991].

Tomando en cuenta estas premisas este trabajo tiene dos objetivos:

i).- Primero: *Diseño y construcción de un equipo lector para curvas de brillo LTE con resolución espectral, y de esta forma extraer información adicional de los materiales con propiedades LTE de acuerdo con lo expuesto en los párrafos anteriores.*

ii).- Segundo: *Estudiar con este equipo las propiedades luminescentes térmicamente estimuladas del sistema NaCl:Tl, inducidas por radiación Ultra Violeta -Visible. Este objetivo se plantea debido a la necesidad de contar con nuevas técnicas y materiales que sirvan para realizar estudios dosimétricos de radiación Ultravioleta dada la creciente preocupación en la población en general y población ocupacionalmente expuesta, ( la radiación UV se emplea con fines terapéuticos en el tratamientos dermatológicos o con fines estéticos, [Orton 1986]; la exposición a esta también es un riesgo profesional de soldadores, y técnicos de laboratorios de investigación que tienen que manipular fuentes de luz UV; o en el caso de lugares geográficos donde debido a la contaminación ambiental los contaminantes, que destruyen la capa de ozono propicia la formación de huecos en la atmósfera que dejan pasar la componente UV de la luz solar); debido a que recientes estudios de los efectos de la radiaciones ionizantes y no ionizantes a bajas dosis demuestran la presencia de efectos determinísticos y estocásticos inducidos por estas radiaciones, por ejemplo: la inducción de cáncer en piel, [BEIR V 1990].*

A continuación se hará una breve descripción del contenido de cada capítulo.

El capítulo Dos tratará sobre algunas generalidades de los haluros alcalinos como son: su tipo de red cristalina, los Defectos o daños generados intrínsecamente o extrínsecamente (mediante la introducción de impurezas en el cristal); y finalmente una breve clasificación de los diferentes tipos de defectos, haciendo énfasis en los mecanismos de Generación de defectos por la radiación ionizante, es decir sobre los procesos primarios y secundarios de generación de daños en este tipo estructuras cristalinas.

El capítulo Tres aborda la luminiscencia térmicamente estimulada, (LTE) o mejor conocida como termoluminiscencia, desde el punto de vista de los llamados procesos térmicamente estimulados como son: las corrientes térmicamente estimuladas (CTE), la emisión de electrones térmicamente estimulados (EETE), la depolarización térmicamente estimulada (DTE), la termogravimetría, el análisis térmico diferencial, el borrado térmico, dilatometría, la des-adsorción térmica, etc. Como se mostrará dichos procesos obedecen a un mismo modelo matemático, [Chen R., Kirsh Y., 1981]. En particular se presentarán algunos aspectos generales de la Luminiscencia como son: coordenadas configuracionales, mecanismos radiativos y no radiativos, Ley de Stokes; los conceptos de: vida media, sección eficaz, eficiencia de la luminiscencia y finalmente la cinética de decaimiento en los procesos luminescentes.

Con más detalle se estudiarán los modelos básicos que gobiernan los procesos de de-poblamiento de las trampas en la luminiscencia térmicamente estimulada, que tratan de explicar la dinámica de los portadores de carga y su interacción con los centros de recombinación.

Como una parte sustancial de este capítulo se presenta una revisión crítica de los métodos teóricos y experimentales usados en el cálculo del orden de la cinética ( $b$ ), profundidad de la trampa ( $E$ ), y su factor de frecuencia, ( $s$ ), asociado a la curva termoluminiscente. La discusión se centra en el hecho que los métodos de análisis de la termoluminiscencia por si solos son insuficientes para evaluar unívocamente la dinámica de los portadores de carga, aun más la curva de brillo termoluminiscente por si sola es insuficiente para validar las hipótesis básicas, ( $|dn_c/dt| \ll |dn/dt|; n_c \ll n$ ), de las cuales parte el cálculo de los parámetros ( $b, E, s$ ), tanto para la cinética de primero y segundo orden, como de orden general, [Chen R. Kirsh Y., 1984; Mc keever, 1985; Kivitis P., Hagebeuk H.J.L, 1977; Kelly, Laubitz, Brunlich, 1971; Fillar, Gassiot, Manifacter, 1978], por lo que es necesario recurrir a mayor información suministrada por otras técnicas experimentales o validar con información precisa las hipótesis de las cuales parte el cálculo de los parámetros de la curva termoluminiscente. Dentro de este mismo capítulo se muestran los modelos de llenado de las trampas en la LTE como función de la Dosis, rapidez de dosis, y otros mecanismos que se presentan durante la irradiación de los materiales.

En el Capítulo Cuatro se hará una breve descripción de las diferentes técnicas experimentales usadas en el desarrollo de esta tesis, como son el crecimiento de cristales, la técnica de absorción óptica, espectros de excitación y emisión.

En el Capítulo Cinco se presentará el diseño y detalles de construcción de un equipo lector de espectros LTE con resolución espectral con el cual se obtuvieron las curvas LTE de este trabajo, incluyendo las curvas con resolución espectral de el sistema NaCl:Tl.

En el Capítulo Seis se presentarán las propiedades LTE del NaCl:Tl cuando se somete a la radiación UV-Visible, información que se obtuvo mediante técnicas de espectroscopia de estado sólido (espectros de absorción óptica, espectros luminiscentes de excitación, emisión y los espectros de emisión LTE); también se presentan la dependencia de la respuesta LTE con la dosis impartida y finalmente los parámetros de la LTE calculados mediante técnicas de ajuste de curvas, [Hernández, J.M., 1991].

En el Capítulo Siete se presentan las conclusiones del trabajo.

Finalmente el Capítulo Nueve está dedicado a la Bibliografía consultada y el Capítulo Ocho muestra los Anexos a la tesis.

Antes de iniciar el desarrollo de este trabajo es necesario aclarar que el termino de **termoluminiscencia** se maneja por los especialistas como sinónimo de **luminiscencia térmicamente estimulada**, (LTE), en este trabajo se utilizará en lo posible este último nombre por ser más preciso en describir el mecanismo de emisión de luz de este tipo de sistemas; por otro lado al referirnos al termograma de la intensidad de la luz LTE vs la temperatura a la cual se estimula lo designaremos como **curva de brillo** y finalmente cuando este termograma incluya su descomposición espectral en las diferentes longitudes de onda que emite le denominaremos **espectro LTE**.

## 2 GENERALIDADES.

### 2.1 ESTADOS DE LA MATERIA.

La materia desde el nivel microcósmico, mesocósmico al macrocósmico se nos presenta fundamentalmente en cuatro estados: sólido, líquido, gaseoso y plasma. De manera simple podemos caracterizarlos por el tipo y alcance de las interacciones que existen entre los átomos, moléculas o iones que componen a la materia.

El plasma se puede definir brevemente como : un gas altamente ionizado que tiene un número suficientemente grande de partículas cargadas para blindarse electrostáticamente, ( y por lo tanto tener un campo electrostático y una densidad de carga neta próximos a cero ), a una distancia pequeña comparada con otras distancias de interés físico , [ Reitz, Milford, Christy, 1979]. La distancia pequeña no es otra cosa que la distancia de apantallamiento de Debye, ( $\lambda_D$ ), en este orden de distancia el plasma permanece eléctricamente neutro , ya que es la distancia característica para equilibrar la carga espacial positiva y negativa en cada elemento de volumen macroscópico.

Por ejemplo para un plasma con  $T = 2\ 000\ ^\circ K$ ,  $N_0 = 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ , la longitud de Debye es de :  $2.2 \times 10^{-6}\ \text{m}$ .

Pasemos a la descripción del estado gaseoso donde las partículas están eléctricamente neutras , y sus propiedades son un poco mejor entendidas mediante el modelo de la ecuación de estado para el gas perfecto.

De acuerdo con esta ecuación en un centímetro cúbico de algún gas monoatómico a condiciones normales de presión y temperatura, (  $P = 1\ \text{atmósfera}$ ,  $T = 20\ ^\circ C$  ), la cantidad de partículas encerradas por este volumen será del orden de  $3 \times 10^{19}$  y la distancia de separación promedio es del orden de  $1 \times 10^{-6}\ \text{m}$ .

Los líquidos se caracterizan por que las fuerzas inter-moleculares que existen son de corto alcance es decir que se manifiestan en el orden de uno o varios vecinos próximos, (  $10\ \text{angström}$  ), a diferencia de los cristales donde las propiedades de ordenamiento son de largo alcance, (  $10^{18}\ \text{angström}$  ), [ Braun, 1987 ]. En este sentido se habla de que existe una correlación débil entre una molécula y sus vecinos cercanos, siendo nula para una distancia mayor a unos cuantos vecinos próximos.

Debido al hecho de que el fenómeno de la termoluminiscencia es un poco mejor comprendido en las estructuras cristalinas del tipo de los haluros alcalinos , profundizaremos más en este tipo de estructuras que van a ser el centro de nuestro estudio.

En el estado solido se clasifican dos tipos de estructuras : las cristalinas y las amorfas.

En el caso de las estructuras cristalinas la característica es que existe el hecho de que los arreglos de los átomos o iones que la conforman son periódicos , lo que facilita el estudio de las propiedades térmicas, eléctricas, ópticas, mecánicas, etc., aprovechando las propiedades de simetría del cristal.

En la naturaleza los cristales pueden tipificarse en 32 tipos diferentes que corresponden a 32 Grupos puntuales de simetría, ( en tres dimensiones ) . Los que clasificados adecuadamente pertenecen a siete sistemas de acuerdo con los siete tipos de celdas unitarias : triclínica, monoclínica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trígona y hexagonal, [ Kittel, 1972 ; Nussbaum , 1975 ].

Las separaciones entre los átomos o iones que conforman el cristal son del orden de varios radios atómicos , es decir de varios angström (  $10^{-10}$  m ), en los haluros alcalinos y la densidad de electrones en el cristal es del orden de :  $10^{22}$  cm<sup>-3</sup> , [Kittel, 1972 ].

Las interacciones en estos sistemas son típicamente electrostáticas y en cristales de gases inertes son del tipo de van der Waals . Además las interacciones en el cristal son de largo alcance puesto que en el cálculo de la energía de cohesión del sistema se consideran todos los entes participantes en el sistema ( constante de Madelung ), [ Brown,1970; Kittel, 1971 ]. El largo alcance de las interacciones también se evidencia por ejemplo en los modos colectivos de vibración del sistema ( *Fonones* ), los cuales no cabria esperarlos en un gas.

Finalmente podemos afirmar sin temor a equivocarnos que muchas de las propiedades ópticas, eléctricas , térmicas, mecánicas, etc de los materiales , ( absorción óptica, luminiscencia , luminiscencia térmicamente estimulada, conductividad, capacidad calorífica, módulos de elasticidad, etc ), han sido entendidas gracias a la estructura periódica presentada por el caballo de batalla de los investigadores del estado sólido : los haluros alcalinos. Sin embargo el principal caballo de batalla de la dosimetría termoluminiscente: el LiF:Mg,Ti, ( TLD-100 ), es un haluro alcalino , cuestión que se ha pasado por alto al tratar de comprender sus propiedades dosimétricas, [ Mc keever, 1984,1985; Scharmann,1971 ].

Como veremos más adelante existen investigaciones en Haluros alcalinos que nos permiten comprender mejor las propiedades termoluminiscentes del LiF, por ejemplo , la relativa a los factores de frecuencia demasiado bajos reportados en la literatura para el pico 5, [ McKeever, 1984 ; Horowitz, 1990a,1991 ; Mc Keever, Horowitz,1990 ] , para la cual Chen nos da una explicación bastante coherente, [ Chen *et al*, 1984 ] o la concerniente a la polémica en la formación de dimeros vs trimeros de impurezas divalentes-vacancia cationica en haluros alcalinos, [Muñoz A.F., *et al*, 1985a, 1985b ] y en la cual se tiene un punto de referencia para el entendimiento de los procesos de agregación del Mg<sup>+2</sup> en el LiF, [ Mckeever, Horowitz, 1990 ], lo que aplicado al LiF:Mg,Ti , da recomendaciones concretas para el tratamiento térmico de este material con objeto de lograr altas precisiones en dosimetría, [ Horowitz , 1990 ], por mencionar algunos ejemplos.

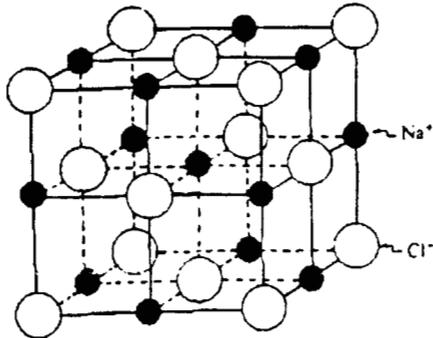
Por lo tanto en la siguiente sección se hará una breve explicación sobre los conceptos más relevantes de este tipo de estructuras cristalinas.

## 2.2 HALUROS ALCALINOS .

### 2.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA IDEAL DE LOS HALUROS ALCALINOS.

De los experimentos de difracción de rayos X se ha podido determinar que la estructura cristalina de los haluros alcalinos corresponde a una red cúbica centrada en las caras, ( fcc ), una representación de esta estructura es dada en la figura 1.1 , donde se observa que ion alcalino , ( cualquier ion positivo del grupo I,  $M^{+1}$  ), se presenta como catión y el ion haluro, ( cualquier ion negativo del Grupo VII,  $X_{-1}$  ) ocupa el sitio de los aniones.

Figura 2.1 .- Celda unitaria del NaCl consistente de dos redes fcc interpenetradas, una para los iones de  $Na^{+}$  y la otra para los de  $Cl^{-}$ , la cual es típica para los haluros alcalinos, [ McKeever, 1985 ].



Como puede observarse la energía de enlace en los haluros alcalinos tiene su origen atractivo debido a la fuerza electrostática entre los iones de cargas opuestas que componen la red cristalina , ( existe una pequeña contribución atractiva debida a las fuerzas de Van der Waals del orden del 1 al 2% de la energía total del sistema , y también una pequeña contribución repulsiva ), [ Kittel, 1972, Moore ,1986 ]. Suponiendo una red con  $2N$  iones la energía de enlace de la red en su posición de equilibrio,  $R_0$ , será:

$$U_{tot} = -N(\alpha q^2 / R_0)(1 - \rho / R_0) + 4e^2(r_0)^5 / (R_0)^6 \quad (2.1)$$

( CGS )

donde :

$U_{tot}$  : energía total de enlace de la red , ( ergs ).

$2N$  : número total de iones de la red.

$R_0$  : posición de equilibrio de los iones ( vecino más cercano ), ( cm ).

$\alpha$  : constante de Madelung.

q : carga de los iones, (ues).

$r_0$ :  $0.1R_0$ , (radio de Bhor , normalizado en función de la posición de equilibrio).

e : carga del electrón.

La indicación CGS se refiere a que la fórmula esta expresada en este sistema de unidades.

A continuación en la Tabla 3.1 se presentan las propiedades más importante de la red cristalina de algunos haluros alcalinos.

TABLA 2.1 : PROPIEDADES DE CRISTALES HALUROS ALCALINOS CON ESTRUCTURA: fcc, [ Kittel,1972; Moore ,1986 ].				
Haluro Alcalino	$R_0$ (Å)	a (Å)	W (KCal mol <sup>-1</sup> )	Z $\lambda 10^{-8}$ erg
LiF	2.014	4.028	-242.3 [-246.8]	0.296
LiCl	2.570	5.140	-198.9 [-201.8]	0.490
LiBr	2.751	5.502	-189.8	0.591
LiI	3.000	6.000	-177.7	0.599
NaF	2.317	4.634	-214.4 [-217.9]	0.641
NaCl	2.820	5.640	-182.6 [-185.3]	1.05
NaBr	2.989	5.978	-173.6 [-174.6]	1.33
NaI	3.237	6.474	-163.2 [-162.3]	1.58
KF	2.674	5.348	-189.8 [-194.5]	1.31
KCl	3.147	6.294	-165.8 [-169.5]	2.05
KBr	3.298	6.596	-158.5 [-159.3]	2.30
KI	3.533	7.066	-149.9 [-151.1]	2.85
RbF	2.815	5.630	-181.4	1.78
RbCl	3.291	6.582	-159.3	3.19
RbBr	3.445	6.890	-152.6	3.03
RbI	3.671	7.342	-144.9	3.99

Todos los valores (excepto aquellos entre paréntesis ) son referidos a temperatura ambiente y presión atmosférica, sin corrección para cambios en  $R_0$  y U desde el cero absoluto. Los valores entre paréntesis se refieren a temperaturas del cero a absoluto y presión cero.

$R_0$ : vecino más próximo.

$a$ : parámetro de la red.

$W$ : energía de cohesión, referida a los iones libres.

$Z\lambda$ : parámetro de energía repulsiva, calculado a partir del módulo de Volumétrico, ( $B$ ) y  $R_0$ .

Realizando un estudio mecánico cuántico detallado de el cristal, tomando en cuenta la periodicidad de la estructura cristalina, se llega a conceptualizaciones importantes como son las Bandas de energía de los sólidos.

El conjunto de valores que puede tomar la energía total de un electrón en un sistema, (atómico o molecular), es lo que se conoce como: *espectro electrónico*, en el caso particular de un sólido se denomina: *estructura de bandas o espectro de bandas*. Las bandas donde el electrón puede tomar cualquier energía se la conoce como *Banda Permitida*, en aquellos casos de bandas donde no pueden tomar ningún valor de energía se le llama *Banda prohibida*, [ Kittel 1972; Falicov 1985].

Otras manifestaciones físicas derivadas de las propiedades de simetría que aparecen en los haluros alcalinos, debido al arreglo periódico de sus iones, implica el surgimiento de fenómenos cuánticos que no cabría esperar en sistemas continuos, en particular el caso de la cuantización de las vibraciones térmicas del cristal las cuales son denominadas: *Fonones*. Como veremos más adelante, (en la sección 3.2.1), la LTE se asocia a la interacción electron-fonon de la red cristalina, por lo que el factor de frecuencia de la LTE es del orden de la frecuencia de vibración de los modos acústicos del cristal,  $10^{12}$ - $10^{14}$  s<sup>-1</sup>, [McKeever, 1985], por esta razón los fonones son muy importantes en los procesos termoluminiscentes.

Sin embargo, las estructuras cristalinas perfectas del tipo de los haluros alcalinos solo son idealizaciones de las estructuras cristalinas reales en las cuales están presentes imperfecciones intrínsecas que surgen por condiciones de equilibrio termodinámico, e imperfecciones extrínsecas inducidas por átomos o moléculas extrañas a las de la matriz o generadas por ejemplo por radiación ionizante o por algún otro mecanismo de excitación. Esto se estudiará en los siguientes epígrafes.

## 2.2.2 DEFECTOS EN LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS .

### 2.2.2.1 GENERALIDADES.

Al menos en los haluros alcalinos se ha demostrado una fuerte correlación entre las propiedades de luminiscencia térmicamente estimuladas, la estructura y la dinámica de los defectos presentes en tales materiales, [McKeever, 1984, 1985, 1991; Bonfiglioli *et al*, 1959a, 1959b; Crawford, J.H; Ratnam, V.V; 1985]; y es precisamente en los haluros alcalinos y alcalino terreos donde por sus fáciles condiciones de cristalización, bajos puntos de fusión y su simplicidad para modelarlos teóricamente se ha logrado conducir una extensa gama de investigaciones en sus diferentes propiedades: mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, etc; desde los inicios de este siglo hasta nuestros días, [Farge Y, Fontana M. P., 1979].

Por otro lado es importante destacar el papel de la luminiscencia térmicamente estimulada como una herramienta sin comparación en la espectroscopia de los sólidos para el estudio de los defectos en estos, sin embargo a pesar de su alta sensibilidad esta misma se convierte en una limitante en el momento de establecer correlaciones entre las propiedades termoluminiscentes y los defectos presentes en el sistema estudiado, por lo que es importante analizar los experimentos a la luz de varias técnicas analíticas del estado sólido, por ejemplo . ENDOR, EPR, ITC, etc, [ Mckeever, 1985].

En este capítulo, se estudiarán algunos de los mecanismos propuestos para explicar como la radiación ionizante genera daños en los haluros alcalinos, se revisarán los llamados : *Procesos primarios y secundarios* ; pero antes se hará una breve discusión sobre la clasificación de los defectos en los haluros alcalino dependiendo del origen de estos en relación a la estructura cristalina, es decir : los *Defectos intrínsecos* y los *extrínsecos* . Posteriormente se hará un glosario de los diferentes centros de color inducidos por la radiación ionizante, para finalmente pasar a mencionar algunos mecanismos de precipitación y agregación de tales defectos en matrices de haluros alcalinos, que han demostrado ser muy importantes en las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, etc , de tales materiales.

Como es bien sabido los cristales perfectos son solo una idealización de los cristales reales en estos se hallan presentes un amplio número de defectos y excitaciones elementales , entre los que podemos listar los siguientes , [ Brown, 1970 ; Kittel , 1972] :

- 1.- Fonones.
- 2.- Electrones y huecos.
- 3.- Excitones.
- 4.- Vacantes y átomos intersticiales.
- 5.- Átomos extraños en posiciones sustitucionales o intersticiales.
- 6.- Dislocaciones.
- 7.- Cuasi partículas como electrones interactuando en las proximidades de la superficie de Fermí, en un metal.
- 8.- Pares de Cooper , ( cuasi-partículas donde los fonones inducen una interacción atractiva electron-electron, que es responsable en parte de la superconductividad a bajas temperaturas ).
- 9.- Polarones, ( cuasi partículas que consisten en un electrón de conducción o un agujero, en un cristal iónico no conductor, junto con una nube de fonones de tipo óptico longitudinal principalmente ).
- 10.- Polaritones , ( mezclas de estados de fotones y fonones o de fotones y excitones en cristales no conductores ).
- 11.- Plasmones, ( modos longitudinales colectivos vibración del plasma de gas de electrones de conducción que interactúan con un sólido ).
- 12.- Magnones , ( ondas de espín cuantificado en una sustancia ferromagnética ).
- 13.- Fluxones o bucles de flujo cuantificado en los semiconductores.

Es preciso aclarar que algunos de estos defectos implican deformaciones estructurales de la red cristalina ; y otras excitaciones de uno u otro tipo ; en este sentido las deformaciones mecánicas que inducen defectos tales como dislocaciones, planos deslizantes, etc, caen fuera del interés del tipo de defectos que estudiaremos, más bien los defectos que se abordarán son aquellos conocidos como : *defectos puntuales* .

En la siguiente sección estudiaremos como es imposible que existan cristales perfectos , ya que por la mismas condiciones de equilibrio termodinámicas del sistema es necesario que exista cierto número de defectos en el cristal de tal forma que la energía libre de Helmholtz sea un mínimo.

### 2.2.2.2 DEFECTOS INTRINSECOS.

Consideremos en un cristal perfecto como el mostrado en la figura 2.2a, como puede observarse el defecto más sencillo de imaginarse es la ausencia de un ion , ( positivo o negativo ), a este defecto se le conoce como : *Vacancia Cationica o Anionica* , respectivamente, ( figura 2.2 b,c ).

¿ Que pasa al existir una vacancia en el cristal ?, como es de esperarse se generará un campo electrostático en el cristal que tienda a equilibrar la ausencia del ion ; una forma sencilla de pensar que se restaure la neutralidad eléctrica del sistema es mediante el movimiento de un ion , ( o átomo ), a una posición intersticial, esta vacante interna y el ion o átomo en la posición intersticial se conoce como , ( figura 2.2d ) : *Defecto de Frenkel* . Otra forma es mediante la migración de un ion o átomo de la red cristalina a la superficie del cristal, este ion o átomo y su correspondiente vacante interna dentro del cristal se conoce como , ( figura 2.2.c ) : *Defecto de Schottky* .

Dado que el haluro alcalino es un sistema mesocósmico, podemos con ayuda de la mecánica estadística calcular el comportamiento de los defectos de Schottky en cristales en equilibrio termodinámico para una temperatura  $T$  y volumen constante, [ Kittel C.,1972 ; Cesar B. J., 1984 ;Muñoz H.G.,1986 ]. En estas condiciones termodinámicas se puede demostrar que la energía libre de Helmholtz presenta un mínimo, [ Kittel C., 1967 ].

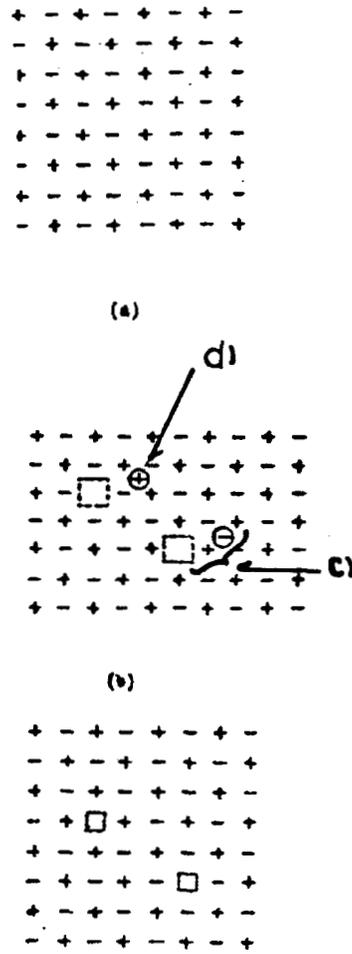


Figura 2.2 : a.- Cristal puro, b , c.- Pares Vacancias o Pares de Schottky, d.- Defecto intersticial o Defecto de Frenkel.

Sabemos que la energía libre de Helmholtz esta dada por :

$$F(V, T) = U - TS \quad (2.2)$$

donde :

F : energía libre de Helmholtz.  
V : Volumen del sistema.  
T : Temperatura.  
U : Energía interna del sistema.  
S : Entropía del sistema.

Sea  $E_-$ , la energía necesaria para formar una vacancia cationica y  $E_+$ , la energía necesaria para formar una vacancia anionica, entonces la energía necesaria para formar un par de Schottky, será :

$$E_v = E_- + E_+ \quad (2.3)$$

Un valor típico para la energía de formación de una par de Schottky es del orden de 1 eV, [ Kittel 1971 ].

Si el cristal esta compuesto por N iones positivos y N iones negativos, y presenta n vacantes cationicas y n vacantes anionicas, se puede demostrar que la energía libre de Helmholtz para el cristal real será , [ Muñoz H. G., 1986 ]:

$$F_r = F + nE_v - nT \Delta S_r - 2kT \ln[(N + n)! / (N! n!)] \quad (2.4)$$

Donde :

F : Energía libre de Helmholtz del cristal puro, ( ver fórmula 2.2 ).  
 $E_v$  : Energía de formación de un par de Schottky, ( fórmula 2.3 ).  
 $\Delta S_r$  : Cambio de entropía térmica.  
 $2kT \ln [(N + n)! / (N! n!)]$  : Entropía configuracional del cristal.

Cabe hacer notar que la entropía se entiende como una función de estado del sistema que mide el grado de constricción a que esta sujeto dicho sistema, [Colin G.L., 1991], por lo tanto al aumentar la temperatura aumenta los niveles de energía a que puede acceder el sistema y por lo tanto aumenta su entropía, la cual es dada por la entropía térmica y la parte correspondiente a la entropía configuracional esta relacionada con el aumento de grados de libertad del sistema por la presencia de las n pares de vacancias y 2N iones, es decir por el numero de combinaciones posibles entre dichas vacancias y iones .

Si se considera la condición de mínimo sobre la expresión (2.4) , encuentra que , [

Muñoz H.G.,1986] :

$$\text{Sí: } (\partial F_r / \partial n) = 0, \Rightarrow$$

$$n = N \exp[\Delta S_T / 2K] \exp[-E_v / (2KT)] \quad (2.5)$$

De esta expresión se observa que la segunda exponencial corresponde a el factor de Boltzmann, por lo cual cabe esperar que la concentración de pares de vacancias de Schottky disminuya con los decrementos de temperatura, es decir que a altas temperaturas los defectos de Schottky predominan, (*región intrínseca*), pero a bajas temperaturas los que predominan son los defectos extrínsecos, (*región extrínseca*).

Por otro lado, realizando un tratamiento análogo al de los defectos superficiales para los defectos intersticiales tenemos, [ Muñoz H.G.,1986] :

$$F_r = F + nE_{frk} - nT \Delta S_T - T S_{config} \quad (2.6)$$

Donde :

F : Energía libre de Helmholtz para un cristal puro.  
n : número de defectos intersticiales formados.  
 $E_{frk}$  : Energía de formación de un defecto de Frenkel.  
T : temperatura.  
 $S_T$  : Entropía térmica.  
 $S_{config}$  : Entropía Configuracional.

Aplicando la condición de mínimo sobre esta ecuación obtenemos :

$$n = (N_i N)^{1/2} \exp[\Delta S_T / 2K] \exp[E_{frk} / (2kT)] \quad (2.7)$$

Donde :

$N_i$  : Número de posiciones intersticiales disponibles.  
N : Número de iones de un signo que componen el sistema.  
k : Constante de Boltzmann.

Puede observarse nuevamente que el numero de defectos formados es proporcional al factor de Boltzmann.

Bien ahora nos podemos preguntar : ¿ Qué pasa cuando introducemos iones de átomos diferentes a los que componen el cristal ?, la respuesta es que indujéremos la formación de *defectos sustitucionales* o *intersticiales* conocidos como *defectos extrínsecos* que sera el tema del siguiente epígrafe.

### 2.2.2.3 DEFECTOS EXTRINSECOS.

Como el titulo indica otra forma de generar defectos en una estructura cristalina es introducir una molécula, átomo o ion de características diferentes a la de los iones que constituyen la red cristalina, entre los tipos de impurezas que podemos esperar son las siguientes , [ Farge Y., Fontana M. P.,1979] :

- 1.- Impurezas alcalinas , ( por ejemplo : Li, Na, etc ).
- 2.- Impurezas del tipo halógenos , ( I, Cl, Br , etc).
- 3.- Hidrogeno, ( H<sup>-</sup> ).
- 4.- Metales Divalentes , ( Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, etc ).
- 5.- Metales Pesados, con configuración del tipo *ns<sup>2</sup>*, como : Tl, In, Ga, Sn, Pb, etc, [Seitz F., 1938 ; Ranfagni A., *et al* , 1983 ; Jacobs P.W.M.,1991 ; Tsuboi T, Jacobs P.W.M., 1991 ]
- 6.- Iones de tierras raras, ( Eu<sup>+2</sup>, Yb<sup>+2</sup>, Sm<sup>+2</sup>, etc ), [ Muñoz H.G.,1986 ; Rubio J.O, 1991].
- 7.- Impurezas anionicas moleculares, ( O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH ).

En todos y cada uno de los casos mencionados podemos hallar ejemplos de haluros alcalinos dopados con algún tipo de impureza, las cuales inducen propiedades tales como : luminiscencia , termoluminiscencia, absorción óptica, fosforescencia, etc. Y algunos fenómenos eléctricos interesantes como : conductividad iónica, Corrientes de depolarizacion, etc. Y en algunos casos propiedades mecánicas y magnéticas.

En particular un tipo de impurezas cuyo estudio es bastante interesante es el de las *impurezas cationicas divalentes*, en este caso al entrar a la red cristalina en forma sustitucional inducen un desequilibrio eléctrico que tiende a compensarse con un ion halógeno, ( X<sup>-</sup>), en una posición intersticial o por una vacancia cationica. En este segundo caso la impureza cationica posee una carga positiva en exceso que se compensa con la aparición de una vacancia cationica, ( el signo es opuesto a la del ion faltante ). Este apareamiento de la impureza-vacancia es eléctricamente neutra pero tiene un momento dipolar asociado, por lo cual se conoce como : *dipolo IV*, ( Impureza-vacante ), existe la tendencia de apareamiento de las impurezas y las vacantes , con esta formación de el dipolo IV se minimiza la energía total del sistema con lo que logra una estabilidad mayor de este,[ Muñoz H.G.,1986 ; MacKeever, 1984, 1985 ]. Sin embargo esta no es la tendencia generalizada ya que se presentan sistemas en los cuales las vacantes aisladas se presentan en mayoría , considerando el equilibrio estequiométrico que se establece entre las vacantes e impurezas y los dipolos , esto desde el punto de vista de la ley de acción de masas [ Hernández J.M., 1992 ].

Sin embargo la dinámica de la agregación no finaliza con la formación de los dipolos IV, sino que continua con la agregación de dos estructuras dipolares para formar *dimeros*, y posteriormente la asociación de un dímero con otro dipolo para dar lugar a un *trimero*, figura 2.3.

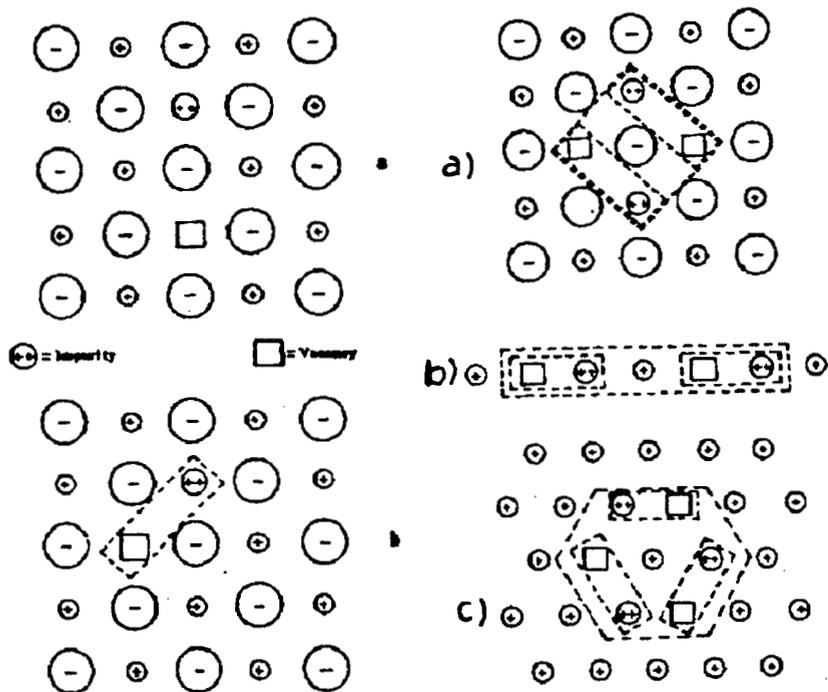


Figura 2.3 : Dinámica de agregación de una impureza cationica Divalente en un haluro alcalino. Izquierda, (a) Impureza cationica divalente y vacancia cationica en la matriz en una red  $M^+X^-$ , (b) Asociación de la impureza y la vacancia para formar un par impureza-vacancia, (I-V). Derecha, (a) asociación de dimeros en cuádruplo planar, (b) dimeros lineales a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$ , acoplados débilmente, (c) trimeros en el plano  $\langle 111 \rangle$ , [McKeever 1984].

La presencia de las impurezas en el cristal pueden compararse con una solución donde el cristal o matriz cristalina representa el solvente y la impureza es el soluto. Desde este esquema se observa que para una temperatura de crecimiento del cristal,  $T_c$ , se incorpora cierta concentración de impurezas  $N_c$ , una vez cristalizado el sistema, si este se mantiene a otra temperatura  $T_c'$ , la concentración de impurezas sera de  $N_c'$ , el resto de impurezas, es decir  $(N_c - N_c')$ , se precipita par formar dimeros, trimeros o agregados de orden superior, ( Figura 2.4 ).

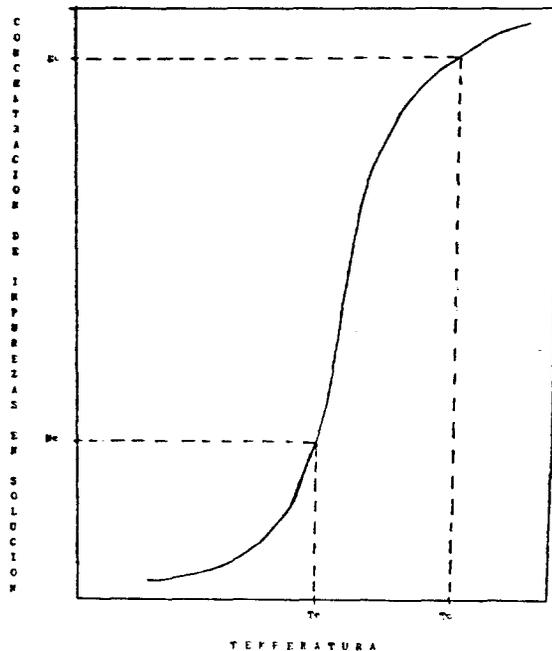


Figura 2.4 : Curva de concentración de impurezas en solución ,[ Muñoz H.G., 1986 ].

Entonces cualitativamente el comportamiento de los dipolos IV se puede clasificar en tres zonas, Figura 2.5 [ Muñoz H.G., 1986]:

**Zona I :** Aquí existe una alta probabilidad de la agregación de los dipolos IV en dímeros por lo que la concentración de los primeros disminuye bruscamente.

**Zona II :** Esta es la región de equilibrio , donde la probabilidad de formación de un agregado dipolar es la misma que la de su disociación, por lo que la concentración de los dipolos IV simples se mantiene constante.

**Zona III :** Aquí la concentración de dipolos IV , nuevamente sufre una disminución , siendo acotada la disminución por el límite de solubilidad de impurezas en la matriz cristalina, este límite está determinado por la temperatura de "envejecimiento" a la que se sigue el proceso de agregación ,( aunque propiamente se habla de envejecimiento cuando se sigue la evolución del proceso en el tiempo a temperatura ambiente ).

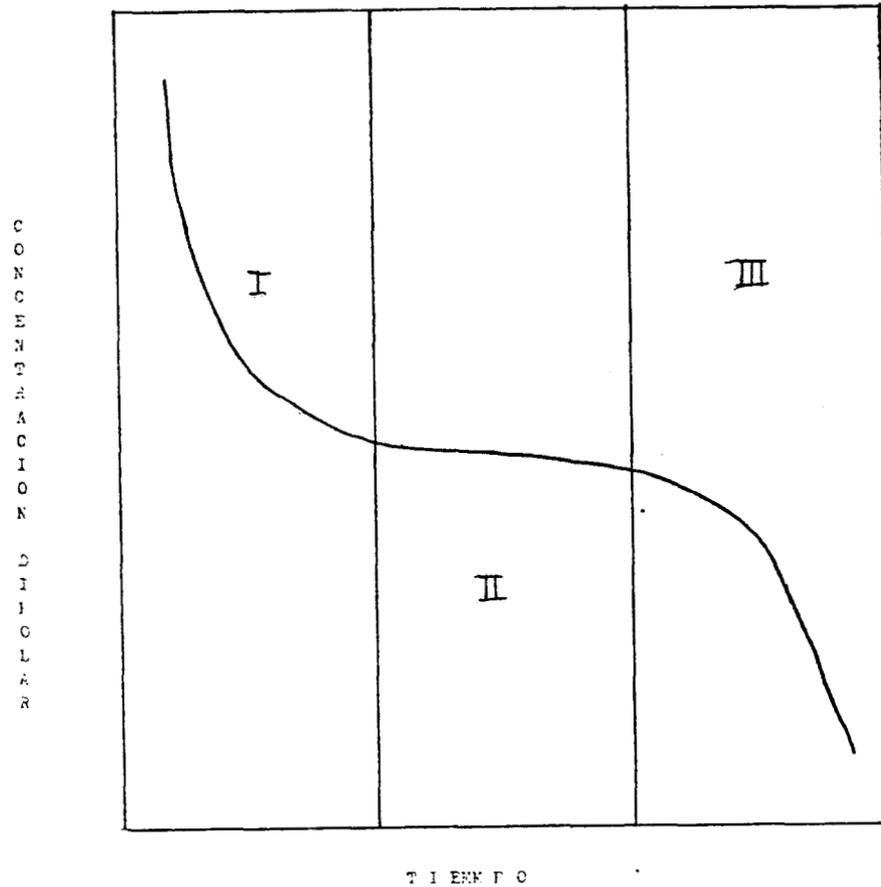


Figura 2.5 Concentración dipolar como función del tiempo, [ Muñoz H.G, ].

La ecuación (2.8), nos da la el número de dipolos IV, ( $N^{IV}$ ), que se encuentran disueltas en una red cristalina para un tiempo de envejecimiento cuando el cristal se somete a una temperatura  $T$ , [ Muñoz H.G., 1986] :

$$N^{IV} = Z \exp[-E_s^{IV} / kT] \quad (2.8)$$

Donde :

$Z$  : número de orientaciones posibles para los dipolos IV.

$E_s^{IV}$  : Energía necesaria para la disolución de impurezas y la formación de dipolos IV.

Un hecho implícito en la formación de los agregados dipolares IV, es la importancia que tiene el radio del ion extraño con respecto al radio del ion cationico, en función de este se puede establecer una explicación alternativa a la dinámica de agregación de los dipolos IV, [ Mckeever, 1984,1985]. Este modelo se enfoca *la agregación de los dipolos como una fase precipitada*, ( en algunos sistemas esta fase es favorecida a todas las temperaturas inferiores a las del limite de solubilidad ) ; como una segunda fase del tipo :  $2MX.IX_2$ , ( I = impureza, X = Halógeno, M = alcalino ), la cual es una fase estable, sin embargo se puede generar una fase metaestable, ( Fase de Suzuki ) :  $6MX.IX_2$ , la cual es la fase mayoritaria, aunque este comportamiento no es general. Este mecanismo es muy probable donde el radio ionico de la impureza es menor a a el radio ionico de el catión, [ Mckeever, 1984,1985].

Para comprender muchas propiedades eléctricas, mecánicas ,ópticas y en particular termoluminiscentes , es fundamental estudiar cuales son los mecanismos de agregación que siguen las impurezas en el cristal, *McKeever y Horowitz, [1991], han demostrado que en particular en el LiF:Mg,Ti , los mecanismos de formación de agregados son responsables de algunas de las propiedades de LTE de tal material* y posteriormente Horowitz, [1990,1990a], ha relacionado los diferentes procedimientos de borrado térmico con la posibilidad de lograr altas precisiones en dosimetría de radiaciones ionizantes usando el Fluoruro de Litio, esto por mencionar algunos ejemplos de aplicación practica.

Dentro de este contexto de cristales con defectos intrínsecos y/o extrínsecos, es conveniente estudiar el efectos de la radiación ionizante en tales materiales, con lo que veremos como se afecta la dinámica de agregación de los defectos y la inducción de otros no menos interesantes.

#### **2.2.2.4 PROCESOS PRIMARIOS INDUCIDOS POR RADIACION IONIZANTE.**

Una de las formas de generar defectos en los haluros alcalinos además de la de introducir átomos, iones o moléculas extrañas a la de la estructura cristalina o de los defectos inducidos por procesos estrictamente termodinámicos , es mediante la irradiación con radiación ionizante : fotones, ( rayos X y rayos Gamma ), electrones o partículas Beta, neutrones o, con radiación no ionizante, ( radiación UV ).

En general los efectos producidos por la irradiación pueden dividirse en dos grandes grupos : los *Procesos Primarios* y los *Procesos Secundarios*.

Como su nombre lo indica los Procesos Primarios son aquellos fenómenos que se inician inmediatamente que los partículas ionizantes interactúan , ( o fotones UV-Visible para el caso de la radiación no ionizante) , con los iones de la red cristalina, el efecto más notorio es la creación de defectos de Frenkel, ( un ion halógeno molecular atrapado en un posición intersticial , llamado centro *H* ), y la inducción de Centros *F*, ( vacante de un ion negativo con un electrón ).

Fenomenológicamente la presencia de los centros  $F$ , (*Centros de Color*), se manifiesta por la aparición de coloración en el cristal haluro alcalino. Por otro lado se ha observado que la presencia de impurezas ( monovalentes, divalentes, etc ), puede favorecer o frenar la aparición de los centros de Color y/o los pares de Frenkel, el estudio de estas influencias es más bien campo de estudio de los Procesos Secundarios, [ S. Ramos *et al* , 1985 ].

Existen varios modelos que tratan de explicar los procesos Primarios , [ Muñoz H.G. , 1987 ], sin embargo uno que ha sido aceptado ampliamente por su fuerte evidencia experimental es el *Mecanismo Excitónico* , [ Hersh N.H.,1966 ; Toyozawa Y., 1978, ; Townsend P.D., 1976,; McKeever, 1984, 1985 ].

El mecanismo Excitónico se inicia con la excitación electrónica de un ion halógeno , ( $X\cdot$ ), en que por efectos de la radiación un electrón es llevado a la banda de conducción sin embargo como no tiene la energía suficiente para dissociarse de su hueco se mantiene acoplado con el mismo, a este par electron-hueco es lo que se conoce como : *excitón* , pudiendo este difundirse antes de recombinarse o bien transformarse en un defecto intersticial mas un centro de color.

Concretamente el mecanismo excitónico propuesto por Hersh, parte del estudio experimental de cristales KI al ser excitados con rayos-X, ( radio-luminiscencia ). A temperaturas menores a  $90^\circ K$  , el cristal presenta una fuerte luminiscencia , sin embargo arriba de estas temperaturas se observa que la luminiscencia se extingue dando paso a una producción elevada de centros  $F$ , y  $V_2$ , ( figura 2.6 ). Otro hecho importante es que los centros  $F$  pueden ser formados tanto con fotones UV como con rayos-X:

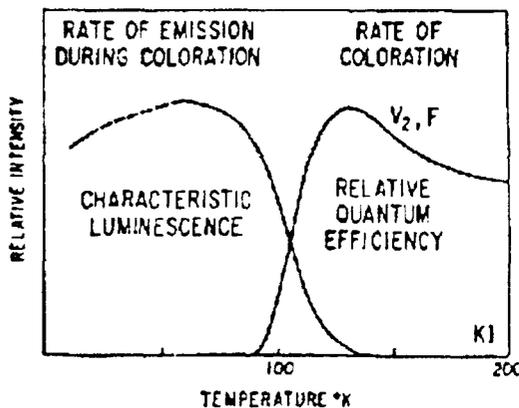


Figura 2.6 : Rapidez de emisión y coloración bajo excitación de fotones UV o rayos -X, como función de la temperatura, [ Hersh H.N., 1966] .

El mecanismo excitonico establece los siguientes pasos para explicar el fenómeno anterior , [ Mckeever, 1984,1985 ] :

Al interaccionar la radiación con el cristal , esta induce la formación de pares electron-hueco, ( excitón primario o excitón auto-atrapado ), como el hueco esta localizado en las proximidades de dos iones de halógeno estos forman un ion molecular  $X_2^-$ , ( Excitón relajado,  $X^{-2}$ , que en este caso también se conoce como Centro  $V_k$  ), a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ , ( figura 2.7a ), Los dos iones en este ion molecular son desplazados respecto a su posición normal como resultado de la absorción del excitón primario. A bajas temperaturas los iones de haluro regresan a su posición normal mediante un *mecanismo de recombinación radiativa* del electrón y el hueco, con la emisión de la luminiscencia característica, (  $\pi$  : estado triplete de baja energía,  $\sigma$  : estado singlete de alta energía ), dependiendo del orbital en el cual se encontraba el electrón excitado. A altas temperaturas la separación del ion haluro es tal que un *mecanismo de recombinación no-radiativa* es posible : la energía es transferida como energía cinética a la red y se inicia una secuencia de desplazamientos de los halógenos a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ , ( figura 2.7b ). Como resultado de estos desplazamientos en un tiempo de unos pocos picosegundos, un centro F en estado base es formado en el punto donde se inicio la cadena de desplazamientos y un Centro H, ( un haluro en posición intersticial ), se forma también al final de la cadena de desplazamientos, ( figura 2.7c ).

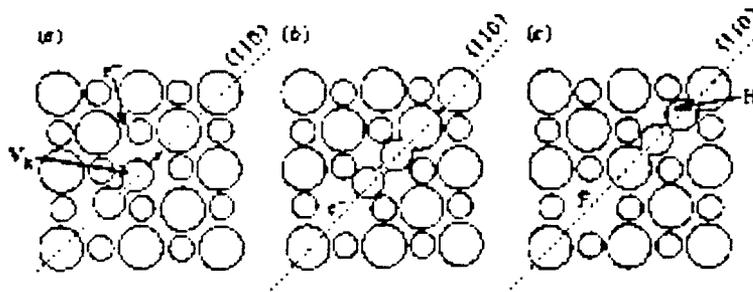


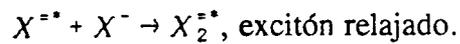
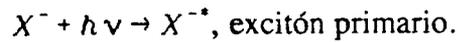
Figura 2.7, (a) Hueco auto-atrapado, ( centro  $V_k$  ) y electrón libre después de la irradiación. (b) disociación del excitón auto-atrapado, la molécula  $X_2$  va en la dirección  $\langle 110 \rangle$  seguida de un recombinación no radiativa de  $e^-V_k$ . (c) Centro  $H$  ( o intersticial crowdion  $X^{3-}$  ) se forma a cierta distancia del centro  $F$ .

Modelos posteriores al mecanismo de Hersh-Pooley , permiten una apreciable difusión del excitón antes de su relajación , [ Townsend , 1976 ] , la relajación probablemente tiene lugar cerca de los sitios de los defectos extrínsecos, así que existe una fuerte posibilidad de formación de pares F-H cerca de la impurezas.

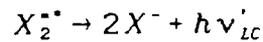
Hersh en su artículo explica estos mismos hechos en un modelo de coordenadas configuracionales , ( figura 2.8 ), el consta de los siguientes pasos, la transición vertical de 1 a 2 representa la emisión de luminiscencia característica, la transición de 3 a 2 conduce a la generación de calor y la transición de 3 a 4 , representa la disociación con la correspondiente formación de centros de color. Las probabilidades relativas de cada evento

dependerán de el tipo de haluro alcalino, temperatura del sistema, impurezas presentes, historia del cristal, etc., sin embargo este es el esquema cualitativo que sigue la producción de defectos inducidos por radiación en el proceso primario . estos pasos se pueden formalizar como :

Paso 0 .- Formación del excitón primario y relajado por irradiación:

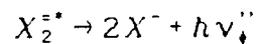


Paso 1 .- Emisión de Luminiscencia característica, ( mecanismo radiativo ) :

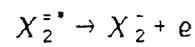


LC : luminiscencia característica

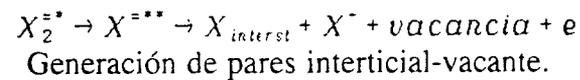
Paso 2 : Producción de calor , ( mecanismo no-radiativo ) :



Paso 3 : Ionización :

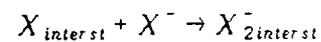


Paso 4 : Disociación, ( mecanismo no-radiativo ) :

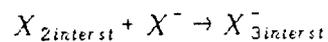


Paso 5 : Reacciones para formar moléculas de halógeno o agregados moleculares :

a).- generación de un centro  $V_k$ :



b).-  $X_{interst} + X_{interst} \rightarrow X_{2interst}$



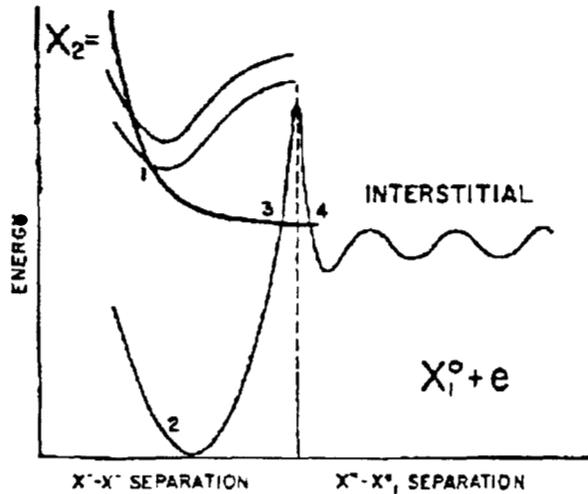


Figura 2.8 : Curva de Energía potencial de  $X_2^-$ , demostrando un proceso radiativo ( 1 a 2 vertical ) y dos procesos no-radiativos, los cuales ya sea generan fonones ( 2 a 3 ) o centros de color ( 3 a 4 ), [ Hersh 1966 ].

Bien hasta el momento hemos hablado de los procesos primarios de generación de defectos inducidos por la radiación, sin embargo una vez iniciados estos procesos primarios, se desencadenan un conjunto de procesos que tienen que ver con la formación de otros centros de color y procesos de agregación de impurezas, estos procesos son conocidos como *Procesos Secundarios* en la generación de defectos.

### 2.2.2.5 PROCESOS SECUNDARIOS EN LA GENERACION DE DEFECTOS INDUCIDOS POR RADIACION IONIZANTE.

Hacer un estudio detallado de los modelos propuestos para los procesos secundarios esta fuera de los objetivos de este trabajo pero en las referencias siguientes se pueden ver algunos modelos, [ Muñoz H.G., 1986 ; S. Ramos *et al*, 1985, Rubio *et al*, 1986]; sin embargo es importante conocerlos en cuanto a que nos permiten explicar la curvas de coloración para haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes y la dependencia de estas curvas con la razón de dosis, etc. ( recordemos que el  $LiF:Mg^{+2},Ti$  o mejor conocido como TLD-100 es un sistema de este tipo ).

Estos modelos muestran en sus expresiones matemáticas , que los procesos de interacción radiación-materia son *Fenómenos no-lineales* y caen dentro del campo de estudio de los denominados : *Procesos Dinámicos*, los cuales constituyen parte de la *Cinética Física* o mejor conocidos como *Procesos fuera de Equilibrio*, como veremos posteriormente por la misma estructura formal que presenta la luminiscencia térmicamente estimulada o mejor conocida como termoluminiscencia este también es un fenómeno que debe estudiarse bajo el enfoque de las disciplinas mencionadas anteriormente, [ Chen R., Kirsh Y.,1981 ; Maxia V., 1978,1980, ].

En particular presentaremos algunas ideas del modelo de producción de centros F para haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes, [ Rubio *et al* , 1986 ; Muñoz H.G., 1986; Rivas S.J.F., 1987 ]. Los hechos experimentales básicos que tratan de explicar los modelos para la etapa secundaria de producción de centros F son :

a.- La curva de coloración presenta tres etapas definidas, ( figura 2.9 ); en la etapa I se manifiesta un crecimiento en la concentración de centros F ; en la etapa II es la saturación de la primera y la etapa III se presenta un nuevo incremento en la concentración de centros F.

b.- Esta curva de coloración depende de la rapidez de dosis a la cual se esta sometiendo el cristal.

c.- Existe influencia por la agregación de las impurezas durante la irradiación y/o a la presencia de agregados al inicio de la misma. En algunos sistemas , ( KCl:Eu<sup>+2</sup> por ejemplo ), se observa que el nivel de saturación de la primera etapa es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de la impureza en el limite de bajas concentraciones, aunque para otro tipo de impurezas divalentes esto no se cumple , ( Pb<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup> ).

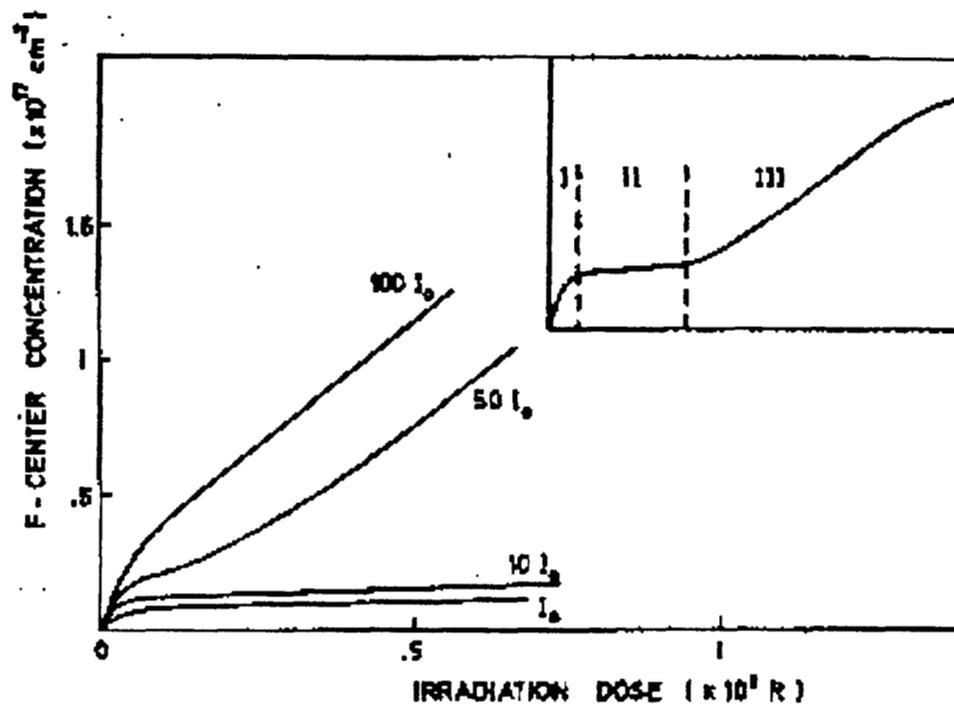


Figura 2.9 : Curva de coloración de haluros alcalinos al ser irradiados y dependencia de la misma con la razón de dosis.

Las suposiciones básicas del modelo para el mecanismo secundario son:

- a.- La captura del defecto intersticial ( H ), por las trampas dipolares , (  $S_0$  ), lo cual produce un centro  $S_1$  , cuya abundancia esta relacionada a la etapa I de la curva de coloración.
- b.- El atrapamiento de otro intersticial H por un centro  $S_1$  induce un centro  $S_2$  que es menos estable que el  $S_1$  .
- c.- Cuando Centros H son atrapados por un centro  $S_2$  se induce la formación de un centro A , suponiendo estable el factor de atrapamiento.
- d.- Para tomar en cuenta la agregación de impurezas durante la irradiación se supone que existe una concentración inicial los dipolos IV aislados , que al inicio de la irradiación dan lugar a la formación de agregados moleculares como : dimeros ( p ), trimeros ( q ), durante el intervalo que la irradiación es realizada.
- e.- Se supone que los trimeros son los productos finales de la agregación inducida por la radiación y por lo tanto no pueden atrapar otro defecto intersticial.

El planteamiento de las ecuaciones, ( diez ecuaciones diferenciales acopladas ) y su solución numérica por el método de Runge-Kutta dependiendo de las diferentes combinaciones de las condiciones iniciales se pueden ver en detalle en las referencias citadas, solo cabe destacar que el modelo explica cualitativamente las curvas de coloración de centros F de haluros alcalinos dopados con impurezas cationicas divalentes .

Nuevamente volveremos a los sistemas de ecuaciones diferenciales acoplados para explicar algunas dependencias de la curva de Brillo para la LTE , sin embargo antes es importante tener un glosario de algunos defectos y/o centros de color que pueden presentarse en la matrices de haluros alcalinos.

### 2.2.2.6 GLOSARIO DE DEFECTOS.

Diferentes tipos de defectos y notación que se utiliza , [ Muñoz H.G, 1986 ; McKeever, 1985] :

TABLA 2.2 : DESCRIPCION Y NOTACION DE LOS DEFECTOS MAS RELLEVANTES PRESENTES EN LOS HALUROS ALCALINOS Y OTROS SISTEMAS.			
DESCRIPCION DEL DEFECTO	CARGA IONICA DEL ION EN EL SITIO NORMAL DE LA RED	NOTACION	NOTACION ANTERIOR
A.- DEFECTOS SIMPLES.			
A.1.- Vacante de ion negativo.	-1 -2	F <sup>+</sup> F <sup>2+</sup>	
A.2.- Vacante de ion negativo con un electrón.	-1 -2	F F <sup>+</sup>	F F <sub>1</sub> ,F <sup>+</sup>
A.3.- Vacante de ion negativo con dos electrones.	-1 -2	F <sup>-</sup> F	F' F,F'
A.4.- Vacante de ion positivo.	+1 +2	V <sup>-</sup> F <sup>2-</sup>	
A.5.- Vacante de ion positivo con un hueco en un vecino cercano.	+1 +2	V V <sup>-</sup>	V <sub>1</sub> ,V'
A.6.- Atomo colocado en una espacio intersticial	0	I	
A.7.- Ion de halógeno molecular atrapado intersticialmente.		H	H

TABLA 2.2 : DESCRIPCION Y NOTACION DE LOS DEFECTOS MAS RELEVANTES PRESENTES EN LOS HALUROS ALCALINOS Y OTROS SISTEMAS, (CONTINUACION).

DESCRIPCION DEL DEFECTO	CARGA IONICA DEL ION EN EL SITIO NORMAL DE LA RED	NOTACION	NOTACION ANTERIOR
A.8.- Anión ( con una carga ) colocado en un espacio intersticial.		I <sup>-</sup>	I
B.- DEFECTOS COM- PUESTOS.			
B.1.- Centro Di-F.	-1 -2	F <sub>2</sub> ,M F <sub>2</sub>	M,F <sub>2</sub>
B.2.- Centro Tri-F.	-1 -2	F <sub>3</sub> ,R F <sub>3+</sub>	R,F <sub>3</sub>
B.3.- Centro Di-F ionizado.	-2 -4	F <sub>2+</sub> F <sub>2</sub>	M <sup>+</sup>
B.4.- Par de vacantes.	0		
B.5.- Par de vacantes car- gadas.	-1	P <sup>-</sup>	F <sub>c</sub> <sup>+</sup>
B.6.-Atomo di-intersticial	0	H <sub>2</sub> ,I <sub>2</sub>	H'
C.- CENTROS ASOCIA- DOS A IMPUREZAS.			
C.1.- Centro F adyacente a una impureza cationica de la misma valencia que el catión de la red.	-1 -2	F <sub>A</sub> F <sub>A</sub>	F <sub>A</sub>

TABLA 2.2 : DESCRIPCION Y NOTACION DE LOS DEFECTOS MAS RELEVANTES PRESENTES EN LOS HALUROS ALCALINOS Y OTROS SISTEMAS, (CONTINUACION).			
DESCRIPCION DEL DEFECTO	CARGA IONICA DEL ION EN EL SITIO NORMAL DE LA RED	NOTACION	NOTACION ANTERIOR
C.2.- Centro F adyacente a un dipolo IV en un halógeno alcalino.	-1	$F_z$	$Z_1$
C.3.- Centro V adyacente a una impureza.	+1 +2	$V_{F, \overset{\wedge}{V}_{OH}}$	$V_F, V_{OH}$
C.4.- Centro H atrapado en una impureza de la misma valencia que los componentes del cristal.		$H_A$	
D.- DEFECTOS DE CARGA SIMPLE SIN OMITIR O INTRODUCIR IONES ADICIONALES.			
D.1.- Hueco auto-atrapado	-1	$(X_2^+)$	$V_k$
D.2.- Hueco auto-atrapado en una impureza de halógeno.	-1	$(XY^-)$	$(XY^-)$
D.3.- Hueco auto-atrapado en una impureza cationica.	+1	$(Me^0)$	

A continuación estudiaremos algunas características importantes de la luminiscencia térmicamente estimulada y su relación con otro tipo de fenómenos térmicamente estimulados.

### 3 PROCESOS TERMICAMENTE ESTIMULADOS.

#### 3.1 GENERALIDADES.

Como se ha mencionado anteriormente es muy importante conocer cuales son los mecanismos físicos responsables de la LTE, en particular, la literatura, [ Chen y Kirsh 1981 ], reporta que las curvas de brillo LTE son de por si insuficientes para determinar unívocamente los parámetros :  $E$ ,  $b$  y  $s$ , ( donde  $E$  es la profundidad de la trampa, esto es, la diferencia entre el nivel de energía de la banda delocalizada y el nivel de energía de la trampa ;  $b$  es el orden de la cinética, este cuantifica la influencia de los procesos de reatrapamiento de los portadores de carga en la curva LTE ; y,  $s$  es el factor de frecuencia, que caracteriza, el número de veces por segundo, que un electrón atrapado interactúa con los fonones de la red cristalina, ver secciones 3.2.1.2, 3.2.1.3 y 3.2.2 ). Aun más la curva de brillo es incapaz por si misma de proporcionar información clara y precisa de los mecanismos de transporte de carga y energía .

Sin embargo, es posible extraer información adicional de las curvas de brillo LTE mediante las siguientes técnicas con el objeto de profundizar un poco más en la comprensión de la dinámica de llenado, vaciado de las trampas y centros de recombinación; lo cual nos podría permitir elegir o postular el modelo más adecuado para los sistemas LTE de interés particular. Una descripción y clasificación de las técnicas que complementan la información de los termogramas LTE es la siguiente, [ Chen y Kirsh 1981 ] :

-Técnicas simultaneas: estas consisten de la aplicación de dos o más técnicas a la misma muestra en el mismo tiempo, ( por ejemplo descomposición espectral de la curva LTE o la medición simultanea de curvas de brillo LTE y CTE ).

-Técnicas acopladas secuencialmente :Esta consiste de la aplicación de dos o más técnicas a la misma muestra cuando los instrumentos involucrados son conectados a través de una interfase, sin cambiar de posición a la muestra pero realizando las mediciones en diferentes momentos, ( verbigracia : medición de Análisis térmico diferencial y espectrometría de masa, medición simultanea de LTE y reflectancia de luz o ; LTE y EPR ).

-Técnicas simultaneas discontinuas : estas consisten en la aplicación de técnicas acopladas a la misma muestra cuando la medición en una de las técnicas involucra una discontinuidad en la manipulación de la muestra, ( por ejemplo : medición de LTE y borrado óptico, LTE y medición de EPR, medición de LTE y medición discontinua de espectros de absorción óptica y/o de espectros de fluorescencia- tanto de excitación como de emisión).

Para poder tener una idea de la potencialidad de estas técnicas acopladas es necesario realizar una revisión de los fundamentos de la LTE y antes de esto los fundamentos de la luminiscencia, a la par de los diferentes modelos fenomenológicos y teóricos de estos procesos; posteriormente un análisis critico de las diferentes técnicas o métodos de análisis clásico de las curvas de brillo LTE para finalmente dar un panorama general de otros procesos térmicamente estimulados ( PTE ), como las corrientes térmicamente estimuladas ,(ITC), la emisión de electrones térmicamente estimulada, (EETE), la corrientes de depolarización térmicamente estimuladas, (DTE) y finalmente una breve descripción de otros procesos térmicamente estimulados diferentes a los mencionados.

Sin embargo un aspecto muy importante que es común a todos los procesos térmicamente estimulados es que son procesos cuya dinámica responde a la de los sistemas fuera de equilibrio y en tal sentido responden a un mismo modelo matemático, este aspecto no es hasta finales de los setenta y principios de los 90 que empieza a estudiarse con profundidad a partir de los desarrollos logrados en la física de los fenómenos no-lineales, [Maxia 1978, 1980 ].

## **3.2 LUMINISCENCIA TERMICAMENTE ESTIMULADA.**

### **3.2.1 CONCEPTOS GENERALES DE LA LUMINISCENCIA**

Antes de entrar en el estudio de los fenómenos TLS es necesario conocer algunas conceptualizaciones y hechos experimentales relacionadas con la luminiscencia en sólidos como son : la clasificación de los fenómenos luminiscentes, trampas y centros de recombinación, la cinética de decaimiento de la luminiscencia ,los mecanismos de procesos de emisión y absorción en sólidos cristalinos, las coordenadas configuracionales, la eficiencia de la luminiscencia, etc.; los cuales los enfocaremos desde el punto de vista de la LTE.

#### **3.2.1.1 CLASIFICACION.**

*El fenómeno de luminiscencia es la emisión de radiación en exceso de la radiación térmica , en el rango visible del ultravioleta al visible del espectro electromagnético , como consecuencia de la absorción previa de radiación, [ McKeever, 1985, Rubio O. J, 1986].*

Desde el punto de vista de la fuente de excitación que se emplea para producir la luminiscencia esta se denomina y clasifica como,[ Rubio O. J, 1986]: a) fotoluminiscencia cuando la excitación es mediante fotones, b) catodoluminiscencia, cuando la excitación se realiza con rayos catódicos o electrones energéticos; c) electroluminiscencia , cuando la excitación ocurre mediante la aplicación de un campo eléctrico al material luminiscente; d) triboluminiscencia , cuando la excitación se efectúa mediante energía mecánica, ( trituración ) ; e) quimioluminiscencia, cuando la energía de excitación proviene de una reacción química.

Es por demás enfatizar la importancia de las aplicaciones tecnológicas de los fenómenos luminiscentes en sus diversas manifestaciones : fotoluminiscencia, radioluminiscencia, catodoluminiscencia, electroluminiscencia, , bioluminiscencia, triboluminiscencia, sonoluminiscencia, quimioluminiscencia .

*Un aspecto importante de este tipo de clasificación en relación a la luminiscencia térmicamente estimulada , LTE, ( termoluminiscencia ), es que propiamente este fenómeno no es la excitación térmica de una emisión, sino más bien la estimulación térmica de una emisión proveniente de un centro o defecto que ha sido producido por otros medios,[ Rubio O. J, 1986]. Sin embargo alguno autores, [ McKeever, 1985] , consideran a la LTE como un fenómeno luminiscente ;aspecto que abordaremos enseguida.*

La conceptualización de este tiempo característico en los procesos luminiscentes y termoluminiscentes, de acuerdo con los autores, [Rubio 1986, McKeever 1985], existe diferencia incluso en su definición, *lo que genera polémica en los criterios de clasificación de los procesos luminiscentes en función de este tiempo característico*, y de los termoluminiscentes dentro de los propiamente luminiscentes. Sin embargo dada la importancia de la cinética de decaimiento de los procesos LTE, tomaremos el enfoque del segundo autor, [McKeever 1985], de considerar la termoluminiscencia como un proceso luminiscente térmicamente estimulado.

Basados en el criterio de el tiempo característico,  $\tau_c$ , que toma en emitirse la radiación después de que se ha absorbido la radiación, tenemos la siguiente clasificación, figura 3.1 :

a.- Se denomina *fluorescencia* a la radiación emitida con un  $\tau_c < 10^{-8}$  s, esta cota en si es arbitraria, pero lo esencial es que la luminiscencia en este caso es un proceso que se inicia inmediatamente que se excita al material.

b.- En el caso que el proceso de luminiscencia sea tal que  $\tau_c > 10^{-8}$  s, el proceso se denomina : *Fosforescencia*, dentro de estos procesos existe una subclasificación en *fosforescencia de tiempo característico corto y largo*, ( $\tau_c < 10^{-4}$  s y  $\tau_c > 10^{-4}$  s), dentro de los procesos fosforescentes de tiempo característico largo se puede enmarcar la termoluminiscencia o luminiscencia térmicamente estimulada, [McKeever, 1985, ;Randall J. T., Wilkins M.H.F, 1945a, 1945b, 1945c], aunque estas clasificaciones son un tanto subjetivas, lo esencial es que la luminiscencia se presenta con un retardo después de que la fuente de excitación ha dejado de incidir en el material, otro hecho mostrado por la fosforescencia es que exhibe una dependencia con la temperatura.

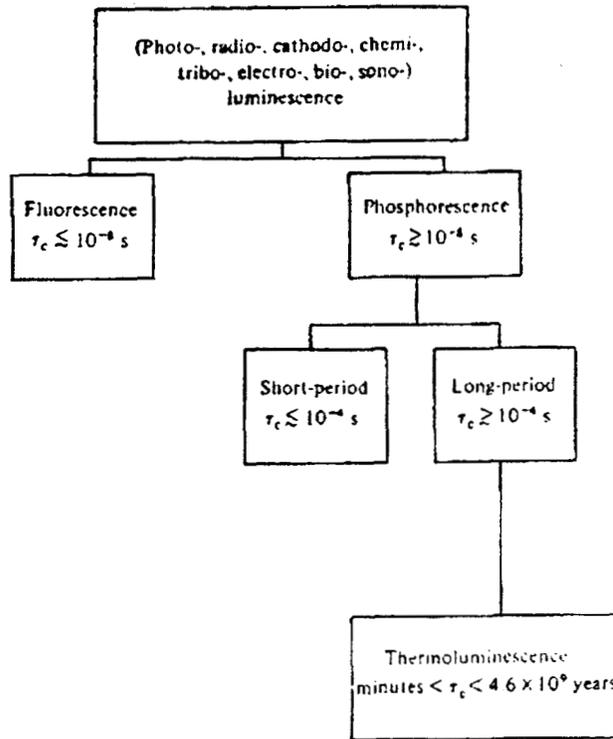


Figura 3.1 : Diagrama de árbol de los fenómenos luminiscentes. El prefijo para el termino luminiscente distingue entre los modos de excitación, mientras que el retardo entre la excitación y emisión  $\tau_c$  distingue entre fluorescencia y fosforescencia, [ McKeever, 1985].

En relación ha este ultimo criterio existe polémica y por ejemplo algunos autores señalan criterios cuantitativos más precisos como el siguiente, [ Rubio O.J., 1986]: " .. tomando en cuenta *la duración de la emisión después de producirse la excitación* . Cuando la excitación se suspende, existe siempre un decaimiento exponencial de la luz emitida. Cuando el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga a  $1/e$  de su valor original es del orden de  $10^{-3}$  o menor, el proceso luminiscente se denomina *fluorescencia*. Cuando este tiempo es de segundos, o aun de horas, entonces el fenómeno luminiscente recibe el nombre de *fosforescencia*. "

Ademas es posible clasificar los procesos luminiscentes en función de el mecanismo de absorción y emisión de la radiación como , [ Rubio O.J., 1986]:

a.- Sistemas de tipo I : en los cuales la absorción y emisión de la radiación se presenta en el mismo centro.

b.- Sistemas de tipo II : La absorción de la energía ocurre en un centro y la emisión en otro, ( la separación entre el activador y el emisor de la luminiscencia debe ser menor a los 30 Å ), además debe existir superposición entre el espectro de emisión del activador y el de absorción del emisor..

c.- Sistemas de tipo III : los procesos de emisión y absorción ocurren mediante movimientos de los portadores de carga.

Desde este punto de vista la LTE se presenta en sistemas del tipo III.

### 3.2.1.2 PROCESOS DE RECOMBINACION.

Un modelo fundamental en la comprensión de los fenómenos luminiscentes es la Teoría de Bandas en los solidos cristalinos, a continuación veremos algunos aspectos semicuantitativos de este modelo que son también útiles en la comprensión de la LTE:

#### 3.2.1.2.1 TRAMPAS Y CENTROS DE RECOMBINACION.

Partiendo del esquema bandas de energía en los sólidos cristalinos, la presencia de defectos se manifiesta mediante la aparición de niveles de energía localizados dentro de la banda prohibida, , y por contraposición se denomina a las bandas de conducción y de valencia *bandas delocalizadas*, ( figura 3.2 ).

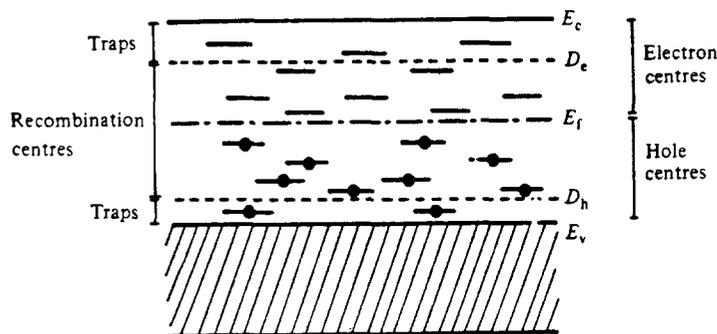


Figura 3.2 : Niveles de energía localizados de un solido aislante en equilibrio a cero absoluto. Los niveles abajo de  $E_f$  están llenos de electrones, mientras aquellos arriba de el nivel de Fermí están vacíos, [ Mckeever 1985].

Los fenómenos luminiscentes térmicamente estimulados pueden explicarse como un cambio en la ocupación de los estados de energía localizados, estos cambios en la ocupación de los estados son mediante la transición de los portadores de carga, ( electrones y/o huecos ), desde las bandas de conducción o de valencia, (bandas delocalizadas), hacia las trampas o centros de recombinación, ( bandas localizadas) o viceversa ; más explícitamente entre las transiciones posibles tenemos, ( figura 3.3) :

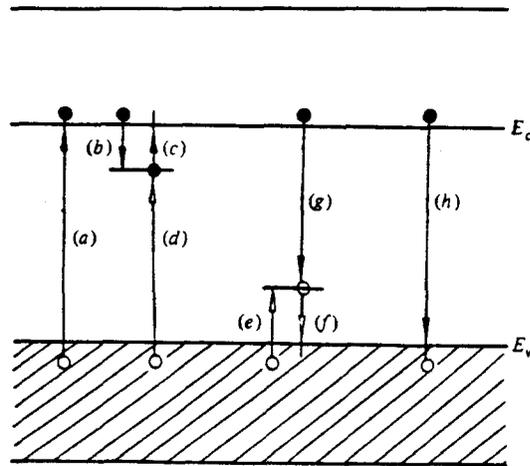


Figura 3.3 : Transiciones electrónicas en sólidos cristalinos, [McKeever 1985].

Transición *a*.- Excitación de un electrón de valencia desde un ion de la red cristalina a la banda de conducción, el cual se mueve libremente a través de la red cristalina, simultáneamente al electrón libre se genera un hueco libre en la banda de Valencia, el par electrón-hueco creado es propiamente un *proceso de ionización*, este par se mueve libremente hasta que es atrapado o localizado en un defecto de la red.

Transición *b*.- *Atrapamiento* de electrones, ( transición *e* para huecos ).

Transición *c*.- *Des-atrapamiento o liberación* por excitación térmica o excitación óptica de los electrones, ( transición *f* para huecos ), atrapados. Estos portadores de carga liberados vuelven de nuevo a moverse libremente en la red cristalina.

Transición *h*.- Un a vez liberados los electrones o huecos estos se recombinan con portadores de signo opuesto, mediante *recombinación directa*, (*h*) o *recombinación indirecta* con transportadores de carga previamente atrapados, (*d* y *g*). Si cada vez que ocurre un recombinación se presenta emisión de luz, este tipo de recombinación se denomina *radiativa*.

Como puede inferirse de los mecanismos presentados en la figura 3.2, las transiciones de los portadores de carga debe venir acompañada con un cambio en la conductividad del material, cuando las corrientes son estimuladas por excitación térmica se habla del fenómeno de *corrientes térmicamente estimuladas* y muchas veces se presenta simultáneamente con la LTE, ( ver sección 3.3 ); pero si son estimuladas por la absorción de luz o fotones del rango visible se le denomina *fotoconductividad*.

Como observamos en la figura 3.3, los niveles de energía localizados pueden actuar como trampas o centros de recombinación, sin embargo es necesario tener criterios cualitativos y cuantitativos precisos que nos ayuden a distinguir cuando un nivel localizado actúa como trampa y cuando como centro de recombinación; *el criterio de clasificación*

estará dado por la probabilidad relativa de recombinación o de excitación térmica que posea el nivel de energía localizado. En la figura 3.3 , para la transición electrónica : si la transición  $c$  es mas probable que la transición  $d$  el centro es clasificado como *trampa*, si sucede lo contrario, es decir que la transición mas probable sea la  $d$  , el centro actúa como *Centro de recombinación*; de manera análoga se puede decir lo mismo para los huecos, si la transición  $g$  es mas probable que la  $f$  el nivel de energía actúa como un centro de recombinación, si sucede lo contrario , es decir que la transición más probable sea la  $f$  , el centro actúa como un a trampa.

Sin embargo en este esquema no se toma en cuenta la influencia de la temperatura en el comportamiento de los centros, para cuantificar su influencia consideremos la "profundidad de la trampa, ( $E$ )" , como la diferencia entre la posición de la "trampa" y la Banda de Conducción , ( para electrones, en el caso de huecos será con respecto a la banda de Valencia ) . Como se vera de la cinética de decaimiento la probabilidad de que un portador de carga sea liberado térmicamente es de acuerdo el factor de Boltzmann :  $\text{EXP}(E/kT)$  , por lo tanto dada un temperatura los centros con pequeña  $E$ , se comportaran mas bien como trampas que como centros de recombinación , por lo cual los centros de recombinación son localizados mas allá de la parte central del la banda prohibida, y las trampas están entonces relativamente cerca de la banda de Conducción para electrones y de valencia para los huecos.

En función del esquema anterior , para una temperatura, existirá un nivel en el diagrama de energías para el cual las probabilidades para las transiciones  $c$  y  $d$  ,( fig.3.3 ), sean iguales: para electrones,  $D_e$  ,( y para los huecos,  $D_h$  ) . Es decir  $D_i$  define el nivel de energía en el cual la probabilidad de que se atrape un portador de carga  $i$  es la misma de que este se recombine.

Entonces : sí  $E < D_i$ , el centro se comportará como una *trampa* de portadores de carga  $i$ ; y sí  $E > D_i$  el centro se comportará como un *centro de recombinación* de portadores de carga  $i$ , ( figura 3.2 ), [McKeever, 1985].

Existen otras consideraciones de tipo electrostático , dependiendo de que tipo sea el potencial eléctrico presente en la región del centro de recombinación : atractivo, neutro o repulsivo. Formalizando la expresión de la probabilidad de liberación de un hueco o un electrón en un centro para una temperatura dada y tomando en cuenta el tipo de potencial electrostático presente en el centro de recombinación , se escribe como, [ McKeever, 1985] :

$$S_e \exp(-D_e/kT) = n_r A_r^e \tag{3.1}$$

$$S_h \exp(-D_h/kT) = p_r A_r^h \tag{3.2}$$

Donde :

$S_i$  : Inverso del factor de frecuencia, (  $e$  : electrones ,  $H$  : huecos ).  
 $k$  : constante de Boltzmann.  
 $n_r$  : Densidad de electrones atrapados.  
 $p_r$  : Densidad de huecos atrapados.  
 $A_r^n$  : Coeficientes de transición de recombinación para electrones.  
 $A_r^p$  : Coeficientes de transición de recombinación para huecos.

A su vez :

$$A_r^n = v \sigma_r^n \quad (3.3)$$

$$A_r^p = v \sigma_r^p$$

Donde :

$v$  : Velocidad térmica de los transportadores de carga, ( en la banda de conducción o de Valencia , según sea el caso ).

$\sigma_r^n$  : Sección transversal de captura para electrones libres por la trampa.

$\sigma_r^p$  : sección transversal de captura de huecos libres por la trampa o centro de atrapamiento.

Los valores típicos de la sección transversal de captura para centros con potencial de tipo atractivos son del orden de  $10^{-16} \text{ m}^2$  , para el caso de potencial de tipo repulsivo la sección transversal tiene un valor típico de  $10^{-26} \text{ m}^2$  , y para el caso de potencial de tipo neutro del orden de  $10^{-19} \text{ m}^2$  . De esta disquisición se concluye que un centro de atrapamiento presentará dos valores se sección transversal de atrapamiento, uno para electrones y otro para huecos, [ Mckeever, 1985].

Pasemos a establecer algunas características propias del proceso de recombinación en la LTE.

### 3.2.1.2.2 RECOMBINACION QUE INVOLUCRA SOLO NIVELES LOCALIZADOS.

De las transiciones de los portadores de carga mostrados en la figura 3.3 , como puede observarse el proceso  $c$  , involucra la excitación de un electrón a la banda de conducción y los procesos  $b$  y  $g$  el atrapamiento de un electrón desde la banda de conducción, como puede observarse todos estos procesos involucran las transiciones hacia o desde la banda de conducción , ( en transiciones de huecos :  $d$  ,  $e$  y  $f$  , se involucra la banda de valencia ), es decir son procesos que de alguna u otra forma involucra las bandas de energía delocalizadas.

Sin embargo en algunos materiales luminiscentes son posibles transiciones de portadores de carga directamente entre la trampa y el centro de recombinación, el ejemplo típico de este material es el KCl:Tl, [ McKeever, 1985; Furetta *et al*, 1989 ]; en la figura 3.4, se muestra como dos posibles mecanismos de transición de portadores de carga:

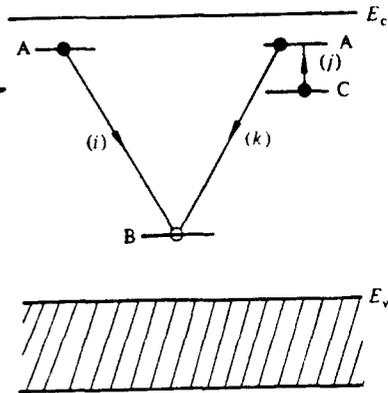


Figura 3.4 : Recombinación radiativa indirecta que no involucra la banda de conducción o de valencia; Electrones círculos sólidos; hoyos, círculos vacíos; las transiciones electrónicas son indicadas por las flechas.

Transición *i* : Aquí un electrón que se encuentra atrapado en el nivel A, mediante efecto túnel se des-excita y pasa al centro de recombinación en el nivel B, con la consiguiente emisión de luz, en el caso concreto del KCl:Tl, el nivel A representa el estado excitado  $3P_1$  y el nivel B el estado base,  $1S_0$ .

Transiciones *j* y *k* : Otro mecanismo posible es que la transición entre el nivel de energía que actúa como trampa, nivel C, a el nivel de energía que actúa como centro de recombinación, nivel B, este prohibida de acuerdo con la mecánica cuántica, ( el material luminiscente puede ser de tipo I es decir las transiciones son en el mismo átomo o de tipo II la transiciones involucran átomos diferentes ), sin embargo el electrón puede adquirir la energía suficiente para pasar al nivel energético A, transición *k*, y posteriormente des-excitar y pasar al centro de recombinación B, transición *k*, con la consiguiente emisión de luz. De nuevo el KCl:Tl muestra este otro mecanismo donde el nivel C corresponde al estado excitado  $3P_0$  y el nivel A corresponde al estado  $3P_1$ .

En este sentido la recombinación que involucra solo niveles de energía des-localizados se le denomina *recombinación directa* y la que involucra algún nivel localizado se le llama *recombinación indirecta*, [ McKeever, pp.34, 1985 ].

Un hecho implícito en estos mecanismos de recombinación es que la radiación emitida en los procesos directos es del orden del ancho del gap, siendo para los procesos indirectos menor que el ancho de la banda prohibida.

Experimentalmente se ha observado que la recombinación directa se favorece en materiales donde las bandas prohibidas son estrechas, la recombinación directa exige una transferencia de la cantidad de movimiento mayor puesto que ambos portadores de carga, ( par electrón-hueco) están libres y se desplazan con velocidades opuestas por lo cual la probabilidad de ocurrencia de este fenómeno es baja y depende de la temperatura, siendo mas frecuentes los materiales termoluminiscentes con recombinación indirecta.

Sin embargo un hecho importante de los mecanismos luminiscentes el cual es casi obvio es que dependerán de la concentración de portadores de carga libres y de la densidad de sitios de recombinación, lo cual se formaliza en el sistema de ecuaciones diferenciales que modelan la dinámica de las transiciones electrónicas, ( sección 3.2.4 ) y lo mas importante son las condiciones iniciales de los portadores de carga , que como se verá en la sección 3.2.2 y 3.2.3, son fundamentales en el momento de determinar que tipo de modelo se Usa para el calculo de la profundidad de la trampa, orden de la cinética así como de el valor para el factor de frecuencia.

### 3.2.1.2.3 RECOMBINACION RADIATIVA Y NO-RADIATIVA.

Para poder explicar cualitativamente los procesos que ocurren en los centros luminiscentes , se recurre al diagrama de coordenadas configuracionales o esquema de Von Hippel, [ Rubio 1986], figura 3.5 .

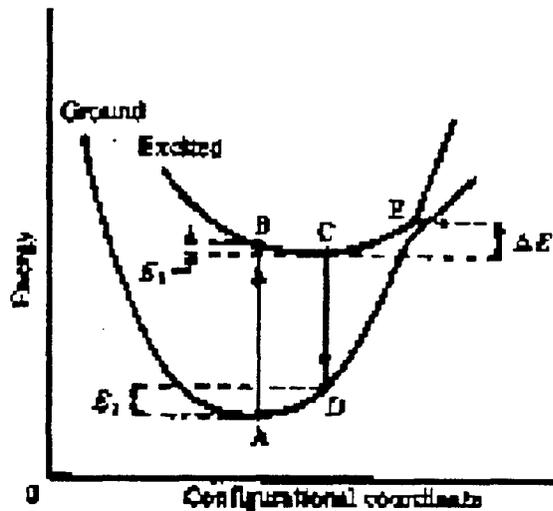


Figura 3.5 : Diagrama de coordenadas configuracionales , [ McKeever 1985].

La figura 3.5 muestra un diagrama coordenada configuracional para el estado básico y para el primer estado excitado de un centro luminiscente. La coordenada representa la energía del sistema para ambos estados del centro luminiscente, ( tomando en consideración las contribuciones iónicas y electrónicas que existan ). La abscisa representa la " coordenada configuracional", la cual especifica la configuración de los iones en la proximidad del centro luminiscente,( defecto ); *una consideración fundamental en la construcción de un diagrama configuracional es que las fuerzas que unen al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen a la ley de Hooke , de ahí que la energía es una función cuadrática del desplazamiento de la posición de equilibrio y por lo tanto la forma parabólica de las curvas mostradas en la figura 3.4 .*

En la posición A de la parábola inferior el electrón se halla en su estado base es decir en su posición de equilibrio, si por algún mecanismo, ( por ejemplo la absorción de fotones provenientes de una fuente de energía externa al sistema ), el electrón es excitado éste pasa a la posición B de la parábola superior, ( aquí se supone válido *el principio de Frank-Condon* en su forma clásica, establece que : el cambio en la estructura electrónica durante una transición electrónica es mucho más rápido que los posibles cambios en las distancias intranucleares que ocurren durante la transición, es decir que durante la transición electrónica el núcleo no se mueve y no cambia su momento , [ Di Bartolo B, 1978 ]. Una vez el electrón excitado en la posición B, tiende a tomar el estado de mínima energía para ese estado , pasando a la posición C, mediante la emisión de un fonón o varios fonones con una energía equivalente al exceso de energía  $E_1$  que tiene D respecto a C, es decir mediante una transición de tipo no-radiativo ; de la posición C ahora pasa a la posición D, mediante *la emisión de un fotón o sea mediante una transición de tipo radiativo*, que es precisamente la emisión luminiscente del material. Nuevamente la posición D, no es la de mínima energía el electrón cede su exceso de energía respecto a al estado base,  $E_2$  , en forma de vibraciones térmicas o fonones.

Como puede observarse de la figura 3.4 e inferirse de la explicación anterior, la energía en forma de fotones por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida, debido a la cesión de energía por el centro luminiscente, tanto en su estado excitado como en el básico , a la red cristalina; esta diferencia de energía es lo que se conoce como : *corrimiento de Stokes* .

Sin embargo puede haber otro mecanismo no radiativo de , que explica y el debilitamiento de la luminiscencia con la temperatura. Si una vez que el electrón excitado en la posición C, se le cede la energía suficiente ,  $\Delta E$ , mediante mecanismos térmicos éste puede pasar al punto E y de aquí nuevamente ceder su energía mediante emisión de fonones para llegar al punto A, sin haber emitido fotones, esto es lo que se conoce como *des-excitación no radiativa*.

De esta forma la *eficiencia de la luminiscencia* se puede definir como :

$$\eta = P_r / (P_r + P_{nr}) \quad (3.4)$$

donde :

$P_r$  : probabilidad de transición por mecanismos radiativos, la cual se supone constante

, es decir independiente de la temperatura.

$P_{nr}$  : Probabilidad de transición por mecanismos no-radiativos y se puede expresar como :

$$P_{nr} = C \exp[-\Delta E / kT] \quad (3.5)$$

### 3.2.1.3 CINETICA DE DECAIMIENTO DE LA LUMINISCENCIA .

De acuerdo con la figura 3.2, Un electrón que ha sufrido una transición electrónica  $a$ , puede ser atrapado mediante otra transición  $b$ , de principio el electrón puede permanecer indefinidamente en esta trampa hasta que tenga energía suficiente para poder pasar a la banda de conducción nuevamente y recombinarse radiativamente, el tiempo que el electrón permanece atrapado, tiene una dependencia exponencial :

$$\tau = S^{-1} \exp(E / kT) \quad (3.6)$$

donde :

- S : factor de frecuencia, [ Hertz ].
- E : profundidad de la trampa, [ eV ].
- k : constante de Boltzmann, [ $^{\circ}K \cdot eV^{-1}$ ].
- T : temperatura, [ $^{\circ}K$ ].

En un modelo simple de la luminiscencia se supone que una vez que el electrón ha sido liberado de su trampa, mediante la transición  $c$ , la probabilidad de que sea reatrapado mediante una transición del tipo  $b$ , es muy inferior o la probabilidad de que sufra una transición del tipo  $g$  o del tipo  $h$  ( procesos de recombinación ), Fig. 3.3.

La intensidad de la luminiscencia ( fosforescencia) es proporcional a la cantidad de electrones atrapados, ( $n$ ) y a su vez de la cantidad de procesos de recombinación radiativos del tipo  $g$  o  $h$ , lo cual se formaliza con la expresión :

$$I(t) = -C(dn/dt) = Cn/\tau \quad (3.7)$$

integrando esta ecuación se obtiene :

$$I(t) = I_0 \text{EXP}(-t/\tau) \quad (3.8)$$

donde :

- $I_0$  : intensidad de la luminiscencia en el tiempo cero.
- C : constante de proporcionalidad.

Esta formula nos muestra el caso típico de *decaimiento luminiscente de primer orden*.

Sin embargo, la suposición de que el proceso de reatrapamiento es nulo o muy improbable, no siempre es válida y se observa un decaimiento fosforescente que no sigue un comportamiento exponencial. Partiendo de la suposición contraria, es decir de que la probabilidad de reatrapamiento es mayor que la de recombinación, la intensidad de la luminiscencia es mas bien proporcional al cuadrado del numero de electrones atrapados :

$$I(t) = -C(dn/dt) = \alpha n^2 \quad (3.9)$$

Integrando tenemos, la expresión para los procesos de *decaimiento luminiscente de segundo orden* :

$$I(t) = I_0 / (n_0 \alpha t + 1)^2 \quad (3.10)$$

donde :

$\alpha$ : Constante relacionada con la probabilidad de reatrapamiento y al tiempo característico,  $\tau$ .

Los anteriores procesos de decaimiento luminiscente puede ser concretado fenomenológicamente en la siguiente figura :

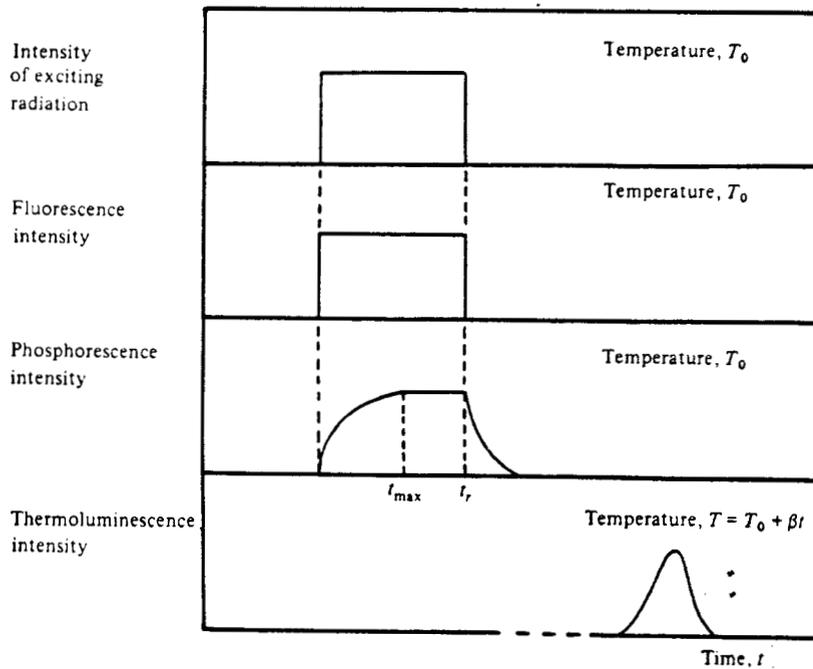


Figura 3.6 : Relación entre la absorción de la radiación y las emisiones de fluorescencia,

fosforescencia y termoluminiscencia.  $T_0$  es la temperatura a la cual la irradiación toma lugar;  $\beta$  es a rapidez de calentamiento;  $t_i$  es el tiempo a el cual la irradiación finaliza y el decaimiento de fosforescencia comienza, [McKeever 1985].

En la figura 3.6a muestra la intensidad de la fuente luminosa utilizada para la excitación de la luminiscencia, la cual es independiente de la temperatura  $T_0$ , en un intervalo de tiempo arbitrario.

La figura 3.6b, presenta la intensidad de la fluorescencia, para la temperatura  $T_0$ , a la cual se excita la muestra; observándose como el proceso de emisión es inmediato al proceso de excitación, ( en el intervalo de tiempo considerado ).

En el caso 3.6c, se muestra la fosforescencia para la misma temperatura  $T_0$ , como puede observarse existe un tiempo de retardo para que se manifieste la luminiscencia una vez que se ha iniciado la excitación y a su vez un tiempo característico para disminuir dicha luminiscencia una vez que ha cesado la fuente de excitación.

Para el caso 3.6.d se observa como la intensidad de la curva de brillo LTE es función de la temperatura .

Lo anterior se puede explicar a partir de la fórmula (3.6), si los valores combinados de  $E$  y  $T$  son tales que produzcan un valor muy pequeño del tiempo característico, ( $\tau$ ), la luminiscencia se observara sin dificultad a la temperatura  $T_0$ ; de lo contrario si el valor de  $\tau$  es muy grande, ( $E \gg kT_0$ ), el electrón permanecerá de principio un tiempo muy grande en un estado metaestable, por ejemplo si:  $E = 1.5$  eV,  $T_0 = 298$  K,  $S = 10^{12}$  s<sup>-1</sup>, la vida media es del orden de  $7.3 \times 10^5$  años, [McKeever 1985], es decir que prácticamente a esta temperatura no se observara ninguna luminiscencia.

Sin embargo si se incrementa la temperatura de la muestra por ejemplo mediante un dispositivo de calentamiento, ( por ejemplo con una tasa calentamiento lineal  $\beta = dT/dt$  ) ; existirá una temperatura a la cual  $\tau$  es lo suficientemente pequeña y se manifestara la luminiscencia hasta que la cantidad de electrones atrapados,  $n$ , se agote y la intensidad de la luminiscencia térmicamente estimulada decaiga, dando origen a los termogramas típicos de la LTE, ( figura 3.6d).

Pasemos a estudiar con más detalle los modelos fenomenológicos postulados para la LTE.

### 3.2.2 MODELOS MATEMATICOS DE LA LTE.

Establecer un modelo teórico general de los procesos térmicamente estimulado es un objetivo lejano, sin embargo a partir del estudio de sistemas particulares se han podido realizar algunas generalizaciones importantes para algún tipo de sistemas como son, [Chen R., Kirsh Y., 1981]:

a.- Sistemas que involucran transiciones de un solo tipo de portador de carga desde una sola trampa a un solo centro de recombinación, ( a través de bandas des-localizadas ), [ Randal-Wilkinson, ].

Las ecuaciones básicas que gobiernan la dinámica de los portadores de carga son tres ecuaciones diferenciales acopladas , ( en el más sencillo de los casos ), las cuales son :

$$I(t) = -dm/dt = A_m m n_c \quad (3.11)$$

$$-dn/dt = s n \exp(-E/kT) - n_c(N-n)A_n \quad (3.12)$$

$$-dn_c/dt = s n \exp(-E/kT) - n_c m A_m + (N-n)A_n \quad (3.13)$$

junto con la condición de neutralidad de la carga :

$$m = n_c + n$$

donde:

M : Numero total de Centros de recombinación , ( considerando tanto los ocupados como los vacíos ).

m : Numero de centros de recombinación ocupados.

N : Numero total de trampas electrónicas,( considerando tanto las ocupadas como las vacias ).

n : Numero de trampas electrones ocupadas.

$n_c$  : Numero de electrones libres en la banda de conducción.

$A_n$  : Probabilidad de reatrapamiento.

$A_m$  : Probabilidad de recombinación.

s : factor de frecuencia.

E : energía de activación.

k : Constante de Boltzmann.

A su vez :

$$A_i = \sigma_i v$$

Partiendo de la ecuaciones diferenciales, (3.11-3.13) y las siguientes hipótesis :

a).-  $n_c \ll n$  : implica que en cualquier momento durante el calentamiento de la muestra, la concentración de los portadores de carga en la banda de conducción ( valencia ) es mucho menor que la concentración de portadores atrapados.

b).-  $|dn_c/dt| \ll |dn/dt|$  : significa que no hay sustancial acumulación de portadores de carga en la banda de conducción, ( excitación menos recombinación y reatrapamiento ), es mucho menor que la rapidez de cambio de recombinación y reatrapamiento.

La intensidad de la LTE en función del tiempo toma la expresión :

$$I(t) = -dm/dt = sn \exp(-E/kT) A_m m / [A_m m + A_n (N - n)] \quad (3.14)$$

En esta aproximación sencilla notamos que básicamente existen ocho parámetros, (  $E, s, N, n_0, m_0, n_{c0}, A_m, A_n$ , los cuales estrictamente más que parámetros son funciones del tiempo ), que propiamente definen el comportamiento de  $I$  vs.  $t$ , ( puesto que dependiendo de la rapidez de calentamiento, la temperatura pasa a ser un función del tiempo y a su vez como cada uno de los parámetros antes citados son funciones de la temperatura o de la razón de calentamiento, pasan por lo tanto a ser funciones indirectas del tiempo ) ; *sin embargo la mayoría de las investigaciones tratan de ajustar el termograma a partir de solo tres parámetros :  $E, s$  y  $b$ , por lo que surge la necesidad de realizar modelaciones que partan de suposiciones o hipótesis mas realistas*, [ Chen R. ,Kirsh Y. ,1981; Kelly P, Bräunlich P, 1970 ; Kelly P, Laubitz M. J., Bräunlich P, 1971 ].

En este tipo de sistemas dependiendo la suposiciones en relación a la dinámica de los portadores atrapados se distinguen los siguientes casos:

- Cinética de primer orden, (  $A_m m \gg A_n (N-n)$ ,  $n = m$ ):

$$I(t) = C s n \exp(-E/kT) \quad (3.15)$$

- Cinética de segundo orden, (  $A_m m \ll A_n (N-n)$ ,  $n = m$ ,  $n \ll N$ ).

$$I(t) = (s A_m / N A_n) n^2 \exp(-E/kT) \quad (3.16)$$

- Cinética de orden "mezclado", (  $A_m m \ll A_n (N-n)$ ,  $m = n + n_c + c$  ).

$$I(t) = s' n (n + c) \exp(-E/kT) \quad (3.17)$$

- Cinética de orden general.

$$I(t) = s' n^b \exp(-E/kT) \quad (3.18)$$

Donde :  $s' = s \cdot n_0^{-(b-1)}$ , el cual es un factor constante con dimensiones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , el cual no es considerado como factor de frecuencia.

Sin embargo, existen otros formalismos para explicar las transiciones entre portadores de carga ( electrones y huecos ) , niveles de-localizados y/o localizados ; entre las cuales podemos mencionar :

-Modelos para transiciones localizadas, ( las cuales no involucran a las bandas de conducción y/o valencia).

-Modelos para semiconductores extrínsecos.

- Modelos para series de trampas y centros de recombinación.

-Modelos para distribuciones continuas de trampas.

-Modelos que consideran la dependencia de la probabilidad de recombinación con la temperatura.

-Modelos que consideran la transición de electrones y huecos desde las bandas localizadas a delocalizadas.

Un aspecto importante no solo para el modelado de los procesos TLS ( y en general para los PTE), es como se puede desprender de varias investigaciones, [ Haebeuk H. J., Kivitis P., 1976; Maxia V, 1978, 1980; Chen R, McKeever S.W.S, Durrani S.A, 1981; Chen R. *et al* , 1984; Tale I. , et al, 1990; Rogalev B.I, *et al*, 1990 ] . Es el *enfocar la LTE desde el punto de vista de los fenómenos fuera de equilibrio* , resolviendo los sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas *con técnicas que se usan para resolver los sistemas dinámicos*, es decir con métodos que se usan para estudiar fenómenos no lineales, un ejemplo de tales técnicas es el algoritmo de Runge-Kutta; sin embargo este un aspecto que no se abordará, por salir del contexto del presente trabajo.

*Desde este punto de vista cae por su propio peso la importancia de las condiciones iniciales del sistema al estudiarse experimentalmente como al modelarse teóricamente.*

A continuación se hará un breve esbozo de las diferentes metodologías para determinar los tres parámetros básicos de la curva LTE : E, b, n.

### **3.2.3 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LOS METODOS PARA EVALUAR LAS CURVAS DE BRILLO LTE.**

A continuación se presenta un estudio breve de los diferentes métodos para obtener información de las curvas de brillo LTE, enfatizando aspectos importantes que deben tomarse en cuenta al usar tales técnicas y fundamentalmente: cuando es adecuado utilizarlas y bajo que condiciones o suposiciones , ( la mayoría de las veces implícitas ), estas técnicas con válidas.

Las referencias bibliográficas fundamentales de la cual parte esta disquisición son :Haebeuk H. J., Kivitis P., 1977; Chen R y Y. Kirsh 1981; McKeever S.W.S, 1985, Azorín J. 1990.

Es necesario aclarar que casi todos lo métodos son desarrollados a partir de considerar que el espectro LTE solo presenta un solo pico, por lo que es necesario realizar una separación de los diferentes componentes del espectro LTE cuando este sea complejo, a este aspecto volveremos en la sección 3.2.3.7.

Una clasificación posible de los diferentes métodos de análisis de las curvas de brillo LTE, ( Y no solo de este tipo de curvas sino también de otro tipo de termogramas generados por procesos PTE ), es la siguiente:

#### **3.2.3.1 Métodos Heurísticos.**

Estos métodos se utilizan básicamente para evaluación de la energía de activación. Estos parten de fundamentos empíricos básicos ,suponiendo implícitamente o explícitamente que

el factor de frecuencia,  $(s)$ , es conocido y que el orden de la cinética es  $b=1$ ; es por demás señalar que estos métodos fueron propuestos y usados en los estudios iniciales de la LTE, por lo que es de esperarse que conduzcan a resultados de poca precisión, ( en algunos casos el valor de  $E$  es erróneo por un factor de 2, [ Chen y Kirsh 1981] ).

Algunos ejemplos de estas relaciones son obtenidas considerando la posición del máximo del pico LTE :

a) Urbach, ( 1930, 1946), deduce empíricamente el valor de  $E$ , para muestras de KCl, dando la expresión :

$$E = T_m(K) / 500, \text{ (eV).}$$

la cual también puede escribirse como :

$$E = 23kT_m$$

b) Halperin *et al*, (1961), determino una relación similar para muestras de NaCl:

$$E = 38kT_m.$$

c) Bube, 1970, también determina un relación similar en muestras de LiF:

$$E = 39kT_m$$

d) Randall y Wilkins, 1945a, presentan el primer trabajo teórico para un espectro LTE de un solo pico; propiamente su método está basado en *decaimiento fosforescente* del material, ( también el método del decaimiento isotérmico se basa en el decaimiento fosforescente, [ Azorín 1990] ).

El modelo del que parten es del de decaimiento fosforescente de primer orden, ( eq. 3.15 ) : es decir, no hay reatrapamiento de los portadores de carga, la intensidad LTE es proporcional a la tasa de cambio de la concentración de electrones y huecos atrapados ; puesto que ambos tiene una distribución maxweliana de sus energías térmicas, la ecuación propuesta por Randall y wilkins es la eq. 3.15 :

$$I(t) = C \cdot s \cdot n \cdot \exp(-E/kT) \tag{3.15}$$

Resolviendo esta ecuación para la intensidad LTE, suponiendo  $C=1$ , y usando una función lineal :

$$I = n_0 s \exp(-E/KT) \cdot \exp \left[ -(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/KT') dT' \right] \tag{3.19}$$

Donde:  $n_0$ , es la concentración inicial de electrones atrapados antes del calentamiento;  $\beta$ ,

la razón de calentamiento ;  $T_0$ , es la temperatura inicial.

La temperatura a la cual ocurre al máximo de la intensidad LTE,  $T_m$ , corresponde a una temperatura algo inferior a la cual la probabilidad de escape de un electrón de su trampa es  $1 \text{ s}^{-1}$ , postulando :

$$p = s[\exp(-E/kT_m) \cdot (1 + f(s, \beta))] = 1$$

Donde  $f(s, \beta)$ , tiene valores pequeños comparados con la unidad, entonces :

$$E = kT_m[1 + f(s, \beta)] \ln s$$

Asumiendo que  $f(s, \beta) = 0$ , tenemos :

$$E = kT_m \ln s$$

La cual es básicamente la misma ecuación que la de los incisos a), b), c), para ciertos valores de  $s$ .

### 3.2.3.2 Métodos de calentamiento inicial.

Este método es simple y muy rápido, de principio es independiente del orden de la cinética y de la tasa de calentamiento, sin embargo es afectado por la presencia de picos satélite y por el borrado térmico de la muestra, por otro lado debe tenerse cuidado en tomar la parte inicial de la curva.

Partiendo del caso para picos LTE con cinética de orden uno, eq. 3.19, [ Garlick y Gibson, (1948), citado por Chen y Kirsh 1981] :

$$I = n_0 s \exp(-E/KT) \cdot \exp\left[-(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/KT') dT'\right] \quad (3.19)$$

Se puede observar que mientras más cerca se encuentre  $T$  de  $T_0$ , la integral es un número pequeño y por lo tanto se puede aproximar a la unidad, por lo tanto  $I(T) \propto \exp(-E/KT)$ , de aquí que la ecuación básica de la cual parte el análisis es :

$$I(T) = \text{constante} \cdot \text{EXP}(-E/kT)$$

Gráficando :  $\ln(I)$  vs.  $1/T$ , con lo cual se obtiene el valor de  $E$  a través de la pendiente.

Partiendo de la suposición de el valor pequeño de la integral exponencial en el rango de las bajas temperaturas, es posible obtener resultados similares par curvas con cinética de orden dos u orden general.

Una modificación interesante de este método, fue propuesta por Aramu *et al*, 1966 ; donde propone que el factor de frecuencia sea una función de la temperatura, de la forma  $T^\alpha$ ,  $-2 < \alpha < 2$  así que en el rango inicial, la intensidad del pico LTE se comporte de la forma :

$$I(T) \propto T^\alpha [\exp(-E/KT)] \quad (3.20)$$

derivando con respecto a  $1/T$ , tenemos :

$$E_{i,r} = -K [d \ln I / d(1/T)]$$

considerando la eq. 3.20, se obtiene :

$$E = E_{(i,r)} - \alpha K T$$

Lo cual significa una corrección al valor de  $E$ .

Por otro lado, Halperin *et al*, 1960; en su investigación de LTE en haluros alcalinos, presenta una mejora del método de calentamiento inicial para tratar procesos LTE de orden general, eq. 3.18. Esta consiste en graficar :  $\ln(\ln I)$  vs.  $1/T$ , cuando el orden de la cinética,  $b$ , es conocido ; y cuando este no es conocido, gráfica varias líneas con diferentes valores de  $b$ , eligiendo aquel valor que de la mejor línea recta.

Por ultimo, una de sus principales dificultades es que por manejar señales de la parte inicial de la curva LTE estas son muy poco intensas en esta región.

### 3.2.3.3 Métodos de Ajuste de curvas de Brillo LTE.

Es independiente del orden de las curvas de brillo LTE, sin embargo es computacionalmente tedioso y en particular se recomienda combinarlo con el método de separación de picos, [ Mckeever, 1980 ] para resultados más fiables. Simultáneamente estima los valores de :  $s$ ,  $E$ , y  $b$ .

Referencia primaria : Mohan y Chen 1970, Maxia *et al* 1971, etc.

Dado que es el método que se usará en la determinación de los parámetros de los espectros LTE obtenidos para el sistema NaCl:TL<sup>+</sup>, este se tratará en detalle en la sección 4.2.

### 3.2.3.4 Métodos basados en la forma del pico LTE.

A diferencia de los métodos de ajuste de la curva el cual considera la forma del termograma completo, los métodos que propiamente se conocen como basados en la forma del pico LTE, solo consideran un número limitado de puntos. Estos son :  $T_m$ , la temperatura a la cual aparece el máximo del espectro, ( este método es válido para espectros con un solo

pico) ;  $T_1$ , temperatura para la intensidad media en la sección de baja temperatura, y  $T_2$ , temperatura para la intensidad media de la sección de temperaturas altas, ( ver Figura 3.7 ).

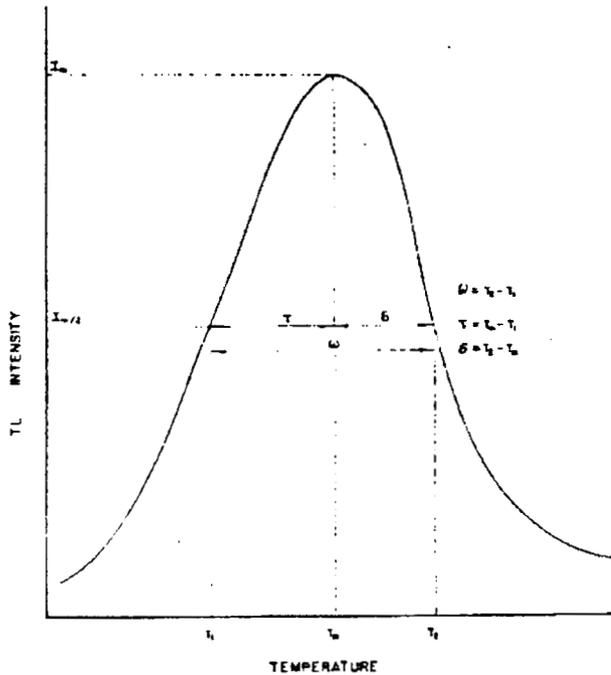


Figura 3.7 : Un pico LTE típico y los triángulos cuyas áreas son comparadas, ( mitad de baja temperatura, mitad de alta temperatura y área total ); también es mostrada la intensidad con el ancho :  $\omega = T_1 - T_2$  así como  $\delta = T_2 - T_m$  y  $\tau = T_m - T_1$ , [ Chen y Kirsh , 1981].

De de la ecuación (3.19) , en la cual aparece la integral exponencial, esta se aproxima generalmente tomando el primer o hasta el segundo termino del desarrollo asintótico de la integral, tenemos :

$$F(T, E) = \int_{T_0}^T \exp(-E/KT') dT' = T \exp(-e/KT) \sum_{n=1}^{\infty} (KT/E)^n (-1)^{n-1} n! \quad (3.21)$$

( cabe hacer notar que en hay desarrollos de esta integral exponencial que toman en cuenta la dependencia del factor de frecuencia o factor pre-exponencial con la temperatura, [ Chen y Kirsh, 1981])

Sustituyendo (3.21) en (3.19), y considerando la temperatura  $T_1$ , Grossweiner, 1953, obtuvo la siguiente ecuación, ( para picos con cinética de orden uno ) :

$$I/2 = \exp(-E/KT[1/T_1 - 1/T_m]) \cdot \exp[(-s/\beta) \cdot F(T, E)]$$

Resolviendo esta ecuación para  $E$ , y considerando el "semi-ancho para bajas temperaturas",  $\tau$ , tenemos :

$$E = 1.41KT_m T_1 / \tau \quad (3.22)$$

realmente, Grossweiner 1953, obtuvo el factor de 1.51 en la eq. 3.22 ; y posteriormente Dussel y Bube, 1967; calcularon el número 1.41, usando más términos en el desarrollo de la eq. 3.21, [Chen y kirsh , 1981].

Lushchik ,1956 ; desarrolló métodos para la evaluación de  $E$  usando el " semi-ancho del pico para altas temperaturas", ( $\delta = T_2 - T_m$ ) ; el asume que el área del semi-pico es igual al área de un triangulo que tiene la misma altura y el mismo semi-ancho, fig. 3.7, esta suposición puede ser formalizada por :

$$\delta I_m = \beta n_m \quad (3.23)$$

Donde  $I_m$  es la intensidad máxima;  $\beta$ , rapidez de calentamiento y  $n_m$ , la concentración de portadores en el máximo del pico LTE.

Partiendo de la eq. (3.19) , para picos de cinética de orden uno e igualando a cero su primera deriva , obtenemos la temperatura para la cual se manifiesta el máximo de la intensidad :

$$\beta E / (KT_m^2) = s \exp(-E / KT_m)$$

De esta ecuación y de la (3.15), uno llega a la siguiente igualdad :

$$I_m / n_m = \beta E / (KT_m^2)$$

ahora empleando la condición dada por (3.23), tenemos la fórmula de Lushchik para procesos con cinética de orden uno:

$$E = KT_m^2 / \delta \quad (3.24)$$

De forma similar puede deducirse la ecuación para procesos con cinética de orden dos :

$$E = 2KT_m^2 / \delta \quad (3.25)$$

Sin embargo Chen 1969 ; cuestionó "la suposición del triangulo ", ( 3.23), la cual probo para un amplio rango de energías de activación y factores de frecuencia, para procesos tanto de orden uno como dos, llegando a la conclusión que es más correcto suponer la expresión

$$\delta I_m / \beta n_m = C_v \quad (3.23)$$

, con las siguientes observaciones.

$C_v$  Es básicamente una constante, ( $C_v = 0.976$ , para picos con cinética de orden uno ;  $C_v = 0.85$ , para picos con cinética de orden dos ) . Invariante con la cambios en  $E$  o en  $s$ .

De esta forma las expresiones (3.24 y 3.25 ) se corrigen por el correspondiente factor  $C_v$  , expresandose como :

$$E = 0.976 K T_m^2 / \delta \quad (3.24')$$

$$E = 1.7 K T_m^2 / \delta \quad (3.25')$$

Por otro lado, existen aproximaciones que toman en cuenta la dependencia del factor pre-exponencial con la temperatura en procesos con cinética de orden uno, [ Keating , 1961 ], sin embargo esta aproximación en sus resultados analíticos conduce a errores grandes por lo que no será tratada.

Otro método muy interesante , es el propuesto por Halperin y Braner, 1960 ; el cual se basa en la medida de  $T_m$  y  $\tau$  en picos LTE. Haciendo distinción entre los caso de primer y segundo orden , y entre la excitación de los portadores en una banda, ( $s \propto T^2$ ) y la excitación en los estados excitados dentro de la banda prohibida antes de recombinarse, ( $s = constante$ ). Partiendo de una condición similar a la suposición del triangulo Lushchik , con la siguiente variación : el área bajo el semi-ancho de la intensidad para bajas temperaturas es igual que la de un triangulo con la misma altura y el mismo semi-ancho, formalizandose como :

$$\beta(n_0 - n_m) = \tau I_m \quad (3.26)$$

Empleado los primeros dos términos de (3.21) y (3.26), ellos encuentran que picos con cinética de orden uno y  $s$  independiente de la temperatura se tiene :

$$E = 1.71 (K T_m^2 / \tau) \cdot (1 - 1.58 \Delta) \quad (3.27)$$

Donde :  $\Delta = 2 K T_m / E$ , además estudian los siguientes tres casos: cuando  $s \propto T^2$  ; en este caso en la ec. 3.27 se sustituye 2.58 en lugar de 1.58 ; y los correspondientes dos casos para cinética de orden dos, ( para  $s$  , dependiente e independiente de la temperatura). Sin embargo esta modelación tiene el problema de que es iterativa y que en el fondo 3.27 es una ecuación cuadrática con dos soluciones, por otro lado la aproximación del triangulo 3.26, puede no ser suficientemente buena.

Chen 1969, realiza consideraciones similares a las presentadas anteriormente en relación a la "suposición de triangulo" , llegando a una mejor versión de la fórmula 3.27 :

$$E = 1.52 K T_m^2 / \tau - 1.58 (2 K T_m) \quad (3.28)$$

la cual no es iterativa y es mas exacta que 3.27, ( para el caso de  $s \propto T^2$ , el coeficiente 1.58 se sustituye por 2.58 ).

Chen ,1969, en el mismo artículo desarrolla métodos similares basados en el *semi-ancho total* ,  $\omega = T_2 - T_1$ , junto con la temperatura  $T_m$ . La suposición de el triangulo en este caso se formaliza por:

$$C_\omega = \omega / \nu_m / \beta n_0 \quad (3.28)$$

Calculando el valor de  $C_\omega$ , para un amplio rango de valores de  $s$  ( inclusive considerando su dependencia con la temperatura ) , y  $E$ . Se llega a la conclusión de  $C_\omega$  es una constante con los siguientes valores :  $C_\omega = 0.92$ , para espectros con cinética de orden uno ; y  $C_\omega = 0.88$ , para picos con cinética de orden dos. De estas consideraciones se concluye que las energías de activación para estos modelos se calculan por :

$$E_{\omega 1} = 2.52KT_m^2/\omega - (1 + a/2) \cdot 2KT_m \quad (3.29)$$

Para picos con cinética de orden uno, (  $a$  , es el parámetro que aparece en  $s \propto T^a$  ), y :

$$E_{\omega 2} = 3.54KT_m^2/\omega - (1 + a/2) \cdot 2KT_m \quad (3.30)$$

Para picos con cinética de orden dos.

Resumiendo, para las ecuaciones : 3.24 , 3.28 3.29 y 3.30 ;pueden escribirse en una sola expresión:

$$E_\alpha = C_\alpha (KT_m^2/\alpha) - b_\alpha \cdot (2KT_m) \quad (3.31)$$

Donde  $\alpha$ , puede representar cualquiera de los semi-anchos :  $\delta$ ,  $\tau$ , u  $\omega$ , dependiendo del método ; y los valores de  $C_\alpha$  y  $b_\alpha$  son resumidos en la Tabla 3.1.

TABLA 3.1 : COEFICIENTES QUE APARECEN EN LA ECUACION (3.31) PARA VARIOS METODOS DE CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION, BASADOS EN LA FORMA DEL PICO LTE, [ Chen y kirsh, 1981].

	Primer orden			Segundo orden		
	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$\tau$	$\delta$	$\omega$
$C_\alpha$	1.51	0.976	2.52	1.81	1.71	3.54
$b_\alpha$	1.58 +a/2	a/2	1+a/2	2+a/2	a/2	1+a/2

$a$  en la tabla, es la potencia de la temperatura de el factor de frecuencia.

Pasando a otro aspecto relacionado con la simetría de la curva LTE, Halperin y Braner, 1960, sugirieron el uso del "factor de simetría"  $\mu_g = \delta/\omega$ ; el cual toma los siguientes valores:  $\mu_g = 0.42$ , para picos con cinética de orden uno, y  $\mu_g = 0.52$ , para procesos con cinética de orden dos.

Finalmente, Chen *et al*, 1981; presenta el caso de cinética de orden general en el cual  $I = -dn/dt \propto n^b$ , la solución que da correlaciona el factor de simetría de Halperin y los tres parámetros básicos de la curva LTE, ( $E, s$  y  $b$ ); sus resultados los calcula numéricamente de la solución de 3.18, y los interesados pueden ver la referencia citada.

Por otro lado ellos encuentran las expresiones de  $C_\alpha$  y  $b_\alpha$ , para el caso de cinética de orden general, dando las siguientes expresiones:

$$C_\tau = 1.51 + 3(\mu_g - 0.42)$$

$$b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42) + \alpha/2$$

$$C_\theta = 0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42)$$

(3.32)

$$b_\theta = \alpha/2$$

$$C_\omega = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)$$

$$b_\omega = 1 + \alpha/2$$

Existen otras investigaciones que toman correcciones menores en el cálculo de los parámetros de la curva de brillo LTE, [Chen y Kirsh, 1981], sin embargo las fundamentales ya han sido abordadas, por lo que pasaremos al método que usa varias tasas de calentamiento.

### 3.2.3.5 Métodos de varias tasas de calentamiento.

Inicialmente este método parte de considerar la ecuación 3.15 y la condición de máximo para procesos con cinética de orden uno:

$$\beta E / (KT_m^2) = s \exp(-E / KT_m)$$

la cual puede expresarse como:

$$\beta = (sK/E) \cdot T_m^2 \cdot \exp(-E / KT_m) \quad (3.33)$$

De aquí se observa que si usamos dos tasas de calentamiento lineales diferentes, [Boot, 1954; Bohun, 1954],  $\beta_1, \beta_2$ , se presentara el máximo de intensidad respectivamente a las tem-

peraturas :  $T_1$  y  $T_2$ , planteado dos ecuaciones de la forma (3.32) y resolviendo para  $E$ , tenemos :

$$E = [kT_{m1}T_{m2}/(T_{m1} - T_{m2})] \cdot \ln[(\beta_1/\beta_2)(T_{m2}/T_{m1})^2] \quad (3.34)$$

No obstante existen varias modalidades de esta técnica entre las cuales están la Técnica de Hoogenstraaten ,1958 ; Adecuado para cinética de primer orden, en esta sugiere el uso de varias tasas de calentamiento lineal, una vez realizado esto se gráfica  $\ln(T_m^2/\beta)$  vs.  $(1/T_m)$ , el cual produce una línea recta de cuya pendiente ,  $EK$ , se determina  $E$ . Extrapolando  $(1/T_m)=0$  se obtiene el valor del intercepto  $\ln(sK/E)$  del cual se puede obtener  $s$  , una vez determinado el valor  $E$ .

Técnica de Chen y Winer 1970 : partiendo de la ecuación (3.33) , ellos demuestran que esta es correcta para cualquier pico de orden uno medido bajo *cualquier* función de calentamiento momotonicamente creciente, por lo tanto la solución de (3.15), para el caso de una rapidez general de calentamiento es :

$$I = n_0 \exp(-E/KT) \cdot \exp \left[ -s \int_{T_0}^T (1/(dT'/dt)) \cdot \exp(-E/KT') dT' \right] \quad (3.35)$$

dada la rapidez de calentamiento es creciente,  $(dT'/dt)$  es distinto de cero, derivando (3.35) e igualando a cero , tenemos :

$$\beta_m E / (KT_m^2) = s \exp(-E/Kt_m) \quad (3.36)$$

$$\beta_m = (dT/dt)_{T_m}$$

La cual es la generalización de (3.33) para una función de calentamiento la cual necesariamente no es lineal; nuevamente empleando dos diferentes tasas de calentamiento,  $\beta_{m1}$  y  $\beta_{m2}$ , y empleando (3.34) para evaluar  $E$ . O usando varias tasa de calentamiento uno puede graficar  $\ln(\beta_m/T_m^2)$  vs.  $(1/T_m)$  y de aquí fácilmente evaluar  $E$  y  $s$ .

Técnica de Sweet y Urquhart 1980,1981 : Partiendo de la ecuación (3.14) , se puede demostrar que esta se expresa como, [McKeever, 1985] :

$$I(t) = s \exp(-E/KT) n^2 / (n + R(N - n)) \quad (3.37)$$

con las condiciones :  $n_c \ll n$  es decir  $n_h = n$  , y  $R = A/A_r$ , donde el significado de cada termino se puede ver en la sección 3.2.2.

Aun más partiendo de que existen  $m$  trampas desconectadas térmicamente , tenemos , [ Kelly y Bräunlich ,1970], la eq. (3.37) se expresa como :

$$I(t) = s \exp(-E/KT) n(m+n) / ((1-R)n + m + RN) \quad (3.38)$$

Considerando que la dependencia con la temperatura de  $R$  y  $s$ , es pequeña , la eq.3.38 se re-escribe como :

$$I(T) = (f(n)s/\beta) \cdot \exp(-E/KT) \quad (3.39)$$

Donde:  $f(n)$ , es una función de  $n$ , la cual esta dada por el área bajo la curva LTE, tal que :  $n = (1/\beta) \cdot \int_T^{\infty} I(T)dT$ . Variando la razón de calentamiento y seleccionando aquellas temperaturas a las cuales los valores de  $n$  y por lo tanto de  $f(n)$ , son iguales, se determina la expresión :

Se recomienda, tiene alto poder de resolución, es relativamente simple e independiente del orden de la cinética.

$$I = \text{constante} \exp(-E/kT_x) \quad (3.40)$$

Donde :  $T_x$  es la temperatura a la cual las áreas de  $T_x$  a  $\infty$  son iguales para cada valor de  $\beta$ , y  $x$  representa la fracción del área total. Entonces, cambiando  $\beta$ , se varia  $T_x$ , y se puede graficar el  $\ln(I(T_x))$  vs  $(1/T_x)$ , para determinar  $E$ .

### 3.2.3.6 Métodos de decaimiento isotérmico.

Como se mencionó en la sección 3.2.3.1, el método de decaimiento isotérmico es un método que se basa en el decaimiento fosforescente. Experimentalmente consiste en alentar rápidamente la muestra, después de su irradiación, a una temperatura específica y medir su decaimiento fosforescente manteniendo la muestra isotérmicamente a esta temperatura, [Azorín 1990]; de acuerdo con la expresión de decaimiento fosforescente de primer orden, eq.(3.8), tenemos :

$$I = I_0 \exp(-s \exp[-E/kT] \cdot t) \quad (3.41)$$

$$\ln(I) = \ln(I_0) + [-s \cdot \exp(-E/KT) \cdot t] \quad (3.41')$$

Donde :  $T$  es la temperatura *constante* a la cual la muestra es mantenida. Para comprobar que el proceso es un decaimiento fosforescente de primer orden, se gráfica  $\ln(I)$  vs.  $t$ , si se obtiene una línea recta el proceso es de este tipo. Posteriormente la medida se repite a una temperatura ligeramente diferente y una serie de pendientes es determinada como función de la temperatura, [Chen y kirsh, 1981].

Las pendientes las cuales son :  $s \exp(-E/KT)$  son gráficas en coordenadas semi-logarítmicas como función de  $1/T$ , y de esta línea recta con pendiente :  $-E/k$ , se extrae el valor de  $E$ .

Sin embargo , procesos fosforescentes con cinética de orden una son más bien escasos, siendo más relevante lo casos con cinética de orden general,  $b$ , cuyo decaimiento fosforescente se expresa como , [Azorin ,1990]:

$$(I_0/I)^{(1-1/b)} = I_0 \cdot n_0 \cdot t \cdot (b-1) + 1 \quad (3.42)$$

El cual corresponde para los procesos LTE con la eq. 3.18 .

Graficando :  $(I_0/I)^{-(1-1/b)}$  vs.  $t$  , probandose varios valores de  $b$ , de tal forma que el valor adecuado es el produzca una linea recta, [ May y partridge , 1964].

Reordenando (3.41) se obtiene la expresión :

$$(I_0/I)^{(1-1/b)} = n_0^{b-1} \cdot t \cdot (b-1) \cdot \exp(-E/KT) + 1 \quad (3.43)$$

reemplazando :  $s' \cdot n_0^{b-1}$  por  $s$ , se obtiene :

$$(I_0/I)^{(1-1/b)} = s \cdot t \cdot (b-1) \cdot \exp(-E/KT) + 1 \quad (3.43')$$

Gráficoando :  $(I_0/I)^{-(1-1/b)}$  vs.  $t$  , la pendiente de la linea recta es evaluada, la cual es :

$$m = (b-1) \cdot s \cdot \exp(-E/KT) \quad (3.44)$$

Si  $m_1$  y  $m_2$ , son las pendientes de gráficos obtenidos a dos temperaturas diferentes  $T_1$  y  $T_2$ , empleando la eq. 3.44, se puede determinar  $s$  y  $E$ .

Un aspecto importante en los métodos discutidos, es que solo son aplicables a espectros LTE que consisten de un solo pico, por eso es importante conocer algunas de las técnicas empleadas para lograr la separación de los picos en espectros complejos, cuestión que abordaremos a continuación.

### 3.2.3.7 Métodos de Separación de picos.

-Borrado del pico : Es rápido y simple, sin embargo no es fácil garantizar que los picos satélite hayan sido removidos completamente además con cinéticas de orden distinto al primero cambiaran la posición de los picos, [ Nicholas y Woods, 1964].

- Borrado a alta temperatura : Para cinética de orden uno exclusivamente. Es necesario limpiar la porción descendiente del ultimo pico en la curva de Brillo. Siendo relativamente tedioso , [ Taylor y Lilley 1978].

-  $E - T_{stop}$  : Usa el método de calentamiento inicial para calcular  $E$ , por lo cual necesita valores de  $E$  bien separados además de incrementar  $E$  con  $T$ . Es independiente del orden de la cinética, [ Nahum y Halperin 1963].

-  $T_m - T_{stop}$  : Es independiente del orden e la cinética, tiene buena resolución ( $\sim 5^\circ C$ , una  $T_m$  no es obtenida, sin embargo muchos experimentos son necesarios; puede combinarse con la técnica anterior. Además puede detectar distribuciones de trampas, [ Mckeever 1980 a, c].

- Técnica de fraccionamiento de la Curva de Brillo : Es recomendable pero requiere de un extenso esfuerzo experimental, se obtiene la distribución completa de los niveles de las trampas, [ Gobrecht y Hofmann 1960].

A continuación se presentaran algunos modelos teóricos importantes para comprender la mecánica de el llenado de las trampas en algunos materiales LTE y la estrecha relación que estos modelos guardan con los de el vaciado de las trampas.

### 3.2.4 DEPENDENCIA DE LA LTE RESPECTO A LA DOSIS DE LA RADIACION IMPARTIDA.

Experimentalmente se ha observado que en general, la LTE tiene gran dependencia con respecto a la dosis absorbida y con la rapidez de dosis absorbida.

Precisando aun más el comportamiento de los materiales LTE de acuerdo a su dependencia con la dosis impartida, puede presentar las siguientes regiones : *Lineal*, ( en esta la respuesta LTE del material es proporcional a la de dosis absorbida  $D_1$ , con una pendiente  $m_1$  ) ; *supralineal*, ( a partir de  $D_1$  la respuesta se incrementa de tal forma que su pendiente  $m_2 > m_1$  ) ; *sublineal*, ( en esta la respuesta LTE presenta una pendiente menor a  $m_2$  hasta una dosis absorbida  $D_2$  ) ; y de  *saturación* ( aquí el material LTE presenta una respuesta constante, a partir de la dosis  $D_2$  ), ver figura 3.8 . Para explicar este comportamiento de algunos materiales LTE , Suntharalingam y Cameron propusieron el Modelo de Competición de trampas, [ McKeever, 1985], el cual abordaremos al final de esta sección.

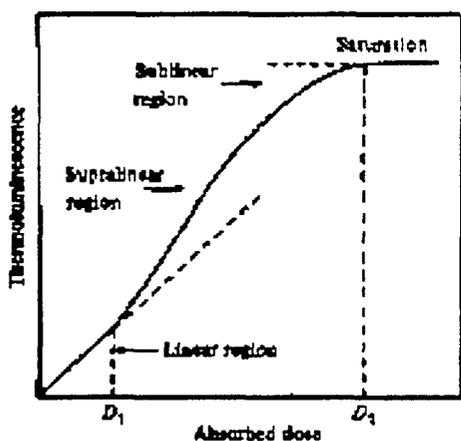


Figura 3.8.- Curva de respuesta típica para materiales con LTE vs dosis absorbida, que muestra región lineal, supralineal, sublineal y de saturación. Dosis absorbida  $D = \phi f$ , donde  $\phi$  es la eficiencia de la generación de par electron-hueco (  $\text{cm}^{-3} \text{rad}^{-1}$  ), [ McKeever 1985].

Vale la pena destacar que el formalismo matemático de el proceso de creación y llenado de las trampas es en esencia el mismo que el proceso de depoblamiento de las mismas, ver sección 2.2.2.5 y 3.2.2, *sin embargo los procesos de llenado de trampas no han sido tan extensamente estudiados como los depoblamiento*. No obstante la literatura de los 80 y los 90, [Maxia V, 1978, 1980; Chen R, Mckeever S.W.S, Durrani S.A , 1981; Chen R. *et al* ,1984, Mckeever S.W.S 1985 ], muestran un mayor interés en estas investigaciones las cuales han arrojado algunos resultados relevantes, en cuanto al estudio de los sistemas desde el punto de vista de la *Cinética física, (fenómenos fuera de equilibrio)*.

A continuación se presentará las ecuaciones para el llenado de trampas en el caso de un modelo simple para procesos LTE , es decir suponiendo la existencia de una sola trampa y un solo centro de recombinación y su solución con distintas suposiciones físicas y/o técnicas analíticas.

Las ecuaciones que describen la dinámica de los portadores de carga para el llenado de la trampa son ,[Chen R, Mckeever S.W.S, Durrani S.A , 1981 ] :

$$dn_c/dt = f - n_c A_r n_h - n_c(N - n) A \quad (3.45)$$

$$dn/dt = N_c(N - n) A \quad (3.46)$$

$$dn_v/dt = f n_v(N_h - n_h) A_h \quad (3.47)$$

$$dn_h/dt = n_v(N_h - n_h) A_h - n_c n_h A_r \quad (3.48)$$

$$n_c + n = n_v + n_h \quad (3.49)$$

donde :

N : Numero de trampas electrónicas disponibles, ( a la profundidad E abajo de la banda de conducción ).

n : Numero de trampas de electrones ocupadas.

$n_v$  : Concentración de huecos en la banda de valencia.

$n_c$  : Numero de electrones libres en la banda de conducción.

$n_h$  : concentración de huecos en los centros de recombinación.

$N_h$  : concentración de huecos o centros de recombinación disponibles.

A : coeficiente de probabilidad para los electrones en la banda de conducción de llegar a ser atrapados .

$A_h$  : Coeficiente de probabilidad para los huecos en la banda de valencia de llegar a ser atrapados en el centro de recombinación.

$A_r$  : Coeficiente de probabilidad para recombinación de electrones en la banda de conducción con los huecos en los centros de recombinación.

f : rapidez de generación de pares electron-hueco, ( volumen por unidad de tiempo ).

Para este conjunto de ecuaciones la literatura reporta básicamente tres métodos de solución , los cuales son fundamentalmente variantes de técnicas usadas en el estudio de procesos dinámicos en sistemas fuera de equilibrio.

i).- *Producción de mínima entropía* : [ Maxia 1977, 1979, 1980 ] , partiendo de la suposición de la rapidez de producción de mínima entropía , el cual es un concepto de la termodinámica de los procesos fuera de equilibrio, se llega a la siguiente solución:

$$dn_c/dt = dn_v/dt = f/2 \quad (3.50)$$

$$dn/dt = dn_h/dt \quad (3.51)$$

sustituyendo en las ecuaciones (3.44-3.47), se obtiene :

$$n_c = f/2(A(N - n) + A_r n) \quad (3.52)$$

sustituyendo en (3.20) e integrando obtenemos :

$$(1 - A_r/A)n - (A_r N/A) \ln(1 - n/N) = ft/2 \quad (3.53)$$

Considerando el caso particular que :  $A = A_r$ , de (3.25) tenemos:

$$n = N[1 - \text{EXP}(-ft/2N)] \quad (3.54)$$

Aquí observamos que se presenta una dependencia de la carga total atrapada, ( $n$ ), con respecto a la generación total de defectos,  $R = ft$ , donde la dosis total impartida esta dada por ,  $D = \phi R$  y la rapidez de dosis esta dada por :  $r = \phi f$ , donde  $\phi$ , tiene el mismo significado que en la figura 3.6.

ii).- *Condiciones de cuasi-equilibrio*: Supone válida la condición de cuasi-equilibrio a través del periodo de irradiación de la muestra,  $dn_c/dt \ll dn/dt$ ,  $dn_v/dt \ll dn_h/dt$ , [Aramu *et al* 1975], la cual, básicamente arroja los mismos resultados que la técnica anterior ,[ McKeever 1985].

La principal ventaja de esta técnica en relación a la propuesta por Maxia, es que no permite la acumulación de carga en las bandas delocalizadas, por lo que parecen más probables las suposiciones y los resultados que produce.

iii).- *Solución numérica de las ecuaciones diferenciales acopladas* : Mediante la utilización de la método de Runge-Kutta de sexto orden,[ Kelly *et al*, 1971; McKeever *et al*, 1980; Chen *et al* 1981], se encuentra la solución exacta de este sistema de ecuaciones, un concepto importante en una de las soluciones es el suponer un *periodo de relajación* , $t^*$ , en el cual los portadores de carga libres se difunden en las trampas o en los centros de recombinación después del periodo de irradiación. Las soluciones numéricas a partir de las diferentes condiciones iniciales consideradas, ver figuras 3.9, 3.10 y 3.11 , muestran como esta metodologías reportan resultados mas precisos que las anteriores pudiendo explicar la dependencia de los portadores de carga atrapados respecto a la dosis y rapidez de dosis.

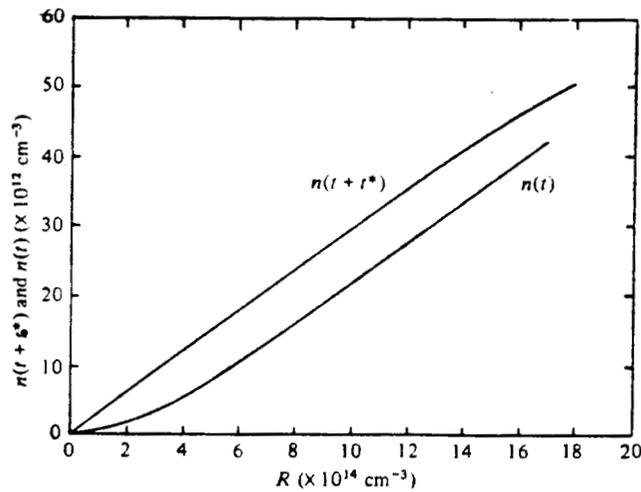


Figura 3.9.- Comportamiento de  $n(t+t^*)$  y de  $n(t)$  en función de la generación total  $R$  para el modelo simple de una trampa y un centro de recombinación. La importancia del tiempo adicional  $t^*$ , al final de la irradiación es mostrada por el hecho que  $n(t+t^*) > n(t)$ . Además,  $n(t)$  exhibe un comportamiento supralineal, mientras que  $n(t+t^*)$  no. Los parámetros elegidos en esta figura son :  $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ;  $N_h = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ;  $A = 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $A_r = 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $A_h = 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $f = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , [McKeever 1985; Chen *et al* 1981].

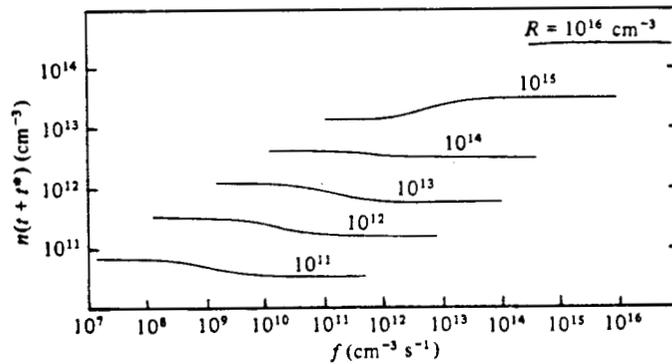


Figura 3.10 :- La dependencia de  $n(t+t^*)$  con  $f$ , (rapidez de producción de pares  $e-h$ ), para diferentes  $R$ . El rango de  $f$  sobre el cual  $n(t+t^*)$  no es constante se incrementa cuando  $R$  se incrementa. Cuando  $R$  se incrementa el comportamiento cambia de un  $n(t+t^*)$  decreciente a un  $n(t+t^*)$  creciente con el incremento de  $f$ .  $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ;  $N_h = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ;  $A = 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $A_r = 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $A_h = 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $f = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , [McKeever 1985; Chen *et al* 1981].

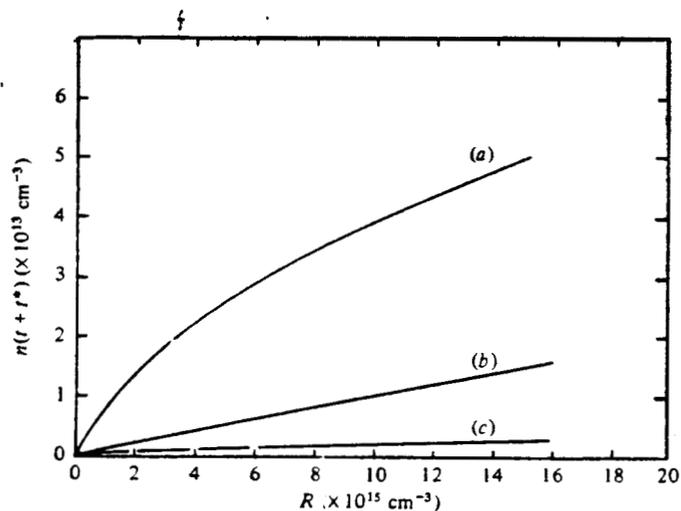


Figura 3.11 .- Comportamiento de  $n(t+t^*)$  para tres valores de  $f$ , (a)  $10^{13} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ; (b)  $10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ; (c)  $10^{17} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Para los parámetros elegidos, la eficiencia de el llenado de las trampas disminuye cuando la rapidez de generación se incrementa, los parámetros usados en la simulación numérica son :  $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ;  $N_h = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ;  $A = 10^{-17} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ;  $A_r = 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ;  $A_b = 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ , [ Mckeever 1985; Chen *et al* 1981].

Hemos visto algunos modelos para explicar la dependencia del llenado de trampas con respecto a la dosis absorbida y a la rapidez de dosis en el caso del modelo más simple, sin embargo existen otros modelos más complicados como son, [ Furetta *et al* 1989] :

i).- *Modelo de las dos trampas*: Este considera dos trampas de electrones conectadas térmicamente.

ii).- *Modelo del par asociado* : Parte de la posibilidad de que cada trampa y centro de recombinación formen pares asociados, es decir : la estimulación térmica lleva al electrón, ( desde una trampa ), a un nivel excitado de un centro de recombinación específico desde el cual el electrón puede ser reatrapado o emitir luminiscencia y caer al estado base del centro de recombinación.

iii).- *Modelo dipolar* : Este modelo fue postulado por Grant y Cameron, 1966; para explicar algunas de los picos de el LiF:Mg,Ti, ( TLD-100, el cual contiene del orden de 100-200 ppm de Mg y 10-20 ppm de Ti ). Como es sabido este material presenta seis picos cuando es irradiado a temperatura ambiente y calentado a  $300^\circ \text{C}$ . El dipolo constituido por una impureza-vacante constituye una trampa de electrones. Esto es el ion Magnesio, (2+), es atraído por una vacante cationica, ( ion Litio ), por lo tanto un ion de  $\text{Mg}^{+2}$  forma un dipolo con una vacante del ion de Li formando un dipolo el cual es responsable de los picos 2 y 3 del LiF. Pudiendo formar estos dipolos agregados de orden superior, concretamente los trimeros se asocian a los picos 4 y 5. Por otro lado los picos 1 y 6 se explican a defectos intrínsecos del cristal sin relación con los dipolos.

iv).- *Modelo de interacción de la trayectoria* : Claffy *et al* 1968, introdujo este modelo para explicar la supralinealidad y la sensibilización observada en el TLD-100, la característica básica de este modelo es que los pares de electrón-hueco son producidos por la radiación ionizante a lo largo de las trayectorias de los electrones secundarios, tales como electrones Compton y fotoelectrones y son atrapados cerca de sus trayectorias. Algunos de estos centros así producidos son centros luminiscentes. Cuando el material irradiado es calentado, una tipo de portadores de carga son liberados los cuales migran a los portadores de carga atrapados e signo contrario. Estos portadores se recombinan y en algunos casos, cuando el centro es luminiscente, aparece la LTE.

v).- *Modelo de los centros Z* : Postulado por Nink y Kaos, 1976; este modelo que el dopado del LiF por el Mg y el Ti, produce diferentes efectos en la estructura de su red, principalmente : los iones Mg generan trampas de electrones y los iones Ti trampas de huecos. Este modelo muestra una relajación definida entre los picos LTE y los centros Z, ( los centros Z son Centros F localmente perturbados por los iones  $Mg^{+2}$ ); los picos 2 y 33 son relacionados a la presencia de centros  $Z_1$  caracterizados por energías de activación bajas; los picos 4 y 5 son relacionados con la presencia de centros  $Z_2$  y finalmente el pico 6 se relaciona a los centros  $Z_3$ .

vi).- *Modelos de multiestados*: Estos modelos toman su nombre de el requisito que las trampas necesitan pasar por una reacción de dos o más estados antes de que estas puedan participar activamente en la LTE, ( por ejemplo : Halperin y Chen, 1966; Larsson y Katz, 1980).

vii).- *Modelo de competición de trampas* :Este modelo presenta un mecanismo mediante el cual la radiación induce un incremento en la sensibilidad del LiF, postulando un incremento en la probabilidad de la emisión LTE durante la lectura. Esto mediante la evidencia experimental de que el complejo Mg-OH en el LiF disminuye la sensibilidad y supralinealidad de este material. Por lo tanto estos complejos son evaluados partiendo de la hipótesis de que actúan como trampas competidoras, [ Furetta *et al* 1989] .

Es necesario aclarar que falta abordar los modelos que explican el comportamiento de algunos materiales LTE con : la estimulación óptica, la fototransferencia, el borrado anómalo y los efectos de tunelamiento.

No obstante hasta aquí se han presentado algunos modelos fenomenológicos y/o teóricos importantes para poder tener una idea concreta del comportamiento de estos sistemas en lo sucesivo abordaremos algunas otras técnicas de los PTE que son complementarias a la LTE, y lo más importante es que muchos aspectos de la teoría de fenómenos fuera de equilibrio también se cumplen en estos, por lo cual existe una retroalimentación en los modelos y hechos experimentales entre todos estos procesos PTE, [ Chen R y Kirsh Y. *et al* 1981].

### **3.3 CONDUCTIVIDAD TERMICAMENTE ESTIMULADA (CTE).**

En algunos sistemas LTE en los cuales de acuerdo con el modelo de una trampa y un centro de recombinación, los portadores de carga sufren transiciones a través de las bandas delocalizadas ( banda de conducción o de valencia ), es posible observar simultáneamente curvas de brillo LTE

con curvas de corriente térmicamente estimulada (CTE); estas corrientes consisten en cambios de conductividad de la muestra al ser estimuladas térmicamente, ( lo cual se manifiesta por la presencia de una corriente como función de la temperatura ), después de haber sido irradiada, figura 3.12 :

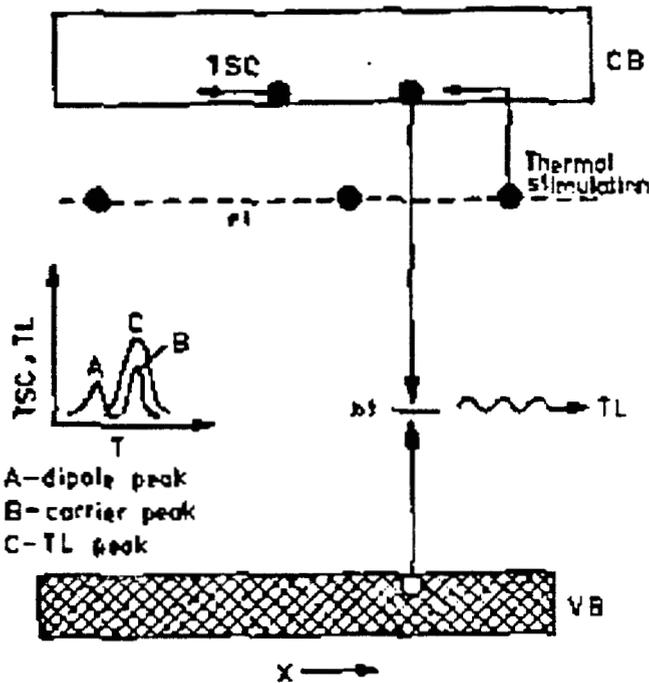


Figura 3.12 .- Mecanismo de CTE y LTE producido por la estimulación térmica de los electrones atrapados, [ Furetta C *et al* 1989]. Círculos llenos : electrones, Círculos vacíos : huecos ; ht : trampas de huecos, ( centro de recombinación : RC ); et, trampa de electrones; X , campo eléctrico, ( corriente directa ).

Es importante distinguir que los termogramas CTE tiene dos componentes , la primera debido a el des-atrapamiento de los portadores de carga a través de las bandas delocalizadas, ( estando correlacionada con la LTE), y la segunda corresponde a la *orientación dipolar*, la cual aparece aun sin irradiar la muestra ,( siempre y cuando el sistema contenga impurezas que formen complejos dipolares, tales como halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes).

La forma de obtener un termograma CTE es la siguiente : primero se somete la muestra a irradiación, posteriormente se coloca esta entre dos electrodos garantizando que haya buen contacto eléctrico , logrado esto se aplica un campo eléctrico constante, posteriormente se incrementa de manera controlada la temperatura; registrandose los cambios de conductividad de la muestra como función de la temperatura o el tiempo. Cabe señalar que estos experimentos son delicados y difíciles de ejecutar , puesto que existe la posibilidad de interferencia de señales espurias debido a los contactos eléctricos y a la superficie de la muestra, [ Chen y Kirsh 1981 ].

El tratamiento analítico de la CTE parte de la ley de Ohm, la cual se expresa como :

$$I = n_c e v = n_c e k X \quad (3.55)$$

donde :

$n_c$  : concentración de electrones en la banda de conducción.

$e$  : carga del electrón.

$k$  : movilidad de los portadores.

$I$  : corriente

$X$  : intensidad de campo eléctrico aplicado.

De la fórmula (3.29) se obtiene la expresión para la conductividad,  $\sigma$ :

$$\sigma = I / X = n_c e k \quad (3.56)$$

las ecuaciones diferenciales que evalúan el cambio de los portadores de carga son :

$$-dn_c/dt = dn_t/dt + n_c/\tau \quad (3.57)$$

$$-dn_t/dt = n_t s \text{EXP}(-E_t/k_b T) - n_c(N_t - n_t)v\Sigma_t \quad (3.58)$$

donde :

$n_t$  : concentración de electrones atrapados.

$s$  : factor de frecuencia.

$E_t$  : profundidad de la trampa.

$K$  : constante de Boltzmann.

$N_t$  : concentración total de trampas electrónicas.

$\Sigma_t$  : sección transversal de captura.

$\tau$  : vida media para la recombinación del portador, ( es decir el tiempo necesario para que la población de los portadores disminuya en  $1/e$  ).

En el caso de reatrapamiento nulo estas ecuaciones se simplifican a :

$$dn_t/dt = -n_t s \text{EXP}(-E_t/K_b T) \quad (3.59)$$

considerando :  $T = T_0$ ,  $dT/dt = \beta e$  e integrando (3.34) tenemos :

$$n_t = n_{t0} \text{EXP}-(s/\beta) \int_{T_0}^T \text{EXP}(-E_t/k_b T')dT' \quad (3.60)$$

sustituyendo en (3.34) se obtiene:

$$dn_i/dt = -sn_{i0} \text{EXP} \left[ (-E_i/k_b T) - (s/\beta) \int_{T_0}^T \text{EXP}(-E_i/k_b T') dT' \right] \quad (3.61)$$

donde las condiciones iniciales a  $t = 0$ , son :

$$T(0) = T_0, n_i(0) = n_{i0} \quad (3.62)$$

Pero cabe realizar la siguiente pregunta abierta : ¿ Cuando las condiciones de reatrapamiento nulo son válidas?, Es decir, ¿ Qué sistemas físicos cumplen con esta condición ?.

Por otro lado necesitamos si consideramos otro tipo de suposiciones que son comunes en LTE:

$$n_c \ll n_i \quad (3.63a)$$

$$dn_c/dt \ll dn_i/dt \quad (3.63b)$$

*estas ultimas condiciones son validas en muestras con alta resistividad y donde las temperaturas involucradas no son muy altas, [ Furetta et al 1989]. Sin embargo Kelly et al 1971, ha enfatizado que estas condiciones son validas solo para  $Nt > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  y que al inicio de la curva CTE la relación (3.38b) mas que una desigualdad es una igualdad, y a temperaturas mayores que las del pico la condición (3.38a) la desigualdad se invierte ; las condiciones que Kelly propone en lugar de las (3.38) son :*

$$N_c / (N_t + M) \leq C \quad (3.64)$$

M : densidad de las trampas desconectadas térmicamente, ( es decir . aquellas trampas que no participan en el proceso térmicamente estimulado dado el rango de temperaturas empleado).

C : constante que depende de la precisión final requerida., ( por ejemplo si se desea una precisión del 1% en el valor del pico,  $C = 10^4$  ).

$N_t$ : densidad de estados en la banda de conducción.

Sustituyendo las condiciones (3.38) en (3.31) obtenemos :

$$n_c = -\tau(dn/dt) \quad (3.64a)$$

a su vez sustituyendo (3.35) en la ecuación anterior , se obtiene :

$$n_c = s\tau n_{i0} \text{EXP}-(E_i/K_B T) - (s/\beta) \int_T^T \text{EXP}(-E_i/k_B T') dT' \quad (3.65)$$

de la relación (3.30 ) obtenemos :

$$\sigma_c(T) = sk\tau en_{i0} \text{EXP}-(E_i/K_B T) - (s/\beta) \int_T^T \text{EXP}(-E_i/k_B T') dT' \quad (3.66)$$

Ya que:

$$I(T) = \sigma(T)X$$

Por otro lado , cuando se realizan medidas simultaneas de LTE y CTE , se observa que usualmente los picos LTE preceden a los picos CTE, [ Furetta *et al* 1989 ], una explicación cualitativa de la correlación entre estos dos fenómenos es la siguiente :

$I(T) \propto dn_i/dt$  , para el caso de la LTE , ahora de acuerdo con (3.39a) y (3.29) tenemos :

$$\sigma(T) = ek n_c = -ek\tau dn_i/dn \propto ek\tau I(T) \quad (3.67)$$

De esta expresión observamos que si:  $k$  y  $\tau$  fueran independientes de la temperatura el pico LTE  $I(T)$  coincidiría con el pico CTE  $\sigma(T)$ , como esto no sucede, entonces se concluye que dichos parámetros dependen de la temperatura, [Furetta, 1989].

Cabe mencionar que la técnica CTE nos permite estudiar la polaridad de los portadores de carga.

Finalmente es conveniente saber que existe dependencia de la energía de activación del pico CTE con respecto a la intensidad del campo eléctrico aplicado , tal efecto es conocido como *Efecto Poole-Frenkel*.

### 3.3.1 DEPOLARIZACION TERMICAMENTE ESTIMULADA (DTE).

Este fenómeno de corrientes de depolarización térmicamente estimuladas también es conocido con el nombre de *Termocorrientes iónicas* , (ITC ), y se debe a la relajación de los dipolos eléctricos,( los cuales previamente han sido formados cuando un campo eléctrico es aplicado a una muestra que es mantenida a una temperatura elevada ). Estos dipolos se relajan al someter a la muestra de interés a una tasa de calentamiento uniforme.

Una característica de este fenómeno es que las trampas que dan lugar a la DTE se pueden llenar mediante excitación de tipo eléctrico a diferencia de la LTE o CTE donde es necesaria la excitación mediante fotones o partículas ionizantes, [ Furetta *et al* 1989 ], en la Figura 3.11 se muestra un arreglo experimental típico empleado en la medición de corrientes termoiónicas.

La DTE es una técnica con vastas aplicaciones en el estudio de los fenómenos de relajación dipolar, en los mecanismos de transferencia de carga y en los procesos de llenado de los estados o trampas de portadores de carga.

Por otro lado sus aplicaciones tecnológicas van desde: el funcionamiento de: de transductores para micrófonos, audifonos, etc, y en otros campos: como en el de las radiaciones ionizantes como dosímetros o en la protección del medio ambiente como filtros de partículas.

Los dispositivos materiales en los cuales los dipolos han sido orientados mediante la aplicación de un campo eléctrico se les conoce con el nombre de *electret*, usualmente estos son de materiales plásticos, vgr. Polímeros o cerámicas como el BeO. Y una característica común es que presentan muy buenas propiedades de aislamiento eléctrico.

Como se ha mencionado para lograr la formación inicial de dipolos eléctricos la muestra es calentada a una temperatura alta, ( por arriba de la temperatura ambiente ), en presencia de un campo eléctrico externo, ( denominado *campo de polarización* que es del orden de varios  $\text{Kv cm}^{-1}$  ), una vez producidos y alineados los dipolos de esta forma y sin desconectar el campo de polarización la muestra es enfriada a temperatura ambiente e inmediatamente se desactiva el campo de polarización, con lo que los dipolos adquieren un carácter permanente a la temperatura ambiente; la DTE se observa si esta muestra es sometida a calentamiento de manera controlada obteniendo un termograma típico de los procesos PTE.

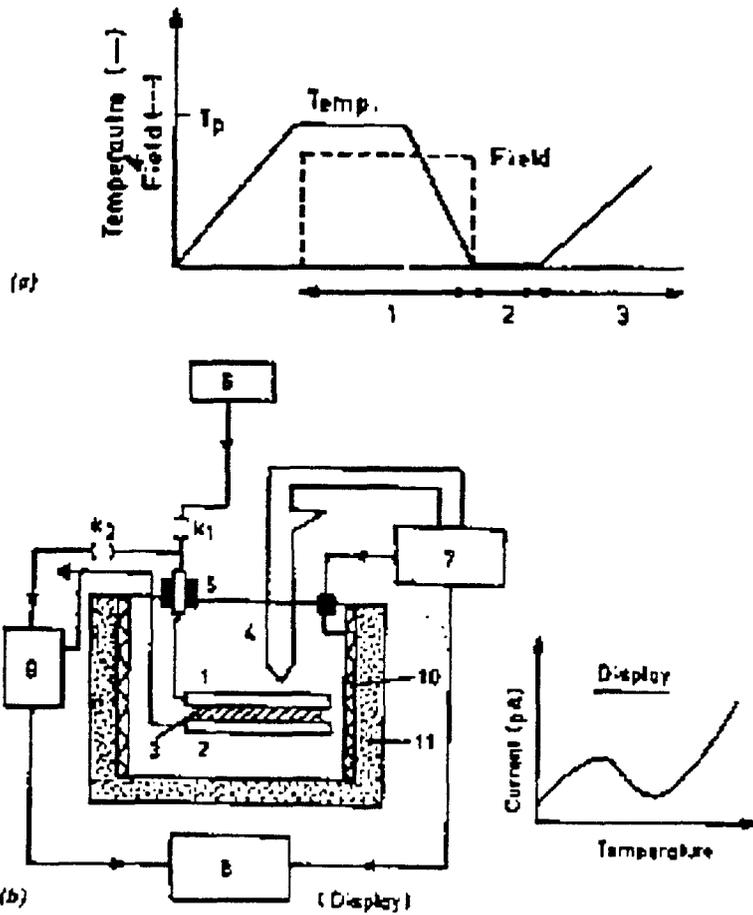


Figura 3.133 (a) Diagrama de flujo de la técnica DTE. 1, tiempo de formación. 2, tiempo de almacenamiento, ( opcional ). 3, Corriente DTE.  $T_p$ , temperatura de polarización. (b) Arreglo experimental ( esquemático ). 1,2, electrodos. 3, espécimen en forma de una lámina delgada o de pastilla. 4, Termopar. 5 ,Conector de amfenol. 6, fuente de polarización, (  $K_1$  cerrada,  $K_2$  abierto ). 7, controlador de temperatura. 8, graficador X-Y. 9, electrómetro. 10, bobina calefactora. 11, aislador de asbesto, [Furetta *et al* 1989 ].

La polarización  $P_0$  de la muestra será :

$$P_0 = N p \quad (3.68)$$

donde :

$p$  : momento dipolar eléctrico por unidad de volumen.  
 $N$  : Número de dipolos.

Durante la estimulación térmica el alineamiento de los dipolos se pierde lo cual es conocido como *depolarización* o relajación dipolar, la rapidez de esta relajación será :

$$-dP/dt = P(t)/\tau(T) = \alpha(T)P(t) \quad (3.69)$$

donde :

$\tau(T)$  : tiempo de relajación dipolar.

$\alpha(T)$  : frecuencia de relajación dipolar.

con eso la corriente DTE esta dada por la siguiente expresión :

$$I(T) = -dP/dT = \alpha(T)P(T) \quad (3.70)$$

Integrando la ecuación (3.44) y suponiendo que existe una rapidez de calentamiento  $\beta = dT/dt$ , en la termo-estimulación la dependencia de la temperatura con el tiempo es de la forma :  $T = T_i + \beta t$ , tenemos que la ecuación (3.45) se puede escribir como :

$$I(T) = P_0 \alpha(T) \text{EXP}[\beta^{-1} \int_{T_i}^T \alpha(T') dT'] \quad (3.71)$$

A temperatura ambiente no hay mucha reorientación dipolar por lo que el electret permanece cargado por un período considerable de tiempo, sin embargo conforme se incrementa la temperatura,  $\alpha(T)$  se incrementa de acuerdo con una función exponencial :

$$\alpha(T) = \alpha_0 \text{EXP}(-D/K_B T) \quad (3.72)$$

Donde :

$\alpha_0$  : Frecuencia natural de relajación dipolar.

D : Energía de activación requerida para desorientar un dipolo.

$K_B$  : Constante de Boltzmann.

Por otro lado la Polarización  $P(X)_0$  bajo la influencia de un campo eléctrico uniforme X, suponiendo que existen  $dN$  dipolos con momento dipolar  $p$  y orientaciones respecto a la campo X en el intervalo  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ , estará dada por :

$$P_0(X) = \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} p \cos(\theta) dN \quad (3.73)$$

Si  $dN$  se supone distribuida bajo la función de Boltzmann :  $dN = A \text{EXP}(-\epsilon/K_B T) = A \text{EXP}(Xp \cos(\theta)/K_B T)$ ,  $\epsilon$  es la energía potencial del dipolo orientado en el ángulo  $\theta$  en relación al campo eléctrico y  $d\Omega = 2\pi \text{Sen}(\theta) d\theta$  es el ángulo sólido subtendido entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ . Por lo tanto (3.49) se expresa como :

$$P_o(X)/N = \left[ \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} p \cos(\theta) dN \right] / \left[ \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} dN \right] = pL(Xp/K_B T) \quad (3.74)$$

Donde la función de Langevin esta dada por :

$$L(Xp/K_B T) = \text{Coth}(Xp/K_B T) - (K_B T/Xp) \quad (3.75)$$

Considerando que a temperatura ambiente y campos de polarización relativamente bajos se cumple que :  $(Xp/K_B T) \ll 1$ , entonces se puede aproximar la función de Langevin por los primeros términos de la expansión por lo que queda de la siguiente forma :  $L(Xp/K_B T) \approx (Xp/3K_B T)$ ; sustituyendo en (3.49) y a su vez esta en (3.36) tenemos :

$$I(T) = (N p^2 X) \alpha_o / (3K_B T) \{ \text{EXP}[-(D/K_B T)] - (\alpha_o/\beta) \int_{T_1}^T \text{EXP}(-D/K_B T') dT' \} \quad (3.76)$$

La cual es al expresión matemática para las corriente DTE.

Un aspecto fenomenológico importante es la correlación entre la LTE y la DTE , mientras que la relajación en los procesos LTE corresponden a des-atrapamiento de portadores de carga, en las corrientes DTE existen dos posibilidades de relajación , i) por relajación dipolar de defectos inducidos solamente por el campo eléctrico en muestras sin irradiar, ( muestras con impurezas que forman complejos dipolares), y ii) Por des-atrapamiento de portadores de carga en muestras irradiadas, [ Furetta *et al* 1989 ].

Esto ultimo ha sido aprovechado para la construcción de dosímetros electret basados en la perdida de carga superficial al incidir la radiación ionizante sobre esta , u otros basados en las llamadas corrientes de depolarizacion térmicamente activadas inducidas por radiación, ( RITAD ).

Bien pasemos a los procesos de emisión exo-electrónica térmicamente activados.

### 3.4 EMISION ELECTRONICA TERMICAMENTE ESTIMULADA (EETE).

La emisión electrónica térmicamente estimulada, ( EETE) es uno de un grupo más general de efectos denominados *Emisión Exo-electrónica* , los cuales consisten en la emisión de electrones lentos ( algunos KeV) desde la superficie de el material en consideración después de que este ha sido sometido a tratamiento mecánico o a radiación ionizante ( radiación Alfa, Beta , rayos X o radiación Gamma ), [ Chen y Kirsh , 1981].

La emisión Exo-electrónica es conocida como *Efecto Kramer*, y se ha observado que manteniendo la temperatura constante la emisión decae con el tiempo después de la excitación inicial, también se observa dependencia respecto al estado de la superficie y en este sentido estos fenómenos *son generados en la superficie del material* a diferencia de otras técnicas como la LTE, DTE o CTE donde sus propiedades son fenómenos de volumen más que de superficie.

Un ejemplo de equipo experimental para observar la EETE es mostrado en la figura 3.14, cabe señalar que el diseño de la instrumentación puede variar dependiendo si la emisión de electrones se quiere estudiar en ciertos rangos de temperatura o si lo la rapidez de emisión es alta o baja.

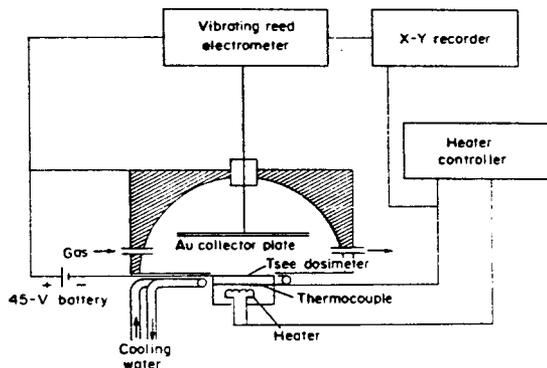


Figura 3.14 : Diagrama de una Cámara Ionización para la medición de EETE, [ Chen *et al* 1981 ].

La forma de inducir el fenómeno EETE es la siguiente : primero se excita la muestra con radiación ionizante o mediante tratamiento mecánicos, ( vgr. Pulido de la muestra ), mediante la cual algunos electrones son atrapados, luego la muestra es estimulada térmicamente con lo que los electrones son liberados de sus trampas, y posteriormente son liberados de la muestra, enseguida son acelerados por una diferencia de potencial, ( cabe señalar que el electrodo colector es colocado a cierta distancia de la muestra ). La corriente registrada en el electrodo colector es función de la temperatura y presenta el perfil típico de un termograma, donde inicialmente la corriente se incrementa con la temperatura y luego debido a que el número de electrones atrapados es limitado esta decae, dando como resultado el pico EETE.

Medidas experimentales de LTE y EETE pueden ser realizadas y en ciertos casos se puede establecer correlación, ( Figura 3.13 ), por ejemplo la LTE no puede ser acompañada por picos EETE cuando un electrón que es térmicamente estimulado no se dirige a la banda de conducción sino mas bien es excitado a un estado localizado dentro de la banda prohibida desde el cual el electrón tiene cierta probabilidad de recombinarse, ( transiciones que involucran bandas localizadas solamente ). Otra posibilidad es cuando los portadores de carga responsables de la LTE son huecos que pasan hacia la banda de valencia y evidentemente estos no pueden ser liberados de la muestra. Otro caso es en el que tengamos picos EETE sin ocurrencia de LTE si las transiciones involucradas son no radiativas.

Comparando la EETE con la CTE notamos que la primera es debida exclusivamente a electrones mientras en la segunda , se debe a electrones o a huecos. Una ventaja de la técnica EETE en relación a la CTE es que la primera no presenta problemas de contactos eléctricos.

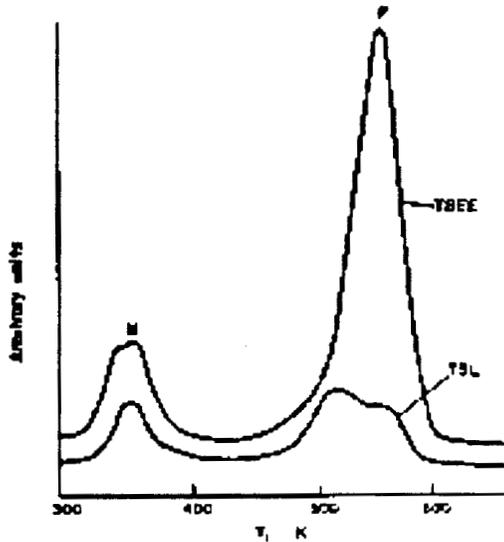


Figura 3.15 : Resultado de medidas simultáneas de LTE y EETE de NaCl irradiado con rayos X,[ Chen y Kirsh 1981].

El tratamiento matemático de la EETE es fundamentalmente el mismo que el de otros procesos PTE. En el caso particular de un sola trampa para los electrones , considerando que no existe reatrapamiento y suponiendo una tasa de calentamiento lineal de la muestra y finalmente suponiendo que la liberación de los electrones se realiza de acuerdo con una distribución de Maxwell, tenemos que la densidad de corriente del pico EETE esta dado por :

$$J(T) = n_c(T) [K_B T / (2m^*)]^{1/2} \text{EXP}(-\phi / K_B T) \quad (3.77)$$

donde :

$J(T)$  : Densidad de corriente desprendida por la muestra.

$m^*$  : masa efectiva de los electrones de conducción.

$n_c(T)$ : concentración de electrones instantánea en la banda de conducción que resultan de los portadores de carga térmicamente estimulados hacia esta banda.

$\phi$  Función de trabajo.

De (3.52) se determina que la curva EETE será :

$$J(T) \propto \exp[-(E + \phi)/K_B T] \exp\left[-(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/K_B T') dT'\right] \quad (3.78)$$

como se observa los parámetros de la misma son iguales a los e otros procesos PTE, salvo que en la energía de activación aparece la contribución debida a la función de trabajo,  $\phi$

Bien pasemos a presentar someramente otros procesos térmicamente estimulados.

### 3.5 OTROS PROCESOS TERMICAMENTE ESTIMULADOS.

Con objeto de introducir otros procesos PTE para los interesados se hará una brevísima descripción de estos, pudiendose remitir a la referencia :Chen y Kirsh , 1981, donde se hallará un estudio exhaustivo de estos.

Entre otros procesos térmicamente estimulados que tienen el mismo modelo matemático de la LTE, ( debe quedar claro, como se ha visto de los párrafos anteriores, que si bien el modelo matemático es el mismo la interpretación de los coeficientes y variables que intervienen en cada proceso tiene un significado particular); y en los cuales se pueden aplicar algunos métodos de análisis desarrollados para la LTE o viceversa ;son los siguientes :

-Termogravimetría ,(TG) : En este método la masa de la muestra es graficado como función de la temperatura, cuando esta es variada de manera controlada.

-Termogravimetría diferencial, (DTG) : en esta la primera derivada de la curva TG es estudiada como función del tiempo o la temperatura.

-Análisis térmico diferencial ,(DTA): Aquí la diferencia de la temperatura de la muestra , (  $T_s$  ) y la de un material de referencia ,(  $T_r$  ), es registrada como función del tiempo o de  $T_s$  o de  $T_r$  .

-Desvanecimiento térmico : Estos procesos consisten en detectar el desvanecimiento o borrado de los defectos inducidos por radiación cuando se aplica métodos calorimétricos o de absorción óptica sobre las muestras irradiadas, la señal registrada es la primera derivada de la densidad óptica con respecto a la temperatura o la rapidez a la cual la energía almacenada durante la irradiación es liberada con el calentamiento.

- Magnetización parcialmente termorremanente ,(PTRM): En este un momento magnético es inducido cuando la muestra es enfriada desde una temperatura "alta" hasta la temperatura ambiente en presencia de un campo magnético. Cuando la muestra es recalentada de manera controlada el decaimiento de la magnetización es medida como función de la temperatura. La primera derivada del momento magnético ,  $M(T)$ , o de la razón ,  $M(T)/M(300 K)$ , con respecto a la temperatura es denominada magnetización parcialmente termoremanente.

-Análisis del gas extraído, (EGA) :Esta técnica suele utilizarse simultáneamente con la DTA o TG y consiste en analizar los gases emitidos por la muestra durante el calentamiento, siendo analizada la cantidad de gas expulsado en la unidad de tiempo contra la temperatura.

- Des-adsorción térmica : Esta consiste en permitir que un gas conocido sea adsorbido por la superficie de la muestra a una " temperatura baja", después la temperatura de la muestra es incrementada de una manera controlada y el gas es des-adsorbido. La rapidez de des-adsorción como función de la presión del sistema de vacío y de la temperatura es analizada.

-Dilatometría : o Análisis térmico dimensional, consiste en la medición de el cambio de las dimensiones ( longitud o volumen ) de la muestra como función de la temperatura.

- des-tensionamiento térmicamente estimulado : la tensión mecánica producida por los esfuerzos internos causados por someter a la muestra a una "temperatura alta" es "congelada" mediante el enfriamiento rápido de la muestra a una baja temperatura, cuando la muestra es recalentada de una manera controlada los esfuerzos mecánicos son removidos y pueden estudiarse como función de la temperatura.

Una vez dado el contexto teórico y fenomenológico de los procesos LTE, pasaremos a considerar su manifestación particular en un sistema específico:  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$  el cual muestra propiedades LTE cuando es sometido a irradiación UV, ( y también cuando se irradia con partículas Beta, [ Nehate *et al*, 1982 ]), como se verá las muestras fueron crecidas, posteriormente sus curvas de brillo LTE fueron obtenidas como función de la intensidad de la radiación UV, se presentan los parámetros de las curvas de brillo LTE, también los espectros de absorción óptica, y fluorescentes, ( tanto de emisión como de excitación ).

## 4 TECNICAS EXPERIMENTALES.

129831

### 4.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Las muestras de  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$ , fueron preparadas y posteriormente crecidas mediante la técnica de Bridgman, de acuerdo con los siguientes pasos:

a) Preparación de las muestras:

1.- Se prepararon muestras en polvo del sistema  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$  en concentraciones molares nominales de la impureza de: 0.01 %, 0.05 %, 0.10 %, 0.25 %, 0.50 %

Las pesadas se realizaron en una balanza Analítica, marca: Sartorius, con una resolución de 0.0001 g; los reactivos utilizados fueron para el caso de la matriz:  $\text{NaCl}$ , marca: J. T. Baker S.A de C.V, Xalostoc, México; número de catálogo: 3624, Lote: 524902. Para la impureza se utilizó Cloruro de Talio, Marca: Alfa Products, Thikol Ventron Division, Danvers, MA 01923, USA; número de catálogo: 78 101, Lote: 060383, (el análisis de impurezas de la matriz es mostrado en el Anexo 9.1)

2.- Secado de las muestras en polvo: colocandolas en una capsula de cuarzo; posteriormente conectandolas a una línea de vacío del orden de  $10^{-3}$  Torr y simultáneamente se calentaron en un horno a  $100^\circ\text{C}$ , por un tiempo cuatro horas.

Este procedimiento se efectúa con objeto de reducir la influencia de los radicales  $\text{OH}^{\cdot}$  en la muestra y evitar al máximo las impurezas de este tipo.

b).- Crecimiento de las muestras:

1.- Una vez secadas las muestras se sellaron las capsulas y se fundieron en un horno a  $850^\circ\text{C}$  por un tiempo de 24 horas; inmediatamente después se inicia el crecimiento del cristal: disminuyendo la temperatura gradualmente a una razón de  $10^\circ\text{C}$  por cada 30 minutos, hasta llegar a  $200^\circ\text{C}$ .

2.- Posteriormente se clivaron las muestras, se seleccionaron las que mejor presentación tuvieran, se procedió a caracterizarlas por peso y tamaño.

### 4.2 ESPECTROS DE ABSORCION ÓPTICA.

Con objeto de obtener la mayor información del sistema  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$  y poder correlacionarla con sus propiedades LTE de acuerdo con lo señalado en el inciso 3.1, se obtuvieron los espectros de absorción óptica de las muestras seleccionadas antes de someterlas a irradiación.

Esta técnica de absorción óptica se fundamenta en la ley de Beer, la cual establece que el debilitamiento de un haz luminoso,  $I(X)$ , al atravesar un medio de espesor  $X$ ; tomando en cuenta la longitud de onda de el haz de referencia,  $I_0(\lambda)$ , obedece la siguiente relación, [Seitz F. 1940]:

$$I(X, \lambda) = I_0(\lambda) \text{EXP}(-\alpha(\lambda)X) \quad (4.2)$$

donde :

$\alpha(\lambda)$  : coeficiente de absorción óptica, ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$I_0(\lambda)$ : Intensidad inicial del haz como función de la longitud de onda, antes de atravesar el medio de espesor  $X$ .

El equipo usado para las lecturas del espectro de absorción fue un espectrometro UV-visible de doble haz para el , Marca : Perkin-Elmer, Modelo : Lambda 5, ( en el Anexo 9.2 se da una breve descripción del equipo).

De los espectros de absorción óptica se calculó el coeficiente de absorción óptica, ( $\alpha(\lambda)$ ), apartir de los picos característicos del espectro , de acuerdo a (4.1), tenemos :

$$\alpha(X, \lambda) = [\log_{10}(I_0/I)] / [\log_{10}(e) \cdot X] \quad (4.3)$$

donde :

$X$  : espesor de la muestra, ( $\text{cm}$ ).

$\log_{10}(I_0/I)$  : Densidad óptica.

Empleando los valores de  $\alpha$  se procedio a clasificar de las muestras crecidas a diferentes concentraciones molares, inmediatamente después de su crecimiento , tomándose este valor inicial como referencia, posteriormente se sometieron a seis tratamientos térmicos , ( a  $550^\circ\text{C}$ ), en tiempos acumulativos hasta lograr estabilizar el valor de  $\alpha$ .

Se empleo esta técnica para determinar la concentración de la impureza con como función del valor del coeficiente de absorción óptica, [ Wagner 1964 ]; de acuerdo con esta referencia se tiene la siguiente expresión :

$$C = 1.062 \cdot 10^{-6} \alpha_A^{\text{max}} \quad (4.4)$$

$$N = \rho \cdot N_a \cdot C / M = 1.603 \cdot 10^{22} \cdot C \quad (4.4')$$

Donde :

$C$  : concentración de la impureza Tl en fracción molar.

$\alpha_A^{\text{max}}$  : coeficiente de absorción óptica para el máximo de la banda de absorción A, (  $248.2 \text{ nm}$  a  $293^\circ\text{K}$ ), [ $\text{cm}^{-1}$ ].

$\rho$ : Densidad del NaCl, [ $\text{gr cm}^{-3}$ ].

$N_a$  : Número de Avogadro,  $6.023 \times 10^{23}$  átomos o moléculas por mol.

$M$  : peso molecular del NaCl en gramos por mol.

Los espectros , picos típicos y valores del coeficiente de absorción determinados serán mostrados en los siguientes dos capítulos.

### **4.3 ESPECTROS DE EMISION Y EXCITACION FLUORESCENTES.**

En el mismo espíritu del inciso 3.1, se procedio a tomar medidas de los espectros de emisión y excitación luminiscentes de las muestras crecidas, los cuales consisten básicamente en lo siguiente.

a.- *Espectro de Emisión* : tiene como objetivo determinar cuales son la bandas de emisión fluorescentes de una muestra, con tal fin se hace incidir luz de longitud de onda fija la cual se sabe excita al sistema, ( por ejemplo se toma la longitud de onda a la que ocurre un pico de absorción óptica), posteriormente mediante un sistema de detección con monocromador se detecta cual es el rango de la luz emitida por la muestra, si el mecanismo de relajación es radiativo se obtiene una señal de lo contrario no se observa luminiscencia.

b.- *Espectro de Excitación* : Una vez conocidas las bandas de emisión de la muestra se procede a determinar que longitudes de onda las excitan, además de la longitud de onda inicialmente utilizada en la obtención del espectro de emisión ; la forma de determinar estas longitudes de onda de excitación adicionales es fijando en el monocromador ,(del sistema de detección), la longitud de onda de emisión de la muestra que se desea analizar , e iniciar la excitación de la muestra en un intervalo de longitudes de onda de interés.

En nuestro caso particular el equipo que se usó fue un Fluorometro, Marca : Perkin Elmer, Modelo : PE LS-5, los diagramas ópticos de operación se pueden ver en el Anexo 9.3.

Los espectros típicos determinados para el sistema NaCl:Tl<sup>+1</sup>, se muestra en el capítulo siguiente.

### **4.4 TECNICA DE AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DEL AREA BAJO LA CURVA PARA EL CALCULO DE LOS PARAMETROS DE LAS CURVAS TLS.**

Se eligió la técnica de determinación de los parámetros de la curva LTE mediante el ajuste del área debajo de la curva debido a que no depende de el orden de la cinética del pico y por dar buenas estimaciones de los parámetros ,las cuales están en buena concordancia con los resultados de otras técnicas, [McKeever, 1985 ] . Además de ser la metodología recomendada y desarrollada por los autores de la referencia más actual y completa sobre procesos térmicamente estimulados, [ Chen y Kirsh 1981 ]. En particular una implementación en lenguaje BASIC del programa dado en el Anexo 9.5 de esta referencia fue usada en esta tesis, (implementación desarrollada y amablemente suministrada por el Dr. José M. Hernández A. Del IFUNAM ).

A diferencia del método del Calentamiento inicial que ajusta solo la parte inicial de la curva LTE a una función exponencial con solo un parámetro E a ser determinado , ( ver sección 3.2.3.2 ) ; la técnica de ajuste del área bajo la curva del pico PTE supone que la expresión matemática a ajustarse depende de varios parámetros,

Las aplicaciones iniciales de ésta técnica de ajuste fueron realizadas en datos termogravimétricos, posteriormente se uso en el análisis de curvas CTE, [ Cowell y Woods 1967 ], en esta se supuso que el pico CTE tiene cinética de orden uno, en este la curva experimental se ajusto a una expresión de la forma , ( tomando los dos primeros términos del desarrollo en serie asintótica de la integral exponencial, [ Chen y Kirsh 1981 ] ) :

$$\sigma = A \exp[-x - Bx^{-2} \cdot \exp(-x)] \quad (4.5)$$

Donde :

$\alpha$  conductividad de la muestra.

$$x = E / K T$$

y B es calculada en función de la temperatura del máximo del pico CTE, con este valor sustituyendo en la expresión (4.5) y asumiendo un valor para E se procede a calcular  $\sigma$  comparando gráficamente este valor con el valor experimental, si el ajuste no es satisfactorio se elige otro valor de E hasta lograr un buen ajuste.

Es claro que este criterio de ajuste es subjetivo , ante lo cual Mohan y Chen , 1970; al realizar la implementación de esta técnica para curvas de brillo LTE propusieron un método cuantitativo que remplazara a el criterio gráfico del mejor ajuste, además de considerar más términos del desarrollo en serie de la integral exponencial ; los estimadores del mejor ajuste son la suma de errores,  $S_1$ , y la suma cuadrática de los mismos,  $S_2$  :

$$S_1 = \sum_{i=1}^N [I(T_i) - I_i] / N \quad (4.6)$$

$$S_2 = \left[ \sum_{i=1}^N [I(T_i) - I_i] / N \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

Donde :

N : puntos experimentales tomados a lo largo e la curva medida.

$I_i$  : intensidades medidas.

$I(T)$  : Intensidades calculadas.

Originalmente se aplico esta técnica a procesos de cinética de primer orden y a procesos de cinética de orden dos ; posteriormente Shenker y Chen , 1971, desarrollaron un método similar para picos de cinética de orden general ,b , para este caso el procesos de minimización de  $S_1$  se aplica para varios valores de b , calculando para cada valor de b el mejor estimado de la energía de activación y del factor de frecuencia mediante la minimización de la suma  $S_2$ .

Aplicaciones de estos métodos se han realizado en diferentes PTE y en diversas muestras por ejemplo : Kirsh y Kristianpoller, 1977, analizan picos LTE de muestras puras y dopadas de  $SrF_2$ , irradiadas con luz UV ; Vanderschueren, 1972, analiza los picos DTE en electrets ; Kumagai y Kaneko, 1979, estudia el espectro de capacitancia térmicamente estimulado de niveles de Au en matrices de

silicio . Técnicas similares en principio también han sido desarrolladas, por ejemplo : Röck , 1978, investigó procesos termogravimétricos ; Maxia *et al* 1971, presenta una técnica bastante singular de ajuste del área bajo la curva LTE, ( para un modelo de una sola trampa y una serie de centros de recombinación ), la cual involucra la eficiencia de colección de la luz LTE, partiendo de parámetros experimentales realiza una regresión lineal para ajustar un parámetro desconocido necesario para evaluar los parámetros de la curva LTE, su técnica la aplican a muestras de ZnS y NaBr ; una variante de esta técnica para el caso de una serie de trampas y un solo centro de recombinación , se debe a Onnis y Rucci, 1973, ellos aplican su técnica a muestras de NaCl irradiadas con rayos X, y posteriormente se aplicó por Aramu *et al* a picos LTE en muestras de AgCl y AgBr y por Rucci *et al* a muestras de Tiurea.

El inconveniente principal de esta técnica es cuando se presenta espectros LTE complejos con dos o mas picos LTE , por lo que es necesario garantizar una buena descomposición de la señal resultante, lo anterior fue logrado mediante el Programa DRAWER el cual fue amablemente desarrollado y suministrado por el Fís. Joel Chavoya, del Depto. de Física del UAM-Iztapalapa. La hipótesis básica fue suponer que cada uno de los picos individuales de la señal total , son funciones de tipo Gaussiano. Aunque la descomposición de la curva de brillo LTE en picos inviduales de forma gaussiana es bastante cuestionable, esta aproximación arroja resultados interesantes que es necesario refinarlos.

## **5 CONSTRUCCIÓN DE EQUIPO LECTOR CON RESOLUCION ESPECTRAL PARA ESPECTROS LUMINISCENTES TERMICAMENTE ESTIMULADOS.**

### **5.1 GENERALIDADES.**

La literatura [ Chen *et al* 1981 ], reporta que las curvas de brillo LTE son de por si insuficientes para determinar unívocamente los parámetros : E, b y s. Aun más la curva de brillo es incapaz por si sola de arrojar información clara y precisa de los mecanismos de transporte de carga y energía .

Sin embargo, es posible extraer información adicional de las curvas de brillo LTE mediante las técnicas, ( ver sección 3.1 ), con objeto de profundizar un poco más en la comprensión de la dinámica de llenado y vaciado de las trampas y centros de recombinación; lo cual nos podría permitir elegir o postular el modelo más adecuado para el sistema LTE de interés particular, [ Chen y Kirsh 1981 ] .

### **5.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO.**

La literatura recomienda obtener el espectro de emisión de la curva LTE, [ McKeever 1985 ], ya que esta es una herramienta invaluable para determinar cual es la participación de la impurezas en el mecanismo de emisión del espectro LTE.

Con este objetivo en mente se construyo el equipo lector el cual contiene básicamente las mismas unidades de los equipos comerciales , ( figura 5.1 ) : unidad de calentamiento, unidad de detección, unidad de registro y adicionalmente la unidad del monocromador, las cuales describiremos a continuación :

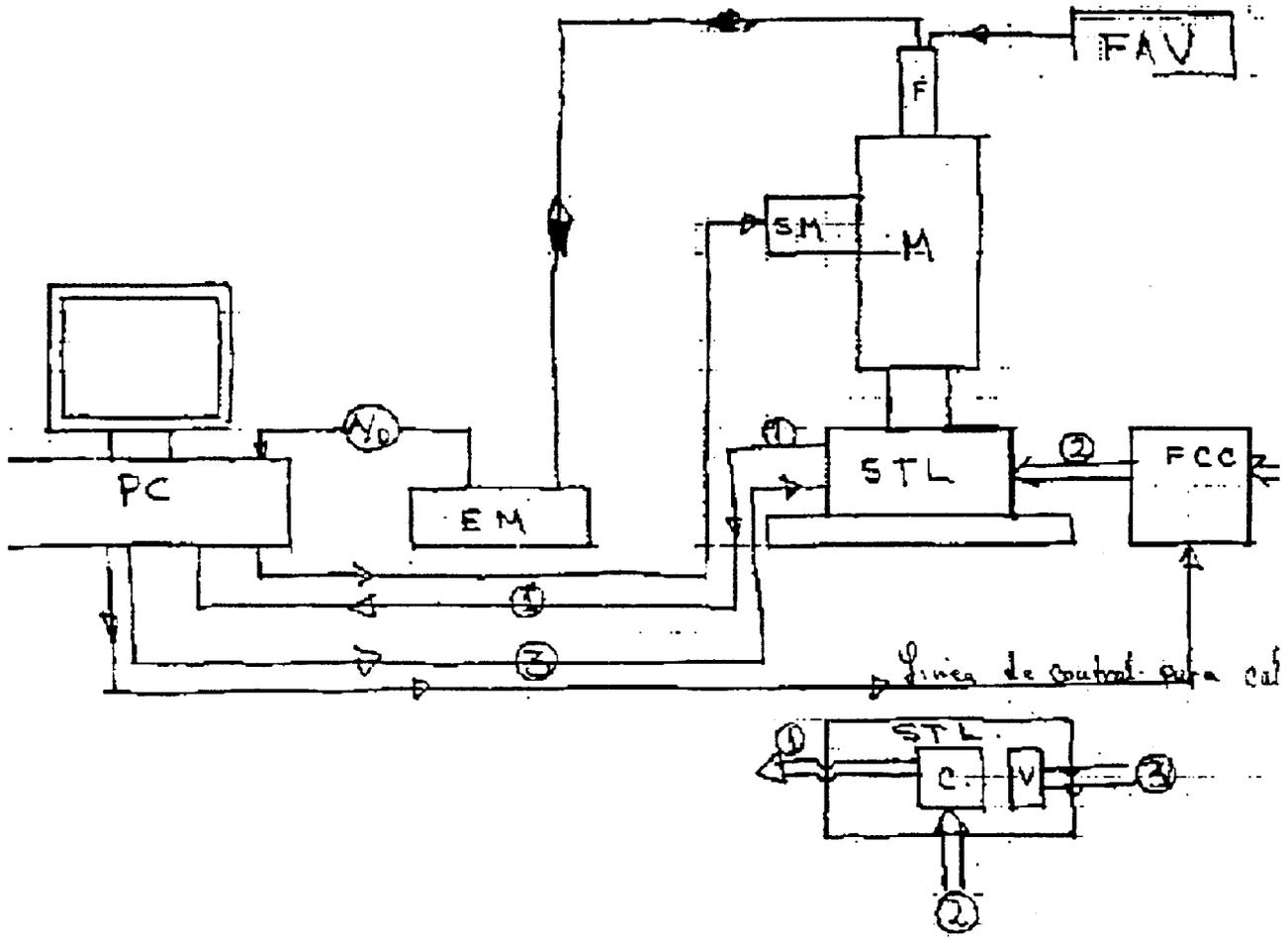


Figura 5.1.- Diagrama de Bloques del lector LTE.

V : Enfriador  
 C : Calefactor  
 FAV : Fuente de alto voltaje  
 PC : Microcomputador.  
 I : Impresora.  
 EM : Electrómetro.  
 1: Salida del termopar  
 3 : Control de ventilación.

F : Fotomultiplicador  
 M : Monocromador.  
 STL : Sistema termoluminiscente.  
 FCC : Fuente de corriente controlada.  
 SM : Motor de pasos.  
 2 : Entrada de corriente.

a.- Unidad de Calentamiento : Esta consiste de un cilindro de aluminio de un centímetro de diámetro y una longitud de tres centímetros, en el cual en una de sus extremos se torneo una cavidad de 0.3 cm de profundidad , la cual sirve para depositar la muestra; externamente este cilindro se rodea por

una resistencia de Nicromel con una resistencia total del orden de  $3 \Omega$ , sellando la resistencia a el cilindro de aluminio con cemento refractario para garantizar buen contacto térmico y aislamiento eléctrico.

La resistencia se conecta a un auto-transformador para controlar la rampa de calentamiento, variando la corriente de alimentación es posible obtener diferentes razones de calentamiento, los valores típicos utilizados fue de 2.8 A para una rapidez de calentamiento de  $3.69^\circ K s^{-1}$ .

La temperatura fue medida mediante un termopar tipo K, ( Cromel -alumel ), este fue colocado mediante un barrenado ciego en la parte inferior del cilindro portamuestras, dicho termopar se conecto a con un circuito electrónico para corregir las lecturas del termopar por la temperatura ambiente.

Esta unidad de calentamiento va empotrada en una marco de material aislador eléctrico y térmico, que a su vez se monta en un bastidor cuadrado de aluminio, el cual se desliza en una caja de aluminio que sostiene el fotomultiplicador.

b.- Unidad de detección : Esta consiste esencialmente de un tubo fotomultiplicador FEU-27, ( ver datos técnicos en el Anexo 1 ), una vez hechas las conexiones eléctricas el fototubo se empotro en un tubo de cobre en cuyo extremo se hizo rosca para acoplarlo frente al calefactor o al salida del monocromador según sea el caso. La polarización del fototubo se realizo mediante la fuente de alto voltaje de un fotómetro. Finalmente la señal del fototubo se lleva al fotómetro y de ahí se lleva a un graficador x-t ver figura 1, las características del tubo fotomultiplicador se describen en el Anexo 9.4 . Adicionalmente con objeto de evitar la radiación infrarroja se utilizo un filtro de bloqueo para el infrarrojo marca Oriel, modelo :51 962.

c.- Unidad de Registro : Esta consiste de dos sistemas, un fotómetro y un registrador de dos canales; el fotómetro, ( Pacific Technology, modelo : 202 ), suministra el alto voltaje a el Fototubo y amplifica la señal del mismo, opcionalmente se utilizo un electrómetro Keithley 616. El registrador de dos canales toma la señal amplificada del fotómetro o del electrómetro graficando en un canal la señal  $I(t)$  vs.  $t$ ; y en el otro la temperatura  $T(t)$  vs.  $t$ .

d.- Unidad del Monocromador : Esta es esencialmente, un monocromador al cual se le han realizado modificaciones en su rendija de entrada para acoplarse a la unidad de calentamiento y en su rendija de salida para acoplarse la unidad de detección. Este monocromador es del tipo Cerzny-Tuner, ( marca : Photon Technology International ,Modelo : ).

## 6 RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES Y LTE DEL NaCl:Tl<sup>+</sup>

### 6.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA.

Caracterización de las muestras de NaCl:Tl<sup>+</sup> por la técnica de Absorción óptica molecular, el rango de valores para el coeficiente de absorción óptico para la banda de absorción A, ( $\alpha$ ), fue : 0.5 a 14.0 cm<sup>-1</sup>.

De acuerdo con la expresión (4.4) el orden de incorporación de la impureza para las muestras con  $\alpha$  de 0.5 a 14 cm<sup>-1</sup> fue de : 8.0X10<sup>-5</sup>% a 2.24X10<sup>-3</sup>% en fracción molar porcentual respecto a la matriz, ( es decir de : 1.28X10<sup>16</sup> a 3.59X10<sup>17</sup> iones de Talio por cm<sup>-3</sup>, esto expresado en ppm de iones de Talio equivale de : 0.8 ppm a 14.8 ppm ).

Fundamentalmente se observan dos tipo de espectros de absorción en todas las muestras de NaCl:Tl<sup>+</sup> crecidas , sus características se presentan en la Tabla 5.1.

TABLA 6.1 : TIPO DE ESPECTRO DE ABSORCIÓN Y PICOS ASOCIADOS MEDIDOS PARA MUESTRAS DE NaCl:Tl <sup>+</sup> .	
TIPO DE ESPECTRO	Picos de Absorción ( nm ) :
I,II	190
I,II	213
I,II	254
II	272

De acuerdo con la literatura, [ Seitz F. 1938; Jacobs P.W.M. 1991], las matrices de haluros alcalinos dopadas con impurezas del tipo Tl<sup>+</sup> , presentan un espectro de absorción que puede dividirse en dos partes :

-La primera que es característica de la matriz y en este caso corresponde al espectro de absorción fundamental de el NaCl, ( 7.82 eV equivalente a 158.5 nm para temperatura del Nitrógeno Líquido, LNT ) y adicionalmente una banda D , ( > 7.6 eV).

- La segunda debida propiamente a iones de Tl<sup>+</sup> , la cual se compone de tres picos denominados : A, ( 4.87 eV o 254.6 nm para LNT ); B, ( 5.80 eV o 213.8 nm para LNT ); y C, ( 6.2 eV o 199.9 nm para LNT).

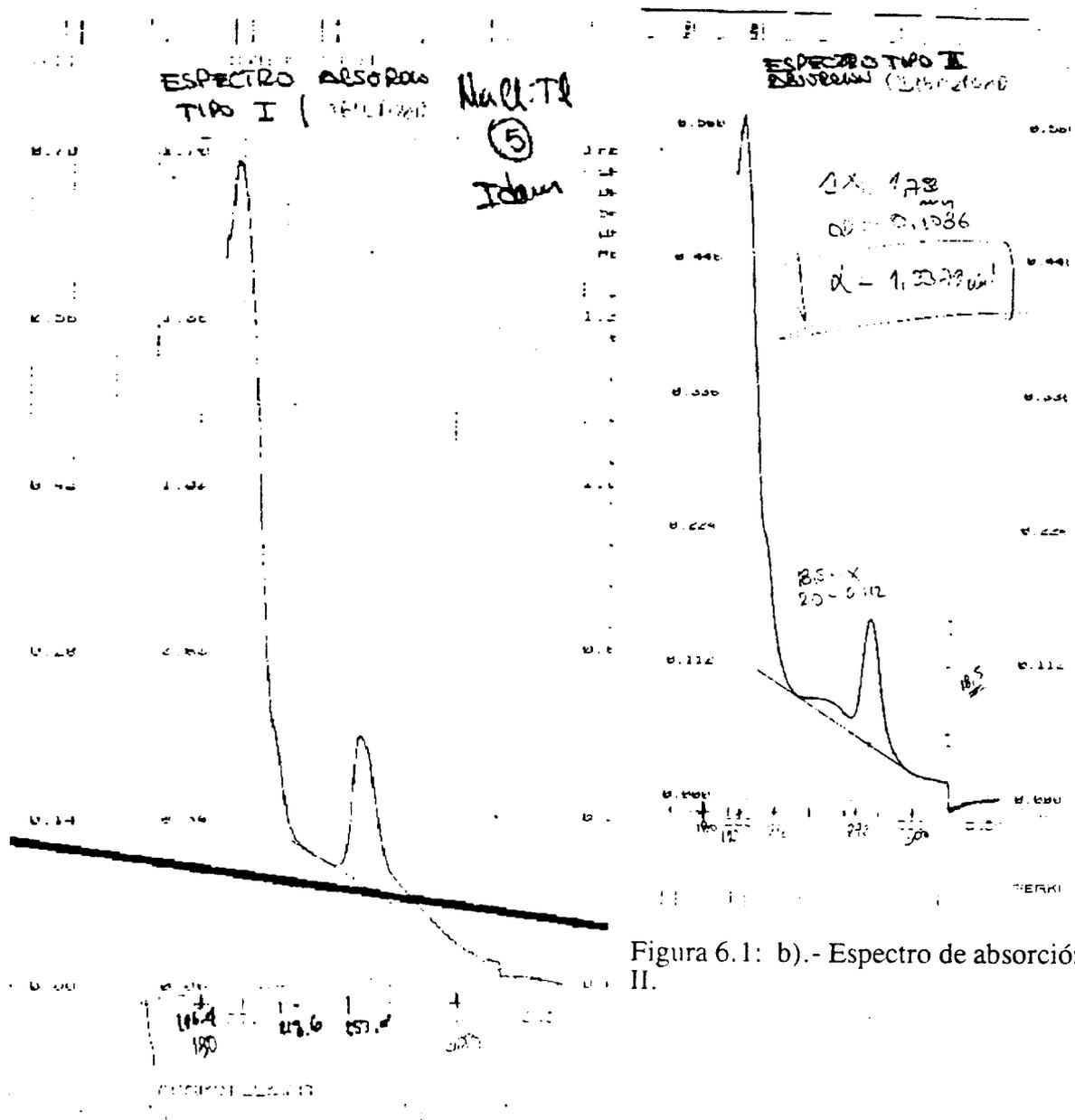


Figura 6.1: b).- Espectro de absorción de tipo II.

Figura 6.1: a).- Espectro de absorción de Tipo I

Farge y Fontana , 1979 ; establecen lo siguiente en relación al espectro de absorción a los iones tipo Talio con configuración  $s^2$ , en matrices alcalinas : "...la primer configuración electrónica excitada para los iones de Talio que es discutida es la  $sp$ , la cual es de simetría esférica con degeneración de grado doce y en un campo cúbico ( con simetría  $O_h$ ) se rompe esta degeneración

en los siguientes tres niveles del ion libre :  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  y  $1P_1$ . Ya que el ion no esta libre sino más bien en un campo de simetría  $O_h$ , es mas apropiado nombrar tales niveles con las representaciones irreducibles del campo  $O_h$ , de acuerdo con esto los niveles son :  $^3A_{1u}$ ,  $^3T_{1u}$ ,  $^3E_u + ^3T_{2u}$ ,  $^1T_{1u}$ .

...Las bandas A, B, C corresponden a las transiciones desde el estado base  $^1A_{1g}$  a los estados :  $^3T_{1u}$ ,  $^3E_u + ^3T_{2u}$ ,  $^1T_{1u}$ , respectivamente, mientras que la transición D se origina desde la interacción de configuración de los estados del Tl con los estados excitónicos de la red cristalina, es decir, esta es debida a la transición excitónica localizada en el sitio de la impureza. Todos los haluros alcalinos dopados con iones  $s^2$  tienen un espectro de absorción similar al del KCl:Tl, pero los picos de la bandas de energía son característicos de la combinación del dopante con la matriz cristalina. La transición  $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{1u}$ , no es fácilmente observada ya que es estrictamente prohibida, la única transición dipolar y espinoial permitida es la :  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$ ; la transición  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$  es parcialmente permitida por la interacción espinoial del singlete y triplete, mientras que la transición  $^1A_{1g} \rightarrow (^3E_u + ^1T_{1u})$  es debida a el mezclado vibracional de  $^3E_u$  y  $^3T_{2u}$  con  $^3T_{1u}$  ....".

Estrictamente las bandas de absorción pueden presentar estructura debido al fenómeno denominado *Efecto Jahn-Teller*, [ Jacobs P.W.M. 1991], sin embargo no entraremos en estos detalles ya que caen fuera del objeto de esta tesis.

Con esto explicamos brevemente los picos de absorción observados en los espectros mostrados en las Figuras 6.1 y Tabulados en la Tabla 6.1, esto claro dentro del orden de incertidumbre experimental por la limitación de los equipos utilizados; excepto para el pico de 272 nm característico del espectro de tipo II, este pico es típico de los dimeros del ion  $Tl^+$ , ( incluso se ha detectado una dependencia de la intensidad del pico de absorción por dimeros con el cuadrado de la concentración de los iones de Talio), [ Tsuboi T y Jacobs P.W.M, 1991 ], los cuales son reportados en matrices de KBr con los siguientes valores : para dmero con simetría  $D_{2h}$ , 266.7 nm 265.8 nm y 257 nm para LNT, en el caso de simetría  $D_{4h}$ , 262.0 nm para LNT; de acuerdo con esta referencia resultados similares para matrices de KCl son reportados, (  $D_{2h}$ : 254, 215 y 208 nm, y para  $D_{4h}$ : 252.5 nm; y para el monómero : 247, 208.9 y 194.9 nm ). *Desafortunadamente no se han localizado referencias para el caso específico de matrices de NaCl sin embargo la literatura apunta en el sentido que el pico de Absorción de 272 nm se debe a agregados moleculares del ion  $Tl^+$ .*

Un hecho implícito de los resultados experimentales y teóricos que tratan de explicar las propiedades de absorción y emisión de la matrices de haluros alcalinos dopadas con  $Tl^+$  es que *el ion Talio entre en forma sustitucional* en la matriz del cristal, remplazando un ion alcalino de esta, [ Seitz F. 1938; Jacobs P.W.M. 1991; Tsuboi T y Jacobs P.W.M, 1991 ] y en el caso de *los dimeros del ion  $Tl^+$  estos también entran en forma sustitucional en la matriz del haluro alcalino* con dos posibles simetrías :  $D_{2h}$  y  $D_{4h}$ , ( ver Figura 5.2 ).

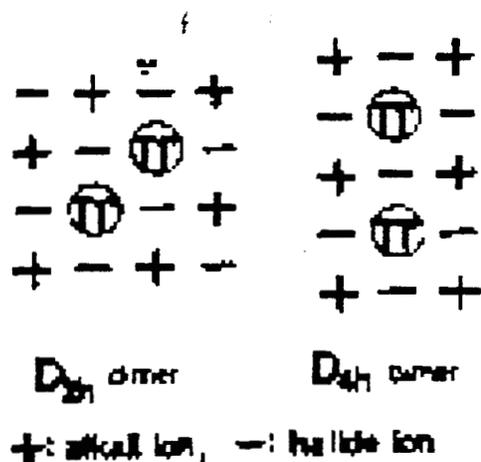


Figura 6.2 Dos modelos para la estructura geométrica del dimero  $Tl^+$  en cristales de haluro alcalino, [Tsuboi T y Jacobs P.W.M , 1991 ]

## 6.2 ESPECTROS DE EMISIÓN Y EXCITACION FLUORESCENTES.

Los espectros típicos de excitación y de emisión de las muestras de  $NaCl:Tl^+$  se muestran en las figuras 6.3 y 6.4 , resumiéndose los bandas más relevantes en la Tabla 6.2 .

TABLA 6.2 : PICOS DE LOS ESPECTROS DE EMISION Y EXCITACION LUMINISCENTES MEDIDOS PARA MUESTRAS DE $NaCl:Tl^+$ .	
Picos de Emisión ( nm ) :	Picos de Excitación ( nm ):
a: 298	a: 255
b,c: 365	b: 270
b,c,d: 430	c: 290
b,d,e: 450	d: 335
d,e: 480	e: 400
c,d,e,h,i:528	f: 410
a,d: 585	g: 425
	h: 435
	i: 470

Los picos de emisión son excitados por los picos de excitación señalados a la derecha , cada pico de emisión se le asocia los correspondientes picos de excitación mediante las letras del alfabeto indicadas.

La literatura desafortunadamente no reporta los espectros de emisión y excitación para el sistema  $NaCl:Tl^+$  para poder cotejar nuestros resultados , sin embargo existe amplia información sobre otros sistemas haluros alcalinos dopados con Talio, por ejemplo , [ Tsuboi T., y Jacobs P.W.M.,

1991], presentan las posiciones de las bandas de emisión para el KCl:Tl<sup>+</sup> las cuales están en los 300, ( se asocia a dímeros del ion Tl<sup>+</sup> ) y 475 nm la que se atribuye a iones de Tl<sup>+</sup> pero las evidencias experimentales apuntan a que se debe también a dímeros ,[ Toyotomi Y y Onaka R. 1979] . Adicionalmente en esta ultima referencia reporta una banda centrada en los 380 nm, la cual tiene una fuerte correlación con la concentración del Talio, por lo que es de esperarse que se deba a agregados moleculares de este ion.

Con esto podemos explicar las bandas de emisión de 298 y 480 nm, ( de la Tabla 6.2 ), como características de agregados moleculares del ion Talio , y las bandas : 270, 365, 430 , 450 y 525 nm, se pueden atribuir a las propiedades intrínsecas de la matriz NaCl cuestión que abordaremos en las secciones 6.4 y 6.5 ; pero faltaría explicar el origen de la banda de 585 nm de la cual tenemos referencias de que se debe al Mn<sup>+</sup>, [ Sastry 1985 ; Hernández 1992 ].

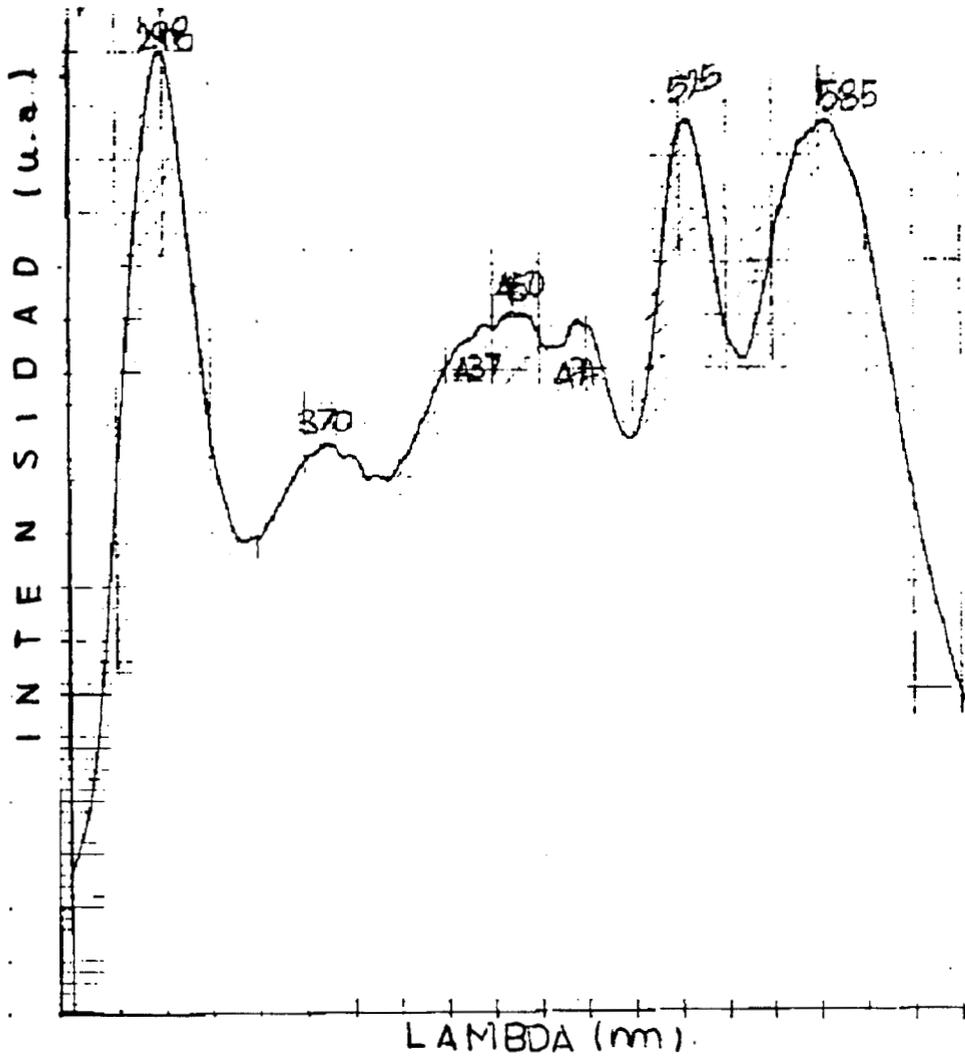


Figura 6.3 : Espectro de emisión fluorescente de NaCl:Tl<sup>+</sup> , para la muestras con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , ( $\lambda_{\text{excitación}} = 252 \text{ nm}$ ).

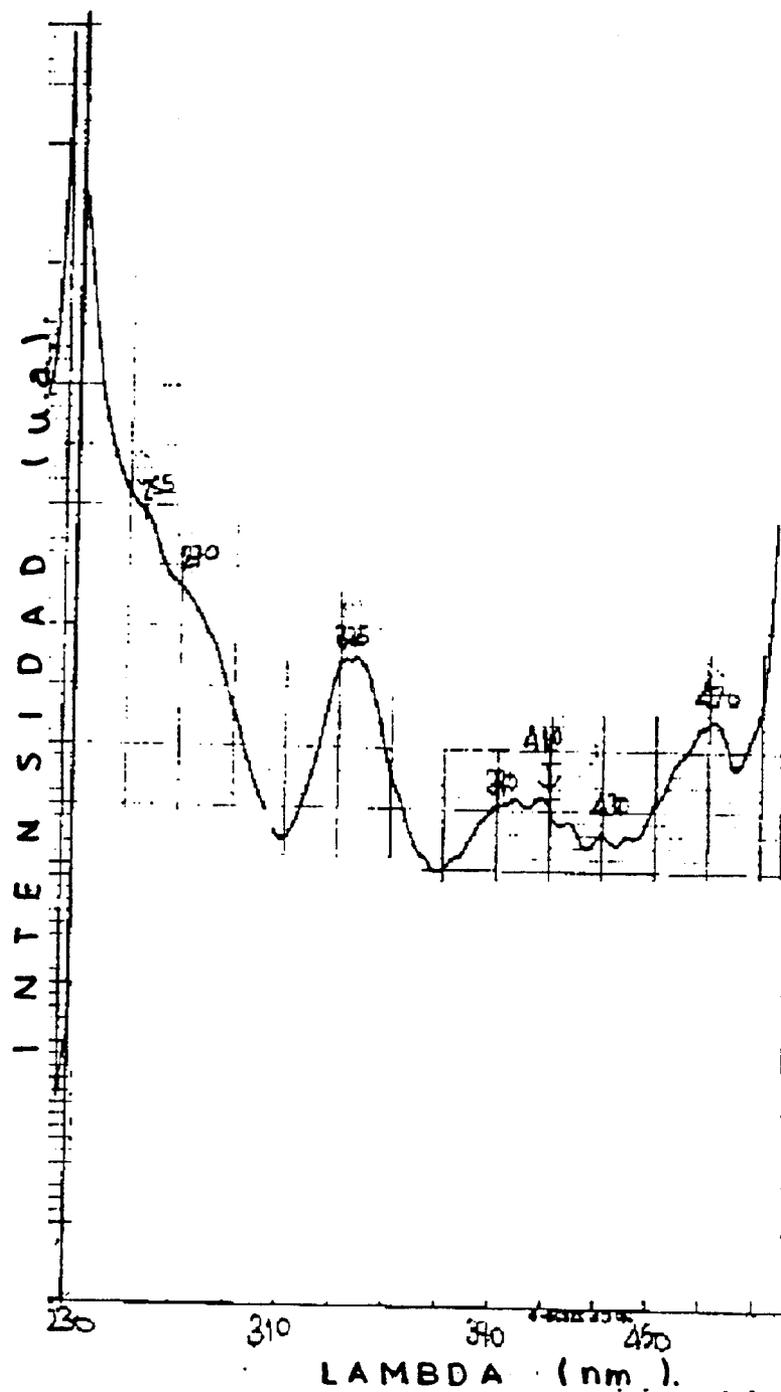


Figura 6.4 : Espectro de Excitación fluorescente de NaCl:Ti<sup>+</sup>, para la muestras con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , ( $\lambda_{\text{emisión}} = 525 \text{ nm}$ ).

### 6.3 DEPENDENCIA DE LA INTENSIDAD INTEGRADA LTE RESPECTO AL TIEMPO DE IRRADIACION CON RADIACION UV-VISIBLE.

Con objeto de estudiar la dependencia de intensidad integrada de la LTE respecto a el tiempo de la irradiación, se seleccionaron muestras de  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$ , ( $\alpha = 1$  y  $5 \text{ cm}^{-1}$ ); y se sometieron a radiación Ultravioleta, ( esta se efectúa con una lámpara de arco ( de mercurio) , Marca : Oriel, modelo : , a una distancia lámpara-muestra de  $16.5 \text{ cm}$  ; con una corriente de  $9 \text{ A}$  ), en el intervalo de tiempo desde  $1 \text{ s}$  hasta  $14.5 \text{ h}$ , ( los espectros LTE obtenidos se mostrarán en la siguiente sección).

Para garantizar las mismas condiciones iniciales en los cristales después de cada lectura de la curva de brillo LTE, se sometieron a tratamiento térmico de  $15$  minutos a  $550^\circ \text{ C}$ , las muestras se templaron en una bloque de cobre para lograr una enfriamiento rápido y evitar la formación de agregados de orden superior en las impurezas.

Las gráficas de la intensidad integrada de la LTE vs. Tiempo de irradiación para las muestras señaladas son mostradas en las figuras 6.5 y 6.6.

Un hecho que es relevante de estas figuras es que en ambos casos observamos las zonas típicas de las curvas de coloración mencionadas en la secciones 2.2.2.4 y 2.2.2.5, lo cual de alguna manera nos permite apoyarnos sobre este hecho experimental para , en un futuro, proponer un *modelo dinámico de formación e interacción de defectos* inducidos por irradiación UV-Visible para el sistema  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$  o contrastar cuantitativamente , ( ya que cualitativamente son consistentes ), dichos datos experimentales con los modelos propuestos en las referencias , [ F. Agullo-López y F. Jaque, 1973 ; M. Aguilar, F. Jaque, F. Agullo-López, 1982 ].

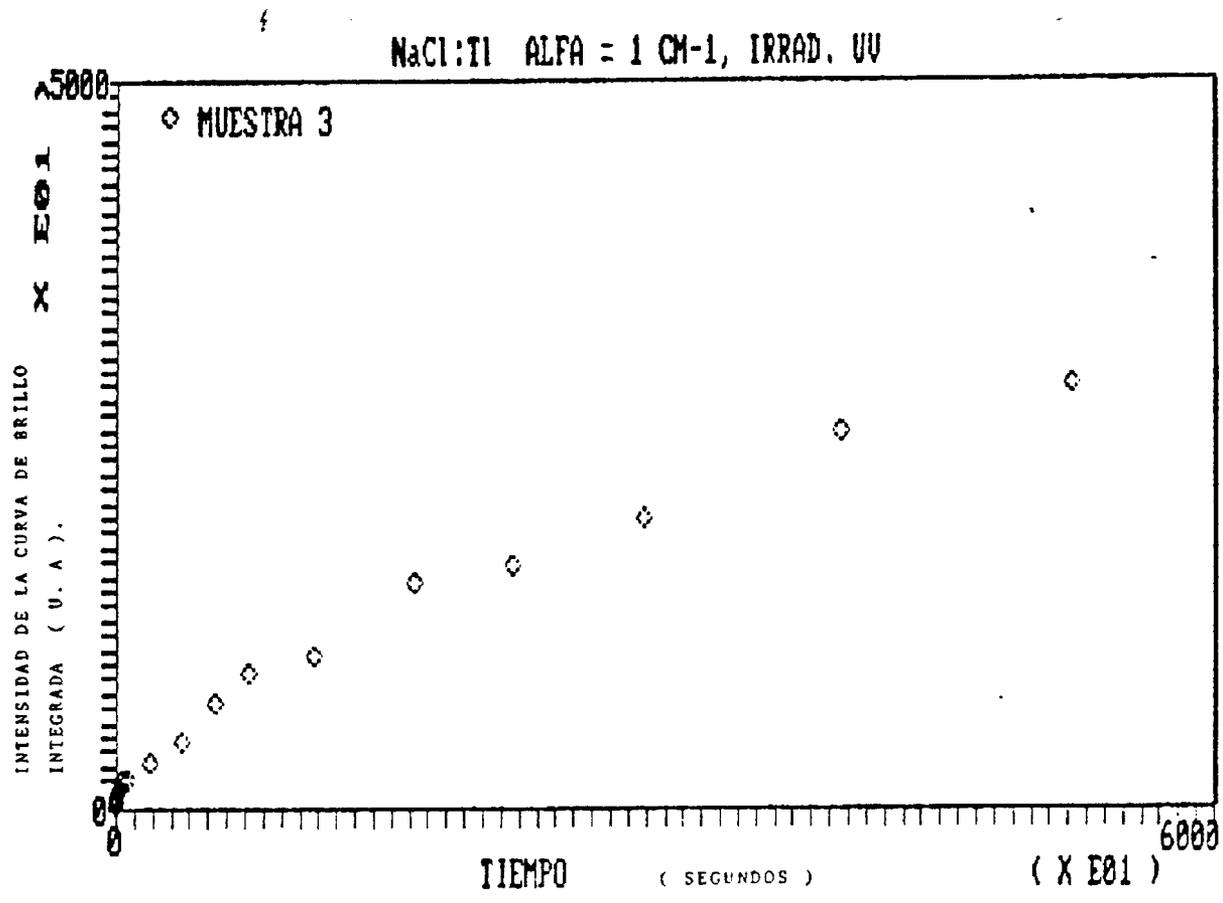


FIGURA 6.5 :DEPENDENCIA DE LA INTENSIDAD INTEGRADA DE LA LTE RESPECTO AL TIEMPO DE IRRADIACION PARA MUESTRAS NaCl:TI<sup>+1</sup> CON  $\alpha= 1 \text{ cm}^{-1}$ .

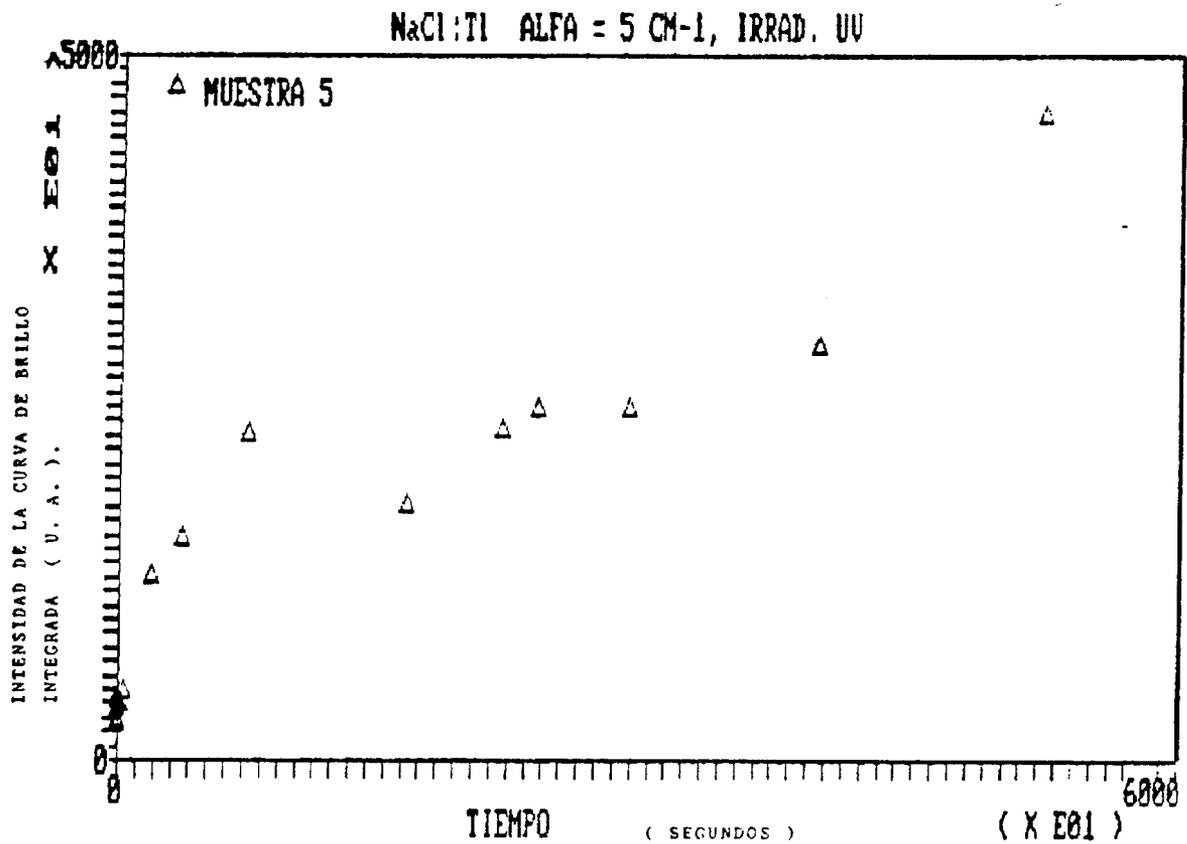


FIGURA 6.6: DEPENDENCIA DE LA INTENSIDAD INTEGRADA DE LA LTE RESPECTO AL TIEMPO DE IRRADIACION PARA MUESTRAS NaCl:Ti<sup>+1</sup> CON  $\alpha = 5 \text{ cm}^{-1}$ .

En las figuras 6.7a, b, c, d, f, g, h ; se presentan las curvas de brillo LTE obtenidas para el sistema NaCl:Ti<sup>+</sup>, (para las muestras con una  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ ), en el intervalo de irradiación desde 1 s hasta 14.5 horas. Aquí para cada tiempo de irradiación se muestra la curva de brillo LTE de la muestra, al igual que la descomposición de la curva total en curvas gaussianas.

Finalmente en la Figura 6.8, se presenta la gráfica de la intensidad integrada de cada curva de brillo individual como función del tiempo de irradiación, ( en coordenadas log-log ).

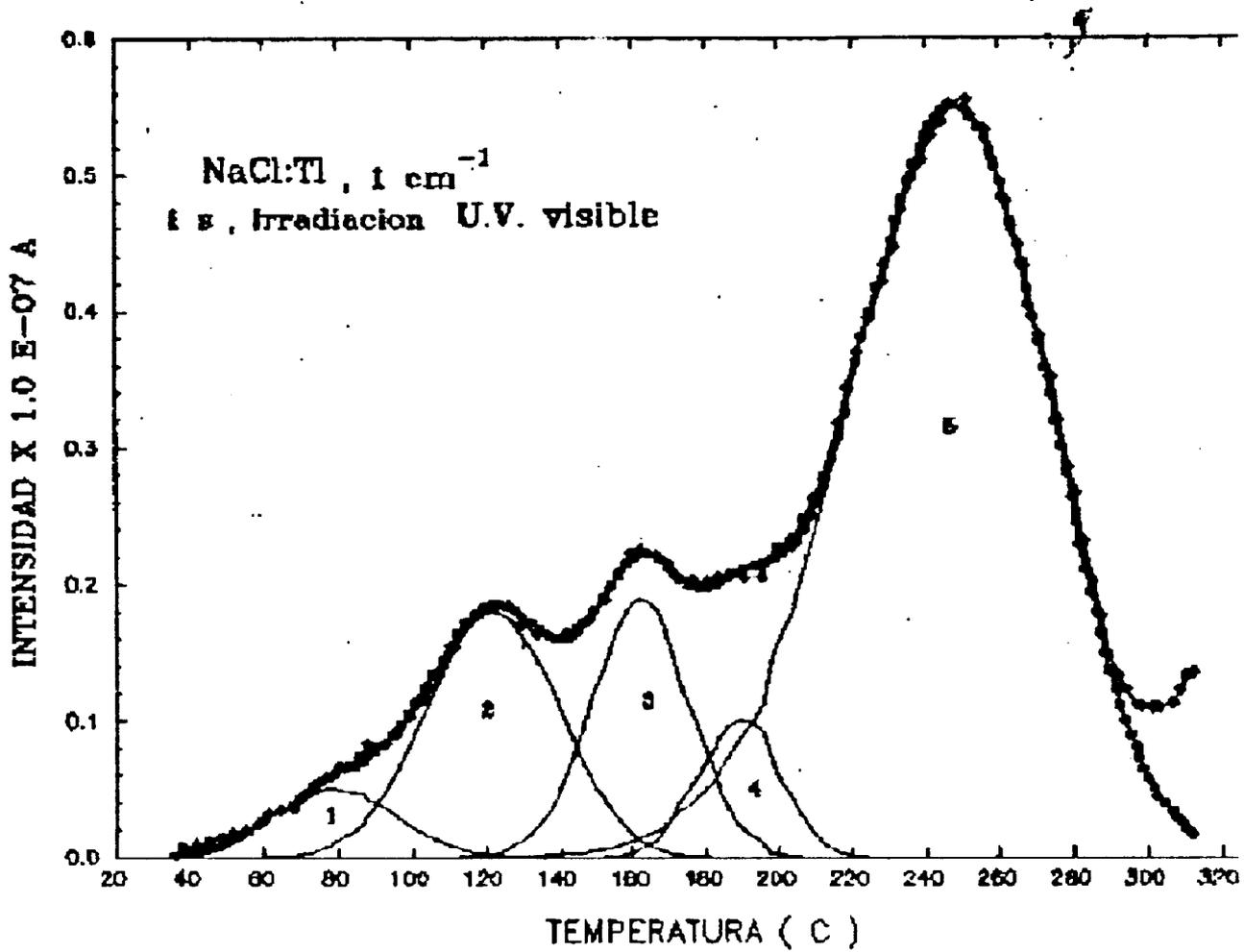


FIGURA 6.7 a: Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras NaCl:Tl<sup>+</sup> con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  , para 1 s de irradiación con luz UV-Visible .

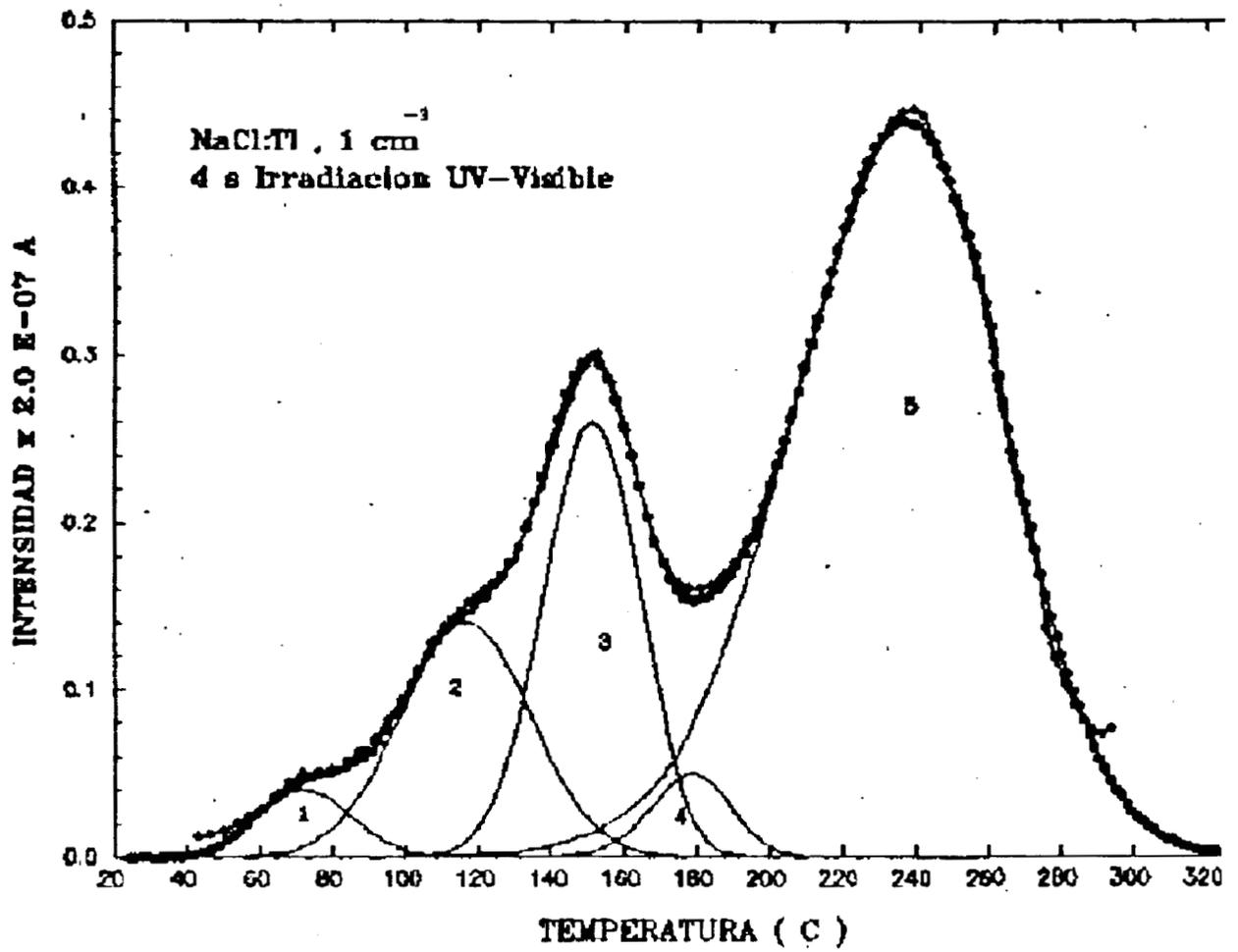


FIGURA 6.7 b: Curva de brillo LTE y descomposición de la misma, para muestras NaCl:Tl<sup>+1</sup> con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , para 4 s de irradiación con luz UV-Visible.

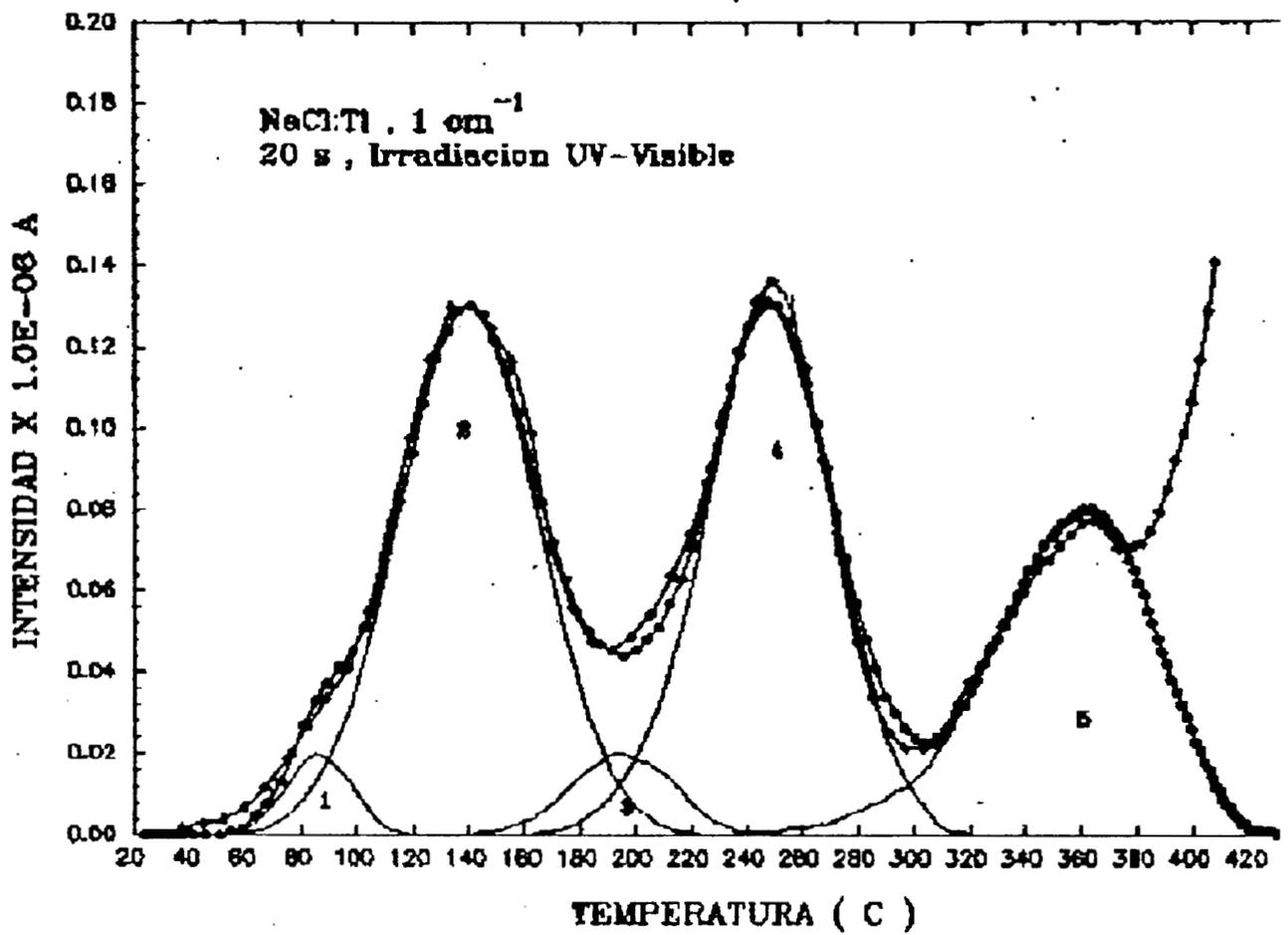


FIGURA 6.7 c: Curva de brillo LTE y descomposición de la misma, para muestras NaCl:Ti<sup>+</sup> CON  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  , para 20 s de irradiación con luz UV-Visible .

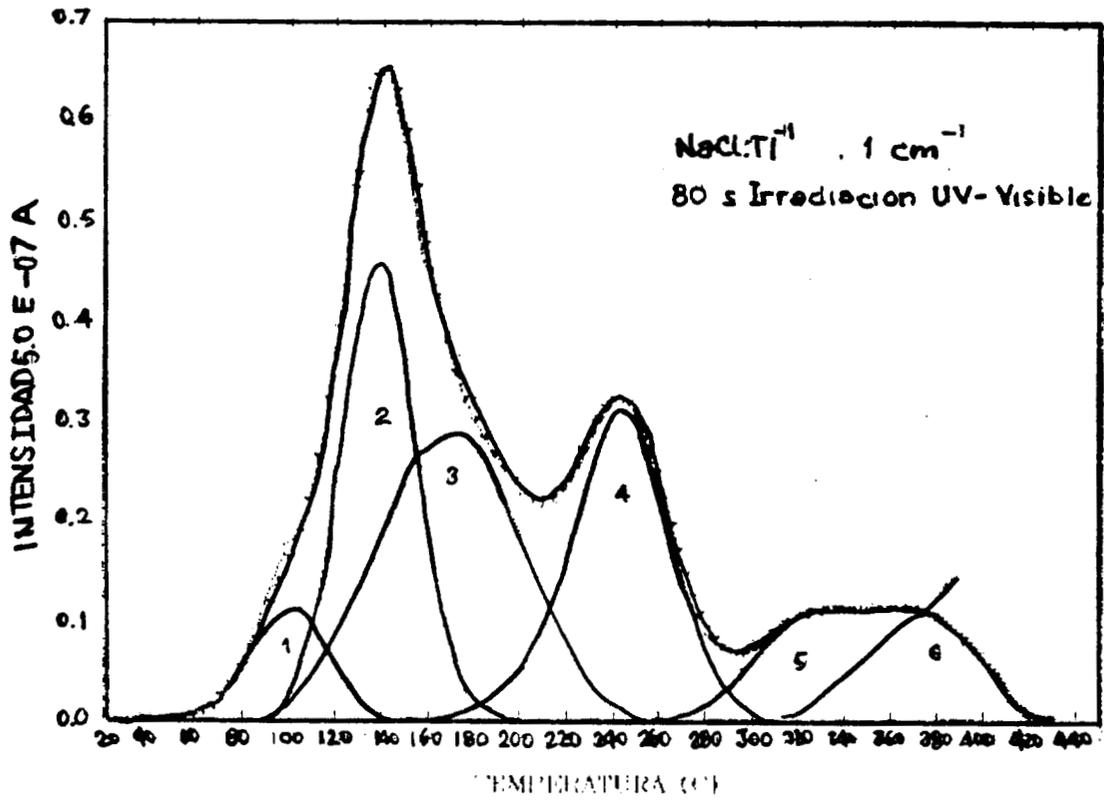


FIGURA 6.7 d: Curva de brillo LTE y descomposición de la misma, para muestras  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$ , con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , para 80 s de irradiación con luz UV-Visible.

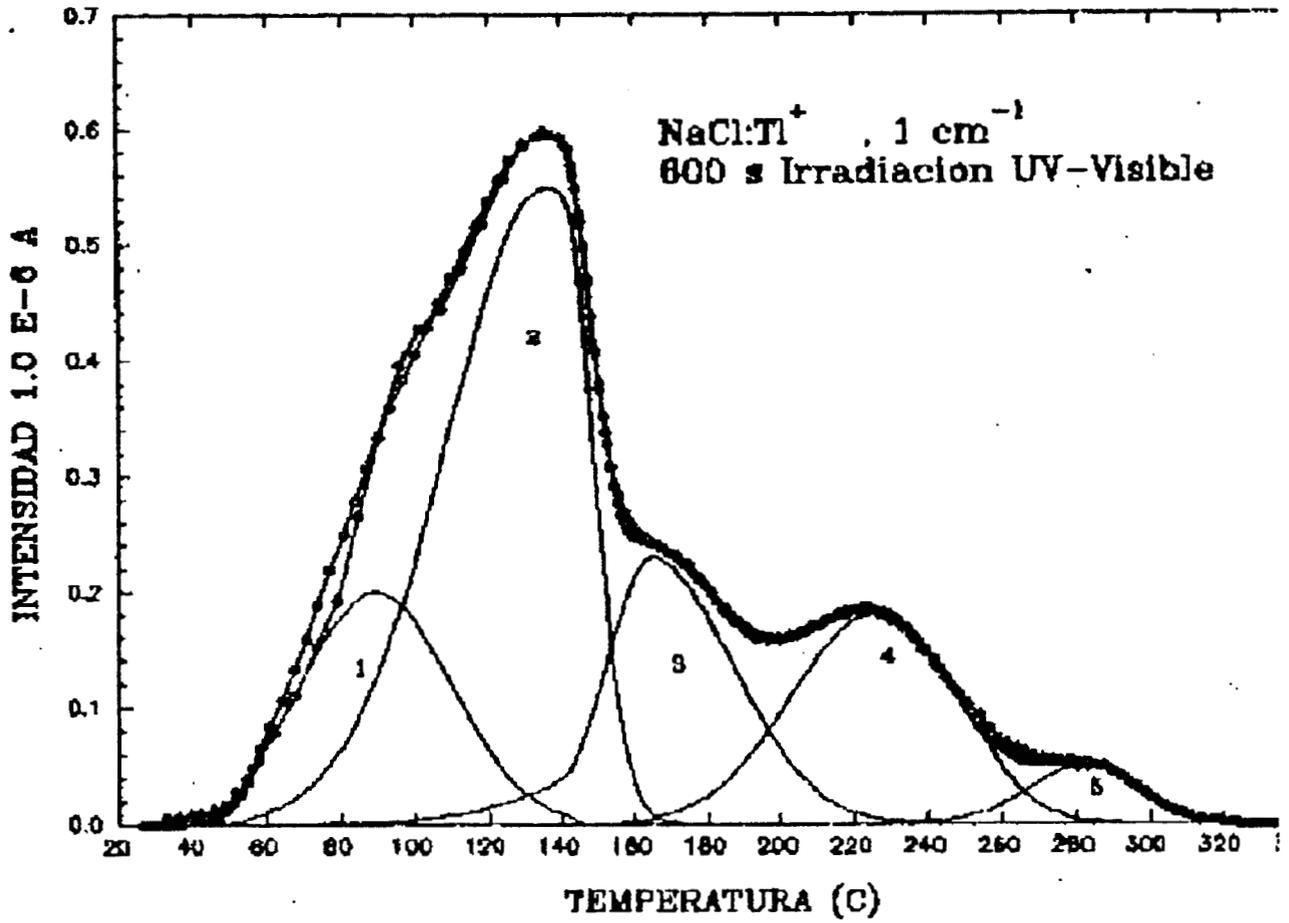


FIGURA 6.7 e: Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras  $\text{NaCl:Ti}^{+1}$  , con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  , para 600 s de irradiación con luz UV-Visible .

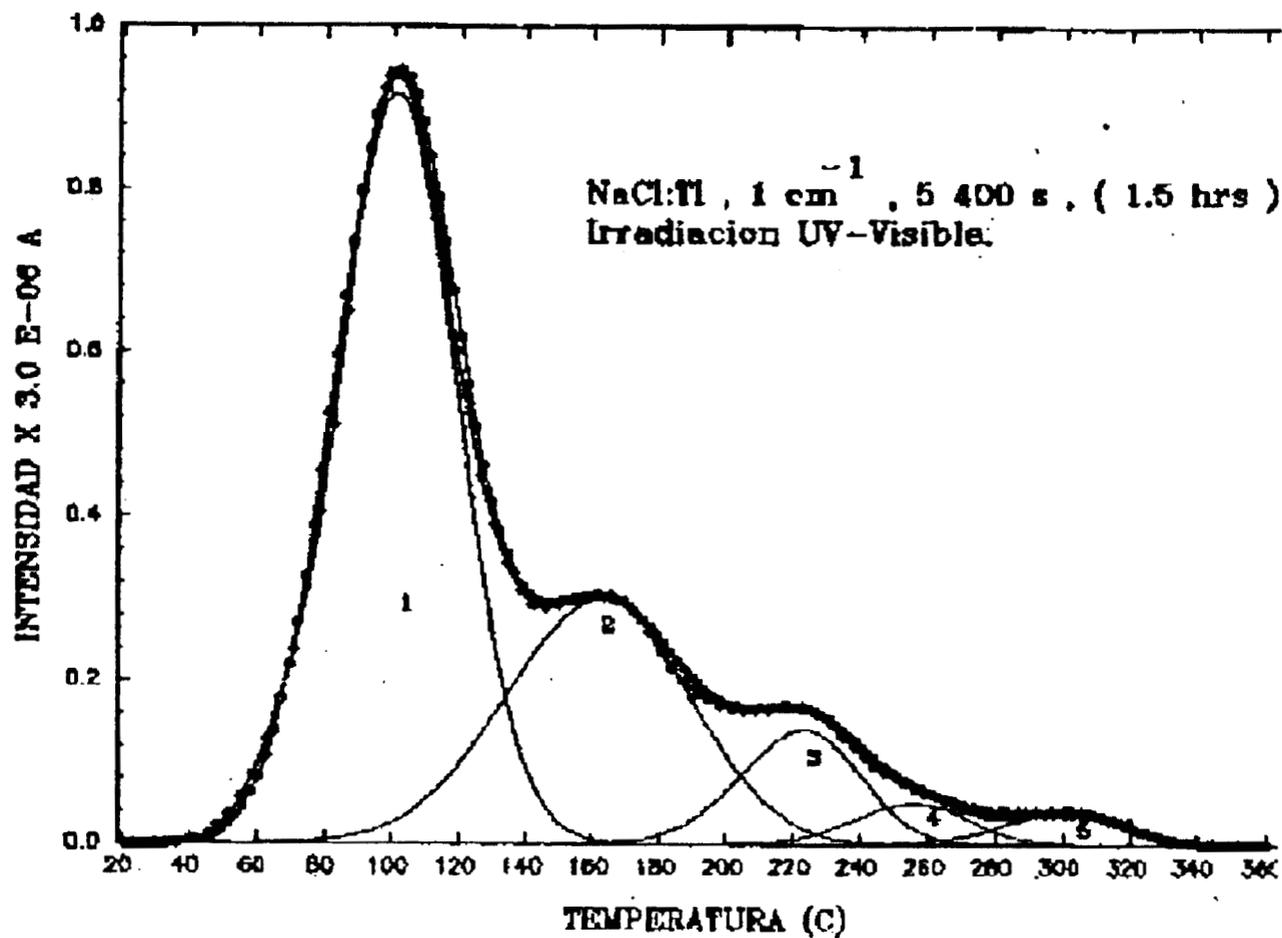


FIGURA 6.7 f: Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$  , con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  , para  $5400 \text{ s}$  , ( 1.5 hrs ) de irradiación con luz UV-Visible .

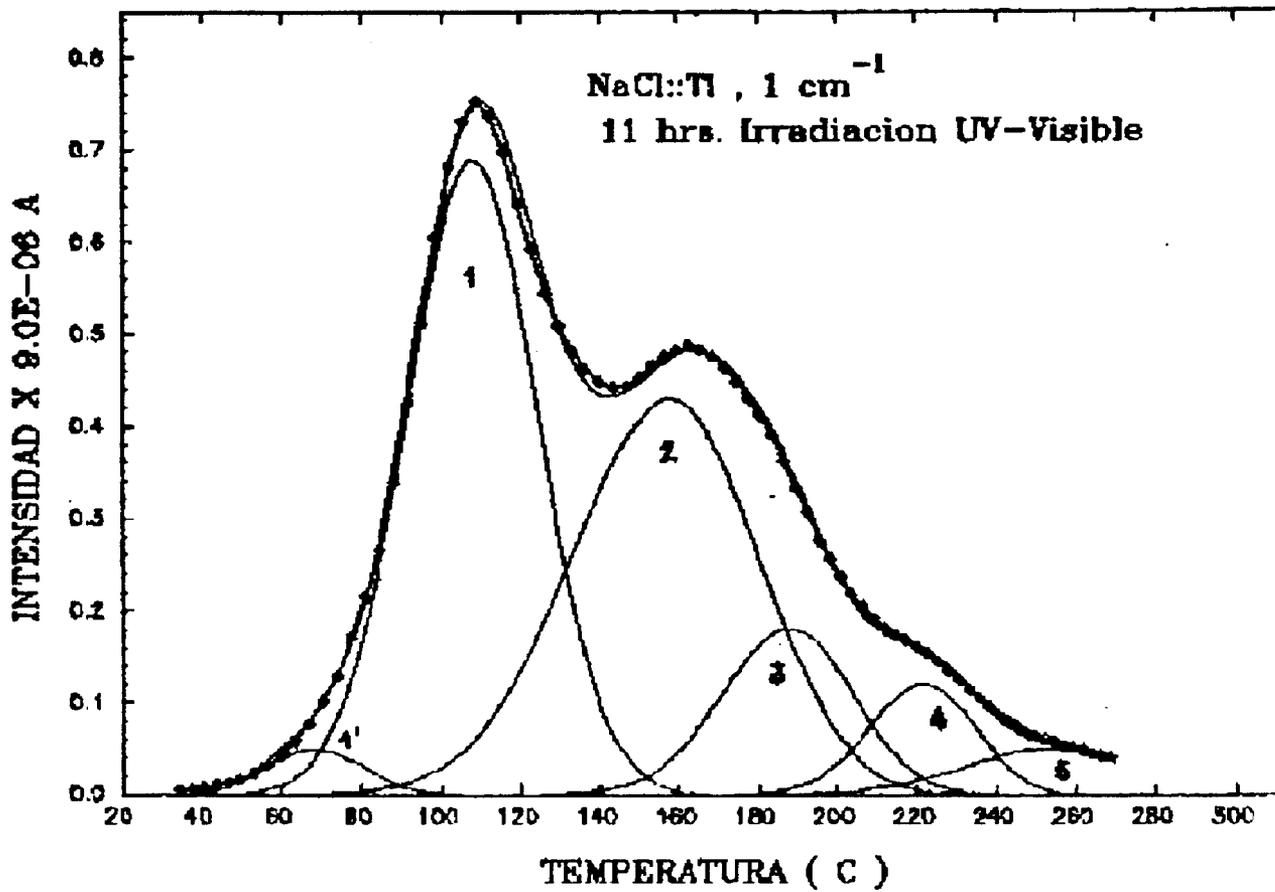


FIGURA 6.7 g: Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras NaCl:Tl<sup>+1</sup> , con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  , para 11.0 hrs de irradiación con luz UV-Visible .

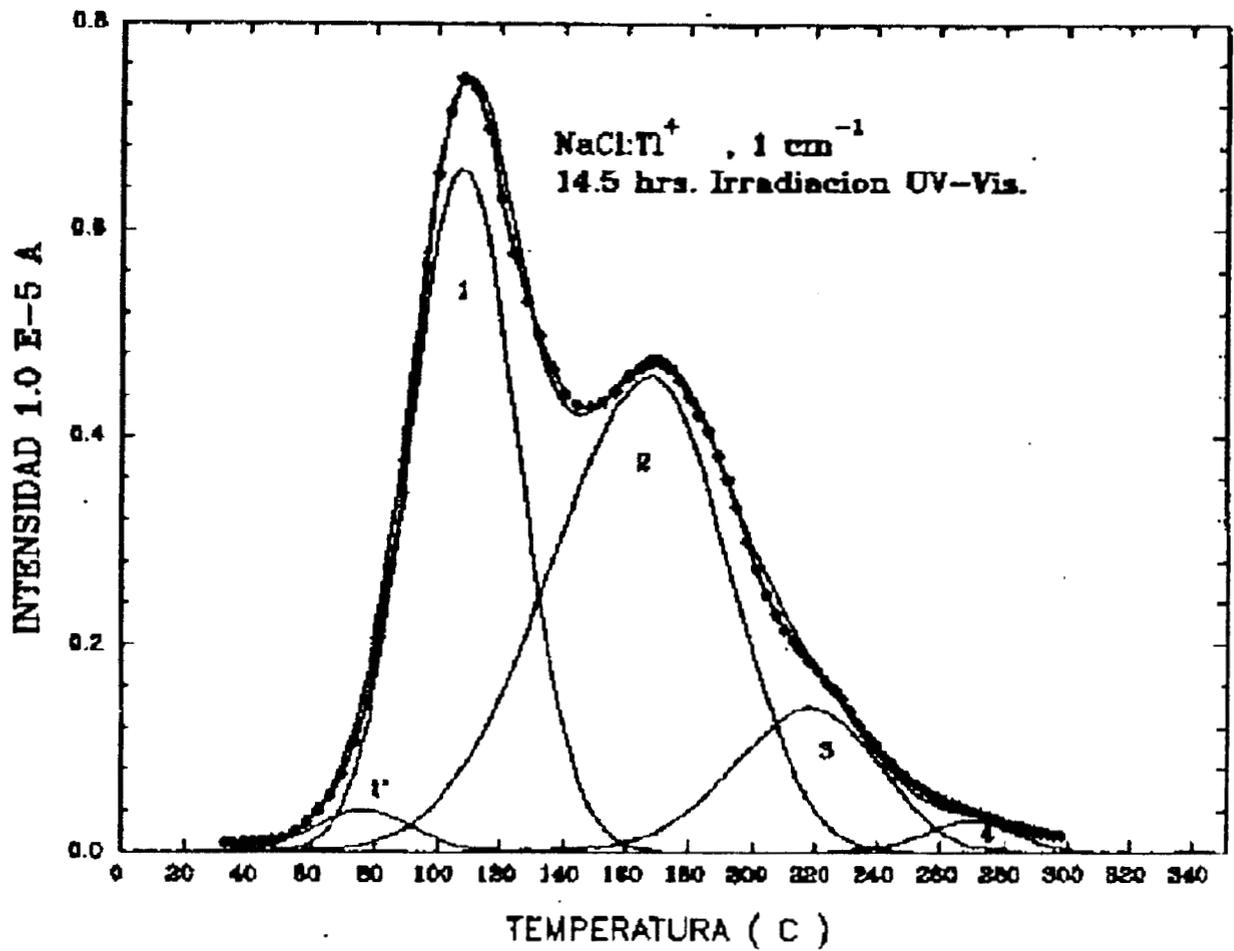


FIGURA 6.7 h: Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras NaCl:Tl<sup>+</sup> , con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  , para 14.5 hrs de irradiación con luz UV-Visible .

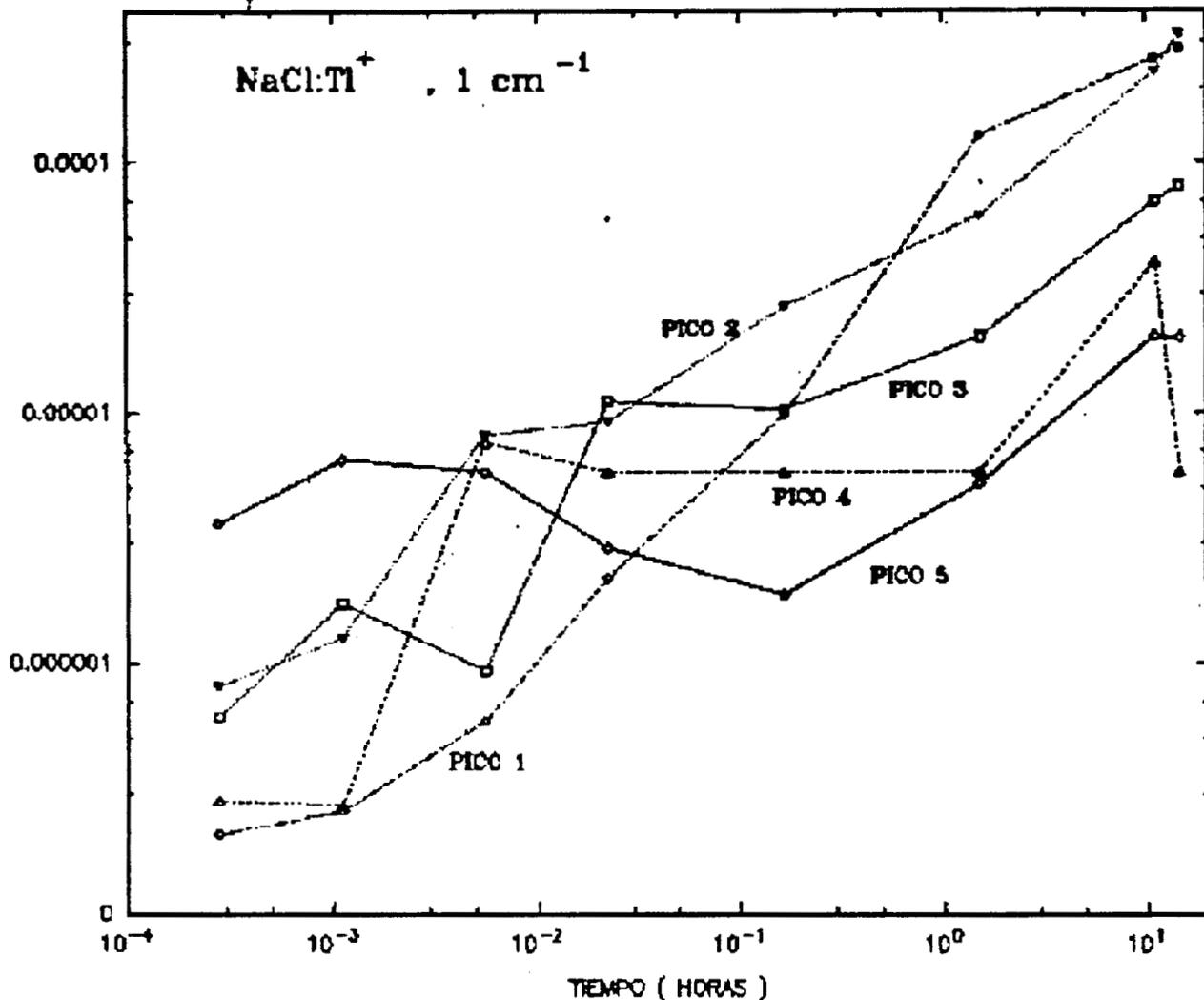


FIGURA 6.8 : Área bajo la curva de cada pico individual LTE como función de tiempo de irradiación , ( muestra de NaCl:Ti<sup>+</sup> con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  ).

De estos dos conjuntos de figuras se puede comentar los siguientes hechos experimentales:

-básicamente en el intervalo de irradiación de 1 s hasta 1.5 horas , aparecen cinco picos, ( los parámetros de cada pico serán presentados en la siguiente sección , *un hecho importante es que la posición del máximo de cada pico se desvia hacia temperaturas más altas conforme se incrementa la "dosis"* ), a partir de las 11 horas de irradiación aparece un sexto pico a la izquierda de el pico de más baja temperatura el cual hemos denominado 1'.

-De estos cinco picos los que mejor linealidad presentan son los que hemos denominados 1 y 2 , y los que pueden tener una aplicación dosimétrica, ( figura 6.8 ).

- En esta misma figura observamos que para cada punto de irradiación tabulado, se observa un comportamiento complementario en las áreas de cada uno de los picos LTE, por ejemplo : para 4 s los picos 1, 2 y 4 sufren una disminución en sus áreas en relación a los valores de los picos 3 y 5, para el mismo tiempo de irradiación, y así sucesivamente para los otros tiempos de irradiación.

Análogamente en las figuras 6.9 a, b, c, d, e, f, g; se muestran las curvas de brillo LTE obtenidos para el sistema  $\text{NaCl:Tl}^+$ ,  $\alpha = 5 \text{ cm}^{-1}$ , obtenidos en el mismo intervalo de irradiación. Al igual que la descomposición de dichas curvas de brillo.

Y en la Figura 6.10 se presenta la gráfica del área de cada pico como función del tiempo de irradiación en escala log-log.

Los siguientes hechos experimentales pueden destacarse de estas figuras :

- Se presentan hasta un máximo de ocho picos a lo largo de todo el rango de tiempos de irradiación, pero básicamente son seis los picos más relevantes, *también aquí se observa el corrimiento del máximo del pico hacia temperaturas más altas con el tiempo de irradiación.*

-Por otro lado, aquí también se presenta el comportamiento complementario de las áreas de cada pico para cada tiempo de irradiación, sin embargo cabe destacar el comportamiento del pico 4 cuya área es casi constante en todo el rango de irradiación, ( ver figura 6.10 ).

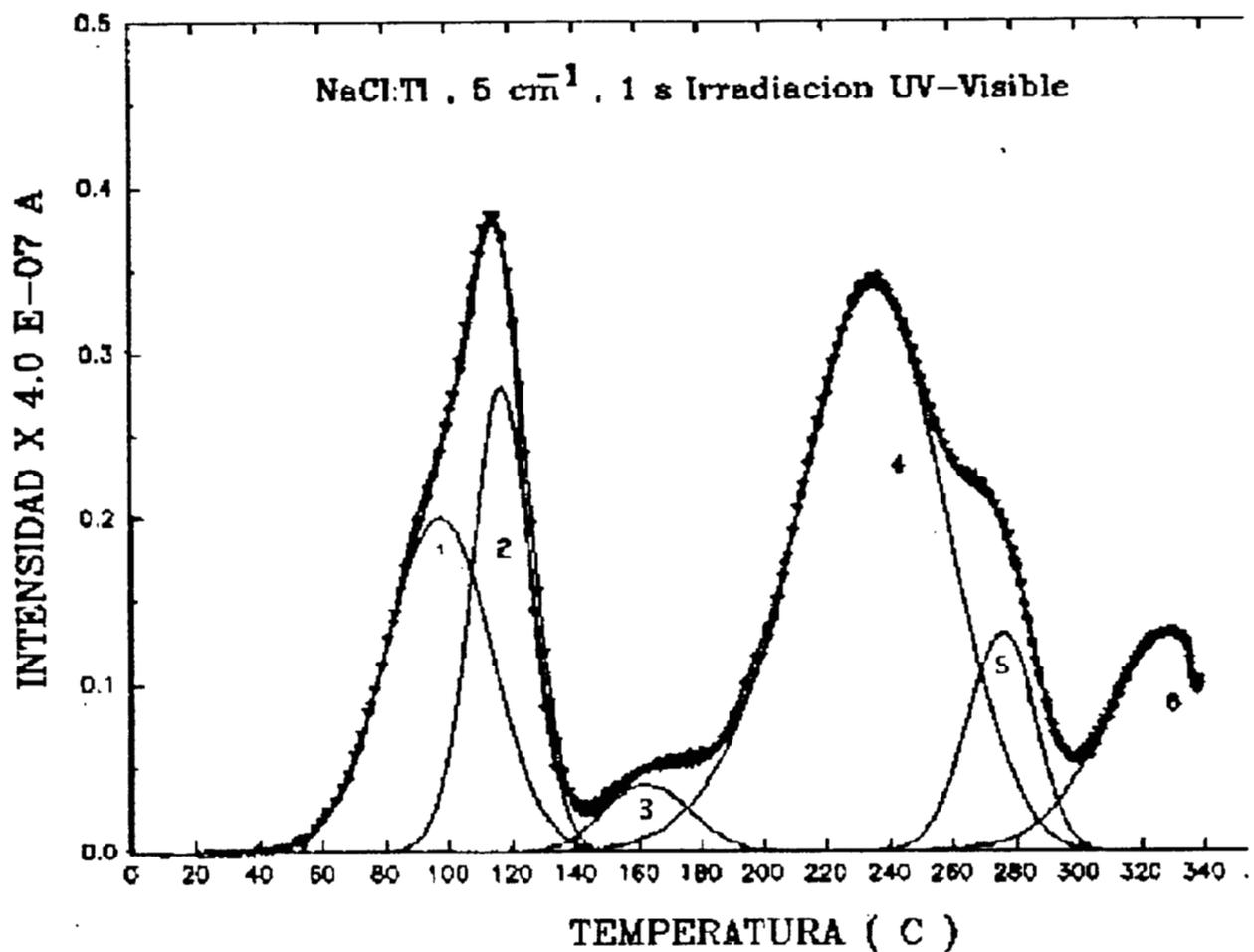


FIGURA 6.9a : Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras NaCl:Tl<sup>+</sup> con  $\alpha= 5 \text{ cm}^{-1}$  , para 1 s de irradiación con luz UV-Visible.

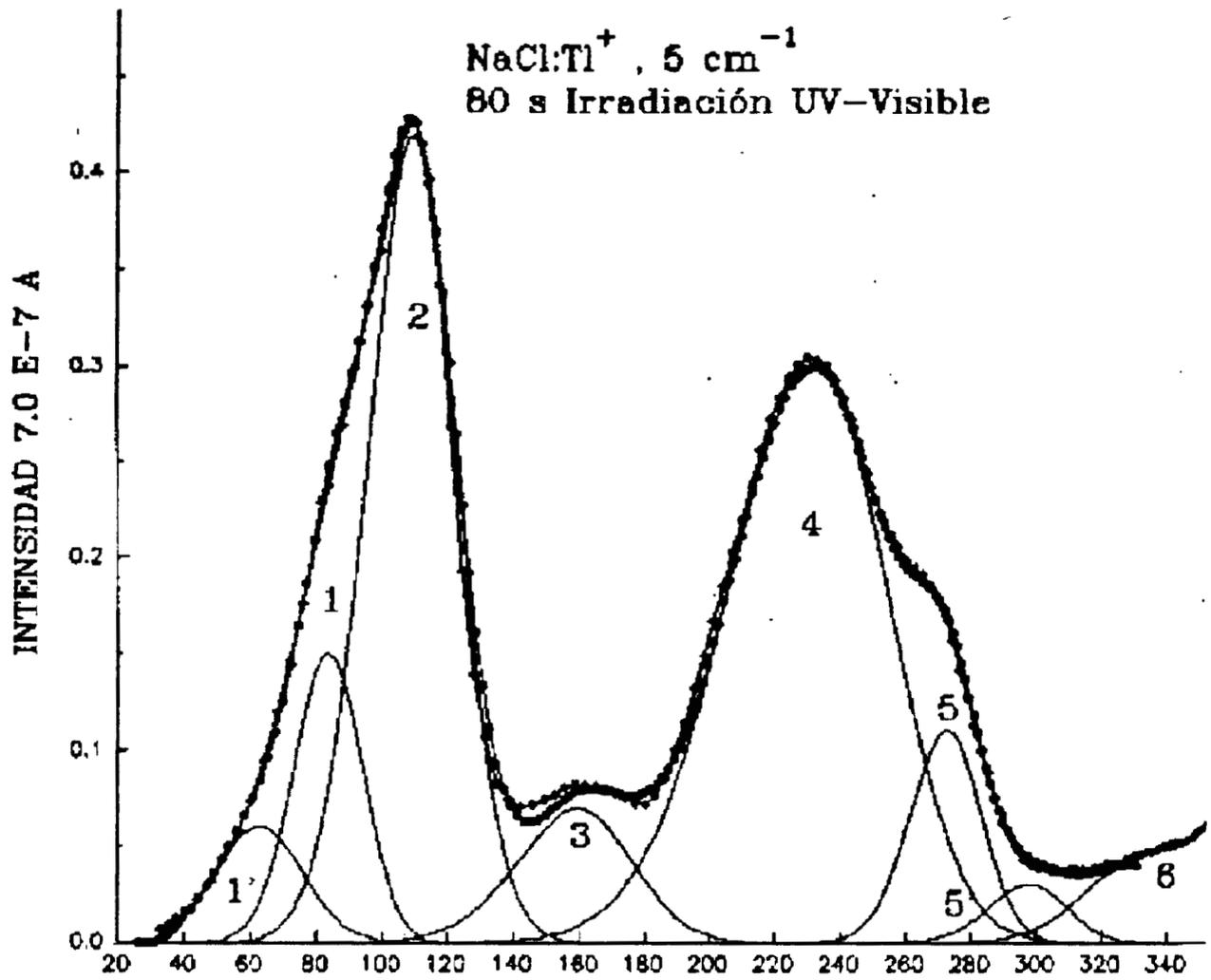


FIGURA 6.9b : Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$  con  $\alpha= 5 \text{ cm}^{-1}$  , para 80 s de irradiación con luz UV-Visible.

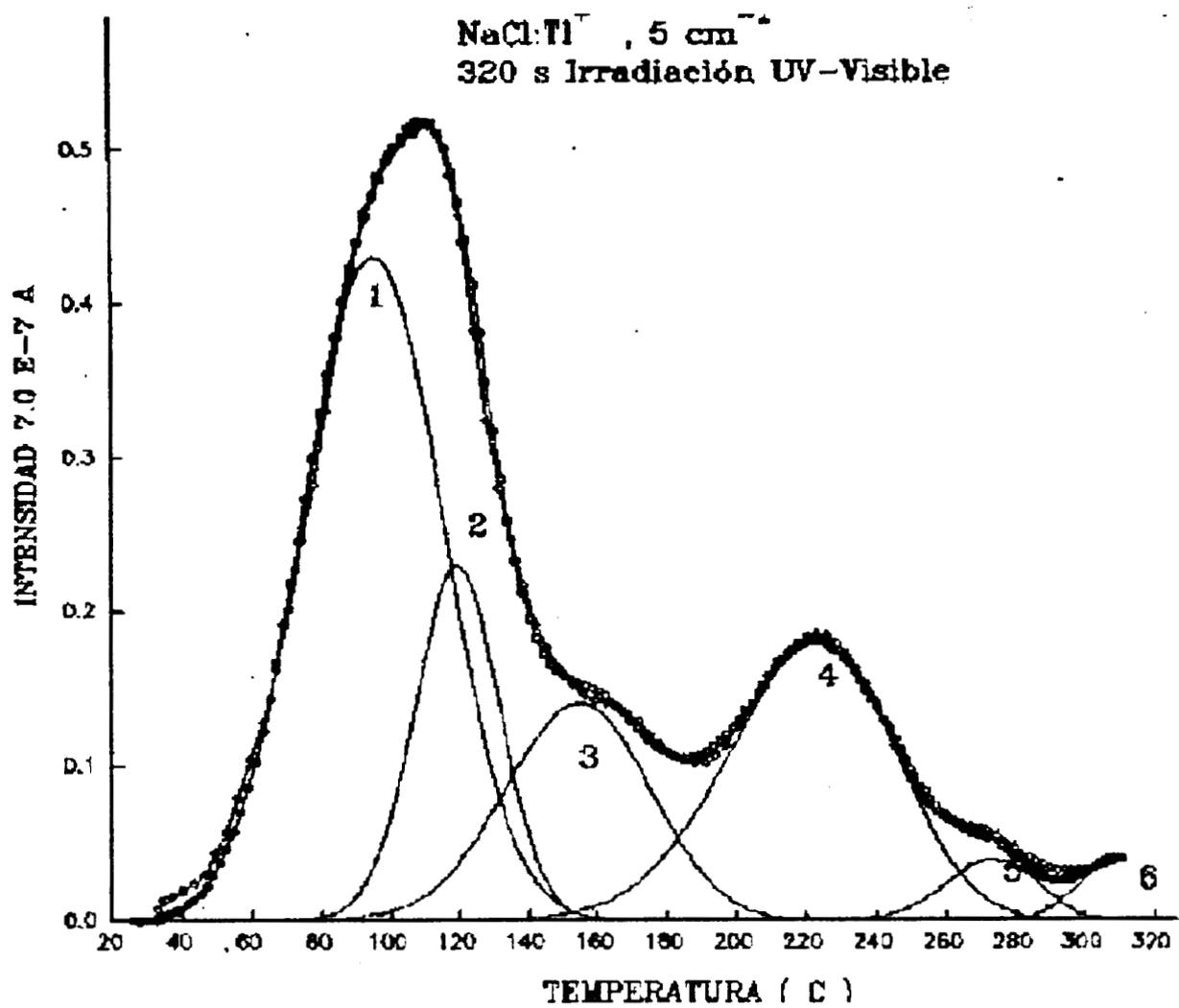


FIGURA 6.9c : Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras NaCl:Ti<sup>+</sup> con  $\alpha= 5 \text{ cm}^{-1}$  , para 320 s de irradiación con luz UV-Visible.

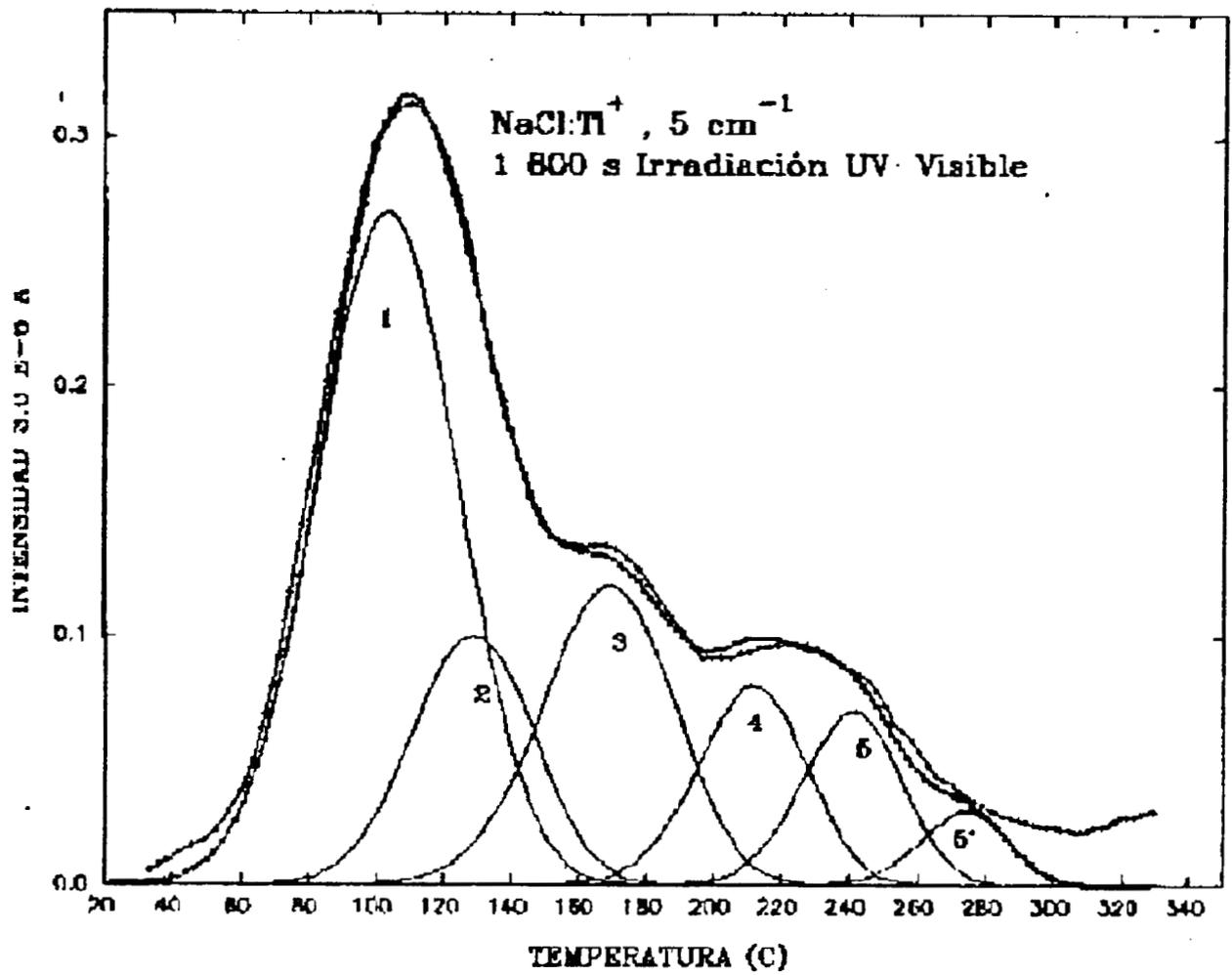


FIGURA 6.9d : Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$  con  $\alpha= 5 \text{ cm}^{-1}$  , para 1 800 s de irradiación con luz UV-Visible.

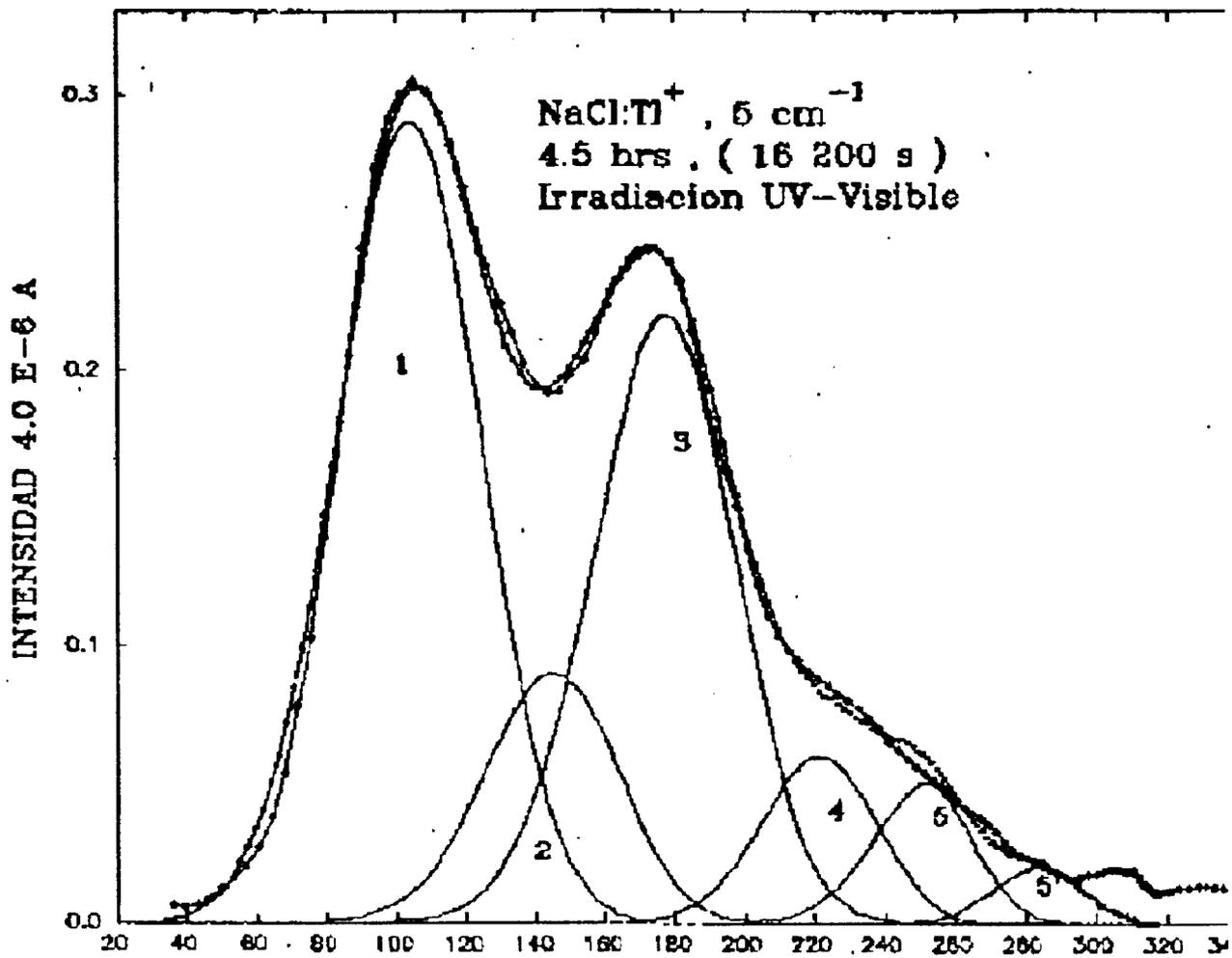


FIGURA 6.9f : Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras NaCl:Tl<sup>+</sup> con  $\alpha= 5 \text{ cm}^{-1}$  , para 4.5 hrs de irradiación con luz UV-Visible.

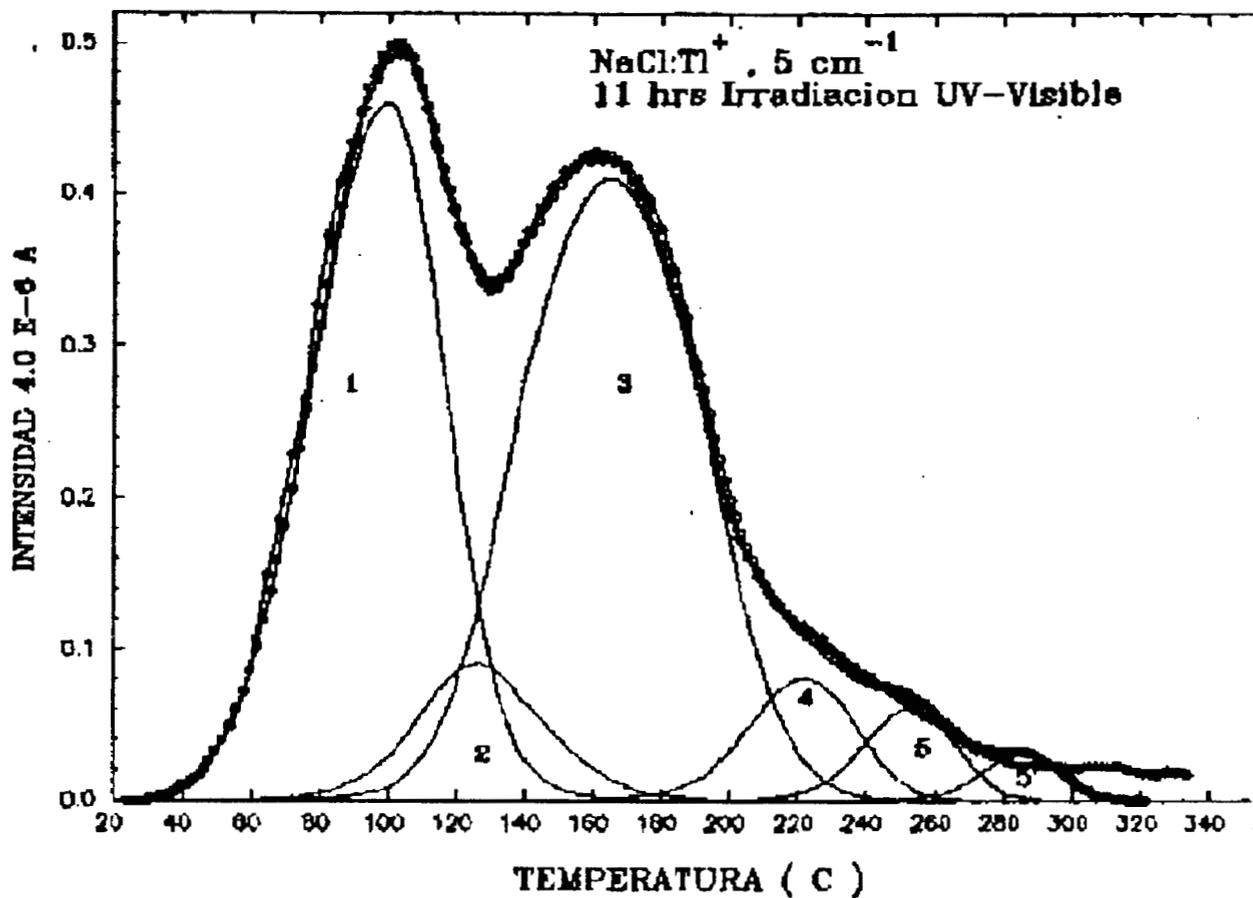


FIGURA 6.9g : Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras NaCl:Tl<sup>+</sup> con  $\alpha = 5 \text{ cm}^{-1}$  , para 11 hrs de irradiación con luz UV-Visible.

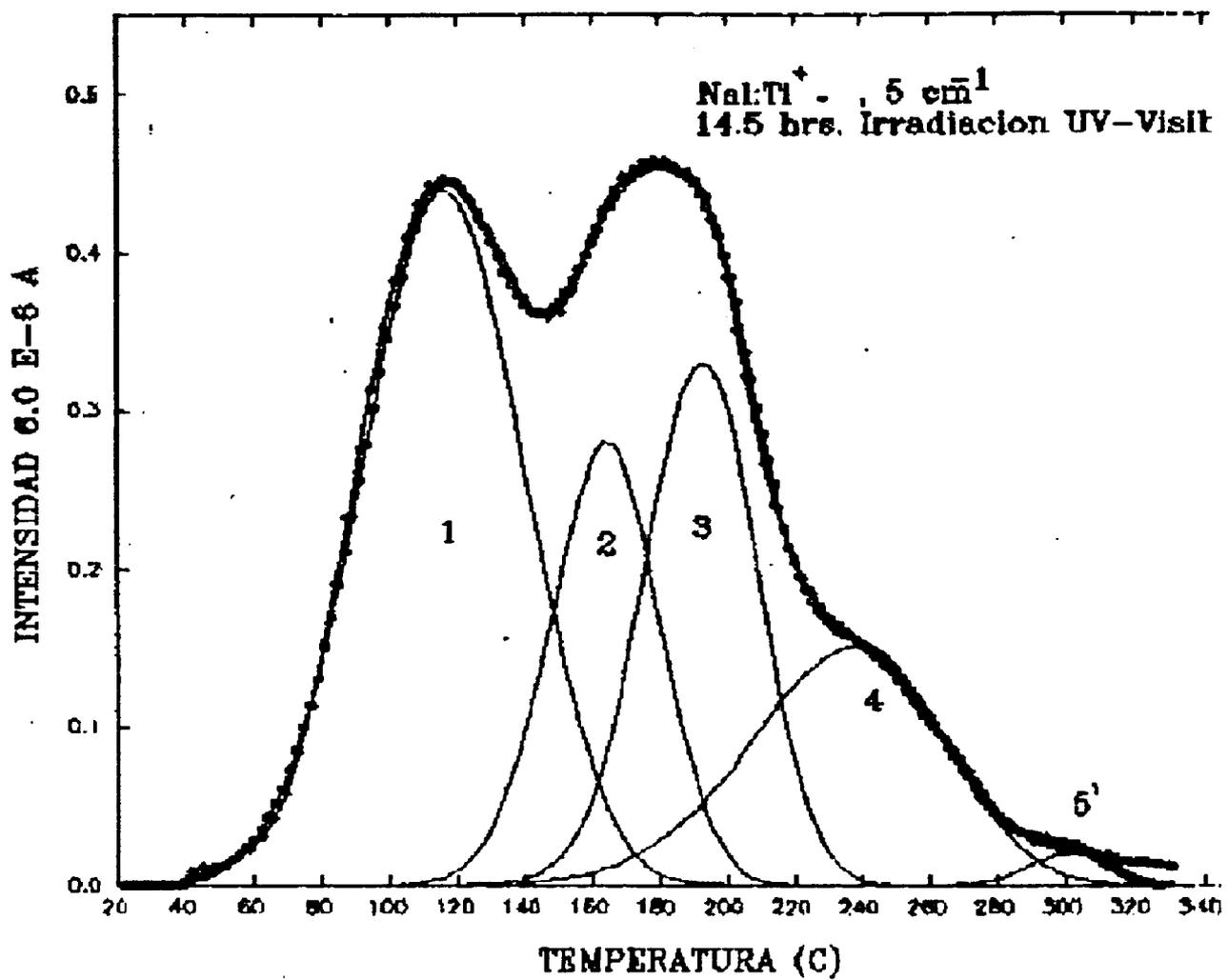


FIGURA 6.9h : Curva de brillo LTE y descomposición de la misma , para muestras NaCl:Ti<sup>+</sup> con  $\alpha = 5 \text{ cm}^{-1}$  , para 14.5 hrs irradiación con luz UV-Visible.

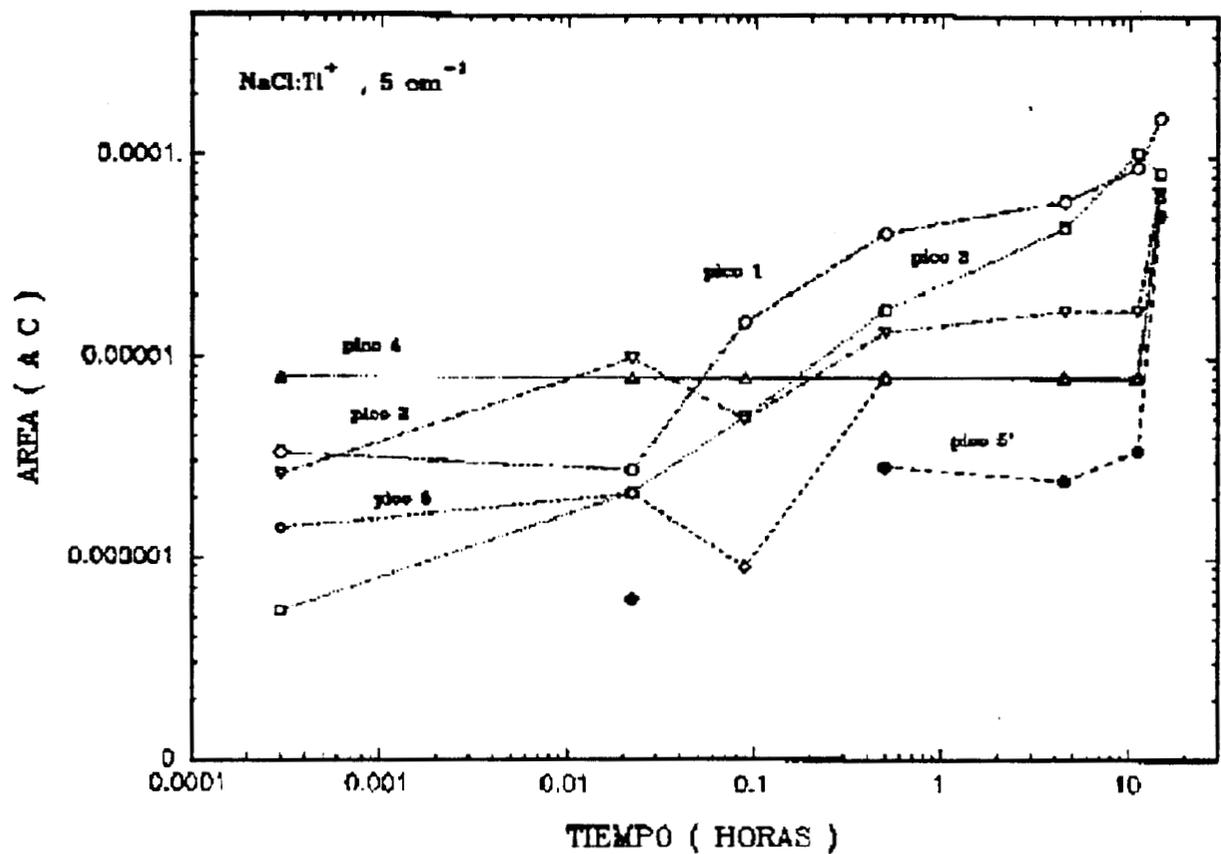


FIGURA 6.10 : Area bajo la curva de cada pico individual LTE como función de tiempo de irradiación , ( muestra de NaCl:Tl<sup>+</sup> con  $\alpha= 5 \text{ cm}^{-1}$  ).

Finalmente como puede observarse de las figuras 6.7 y 6.9 , la forma de las curvas de brillo LTE es muy diferente en dependencia de la concentración de la impureza, ( cuantificada a través del coeficiente de absorción óptica ).

A continuación presentaremos los parámetros determinados para cada uno de los picos LTE de los curva de brillos LTE obtenidos.

## 6.4 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LOS PICOS DE CADA CURVA DE BRILLO LTE.

Determinación de los parámetros LTE de este material por el método del área bajo la curva, ( ver epígrafe 4.5 y Anexo 9.5 ). En la Tabla 6.3 y 6.4 son resumidos los valores del orden de la cinética , energía de la trampa y factor de frecuencia para los picos individuales de las curvas de brillo LTE presentadas en las figuras 6.7 y 6.9.

TABLA 6.3 : PARAMETROS DE LOS PICOS INDIVIDUALES LTE DE LAS CURVAS DE BRILLO PARA MUESTRAS DE NaCl:Ti<sup>+</sup> CON  $\alpha= 1 \text{ cm}^{-1}$ .

NUMERO DE PICO	$\beta^{\circ} K s^{-1}$	$T_m^{\circ} K$	PROFUNDIDAD DE LA TRAMPA,(eV)	FACTOR DE FRECUENCIA ( $s^{-1}$ )	ORDEN DE LA CINETICA
1	5.4	351	0.88	1.22 E-12	1.6
2	5.9	388	1.00	1.51 E-13	1.8
3	4.9	435	1.59	4.80 E-19	1.5
4	5.0	479	1.05	2.36E-10	1.6
5	3.9	531	2.17	2.13 E-22	1.5

El orden de incertidumbre global en la determinación de cada una de los parámetros se estimó como máximo, respectivamente en :  $3^{\circ} K s^{-1}$ , 11 % para la temperatura, 11 % en la profundidad de la trampa, 130 % en el factor de frecuencia y 8 % en el orden de la cinética.

TABLA 6.4 : PARAMETROS DE LOS PICOS INDIVIDUALES LTE DE LAS CURVAS DE BRILLO PARA MUESTRAS DE NaCl:Ti<sup>+</sup> CON  $\alpha= 5 \text{ cm}^{-1}$ .

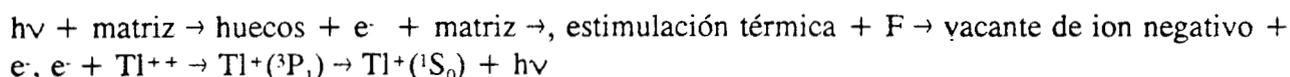
NUMERO DE PICO	$\beta^{\circ} K s^{-1}$	$T_m^{\circ} K$	PROFUNDIDAD DE LA TRAMPA,(eV)	FACTOR DE FRECUENCIA ( $s^{-1}$ )	ORDEN DE LA CINETICA
1	5.1	371	0.89	1.07E-12	1.6
2	4.7	391	1.84	1.62E-24	1.5
3	5.0	436	1.86	2.46E-22	1.8
4	4.0	508	1.18	5.58E-12	1.7
5	3.4	550	3.14	1.88E-29	1.7

De acuerdo con la literatura se reportan los siguientes resultados para las propiedades LTE del sistema NaCl, inducidas por diferentes tipos de radiación:

i.- Partridge J.A, May C.E, 1964, 1964a, orden de la cinética de 0.7 a 1.0, determinada mediante la técnica de decaimiento isotérmico, para el único pico resultante en el intervalo de 25 a 300 ° C con su máximo situado en 535 ° K, ( 262 ° C ) ; con la emisión situada en los 360 nm, con energía de activación de 1.82 eV, en irradiaciones efectuadas con : protones de 10 MeV, o alfas de 40 MeV, o electrones de 2 MeV, desafortunadamente no reportan el tipo e dopantes de sus sistemas, por lo cual es de suponer que están tratando con matrices "puras".

ii.- Aramu F, Brovotto P. y Rucci A., 1966 ; los autores reportan tres picos LTE para sistemas de NaCl irradiados con rayos X, ( 35 KeV, Cu), desafortunadamente no menciona nada acerca del tipo de impurezas contenidas por la matriz, ( por lo que es de suponerse de que se trata de matrices "puras" ), la rapidez de calentamiento que usan es de 0.8 ° Ks<sup>-1</sup>, y los picos LTE que reportan son : 358, 416 y 597 ° K, ( mediante la técnica del calentamiento inicial ), con los siguientes valores en su energía e activación para el primer y tercer pico, ( no reportan valores para el segundo ) : 1.10 y 2.06 eV, a diferencia de los valores de 1.25 y 0.72 eV, reportados por Schwed y Hill ( 1955 ) y por Bonfiglioli *et al*, ( 1959), estos últimos reportan los valores de temperatura de 382, 495 y 589 ° K, al mismo tiempo reportan que estos picos LTE están compuestos por tres bandas de emisión centradas en : 362, 418/432, ( doblete) y 525 nm.

iii.- Joshi R.V y Joshi T.R, 1971 ; reportan resultados para el sistema NaCl:Tl, (el Talio fue introducido a partir de TlCl mediante difusión térmica) ; irradiado con rayos X, ( 30 minutos ), correspondiente al pico LTE de 340 ° K . Un aspecto importante de este trabajo es que correlacionan sus experimentos LTE con medidas de absorción óptica lo cual les permite postular un mecanismo que explica la emisión LTE, el que consiste en lo siguiente : al interaccionar la radiación ionizante con el sistema se producen electrones y agujeros, con los cuales se generan centros F, ( trampas de electrones ) y Centros de recombinación, ( iones Tl<sup>++</sup> que interacciona con electrón para producir iones Tl<sup>+</sup> en estado excitado ); dichos estados de atrapamiento quedan en estados metaestables que al ser perturbados por la estimulación térmica permiten la des-excitación del sistema mediante un proceso de tipo radiativo, es decir :



Los autores hacen énfasis sobre la cercana asociación espacial entre la trampa electrónica y el centro de recombinación, lo cual esta implícito en el mecanismo de des-excitación mediante tunelamiento propuesto en la anterior formula, este mecanismo es muy característico de el Talio.

Finalmente es conveniente observar que los autores utilizan fotones de 460 nm, ( posición de la banda de absorción para los centros  $F'$  ), para correlacionar los espectros de absorción y LTE, y de esta manera postular el papel de los centros F, en el mecanismo propuesto.

iv.- Joshi R.V y Joshi T.R, 1972 ; Este trabajo es análogo al anterior, pero en este estudian la correlación entre el espectro de absorción optica y el espectro LTE de los picos 360 y 390 ° K obtenidos por irradiación con rayos X de sistemas de NaCl:Tl, ( 10<sup>-3</sup> fracción molar de la impureza ), concretamente proponen que el pico de 360 ° K esta relacionado con centros de color del tipo  $F'$

y el pico  $390 \text{ }^\circ\text{K}$  con formación de agregados de centros de color, del tipo *R*; en este último sentido muestran que los espectros de absorción y LTE, son diferentes para muestras con distinta historia térmica, es decir con diferentes procesos de tratamiento térmico, como hemos visto es de esperarse de acuerdo con la referencias dadas en la sección 2.2.2.3

v.- Nehate A.K, Joshi R.V, Kathuria S.P y Joshi R.T, 1982; en este artículo se reporta las propiedades LTE de muestras poli-cristalinas, ( tamaño de malla de  $\langle 80 \rangle$  a  $\langle 120 \rangle$  ), de NaCl:Tl, (  $10^{-3}$  f.m ), sometidas a tratamiento térmico de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  por dos horas, la irradiación se la realizan con rayos  $\beta$ , (  $\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$  ), con una rapidez de dosis del orden de  $700 \text{ Rad min}^{-1}$ , los espectros LTE los obtiene con una tasa de calentamiento de  $200 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . De manera implícita se muestran resultados de espectros LTE para muestras con tratamiento térmico y sin este, dando únicamente el valor de temperatura para cada pico ( los valores son :  $75, 170$  y  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , y  $75, 140$  y  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente ), y finalmente proponen el pico III, (  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  ) de la muestras tratadas como un pico con propiedades dosimétricas.

En particular el material utilizado en esta tesis se sometió a irradiaciones beta con fuentes de  $\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$  y se comprobó que presentaba propiedades LTE, sin embargo su umbral de detección se determinó en el orden de  $0.3 \text{ Gy}$ , y no se siguió investigando, por ser más sensible su respuesta a la radiación UV-Visible.

vi.- Barghare S.P, Joshi R.V, Joshi T.R, Kathuria S.P., 1982; este es el caso más cercano a nuestras condiciones experimentales. Aquí se reportan las propiedades LTE de sistemas NaCl:Tl, (  $10^{-3}$  f.m. ) de muestras micro-cristalinas con tamaño de malla de  $\langle 80 \rangle$  a  $\langle 120 \rangle$ , irradiadas con luz UV-Visible, ( en el intervalo de tiempo de  $2.5 \text{ s}$  a  $32$  minutos), los máximos de los picos LTE se reportan a :  $80, 155$  y  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtenidos con una rapidez de calentamiento de  $200 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Particularmente se propone al pico II como un pico con propiedades dosimétricas para mediciones de radiación UV.

El mecanismo que trata de explicar las propiedades LTE de este pico es mostrado a continuación en la figura 6.7.

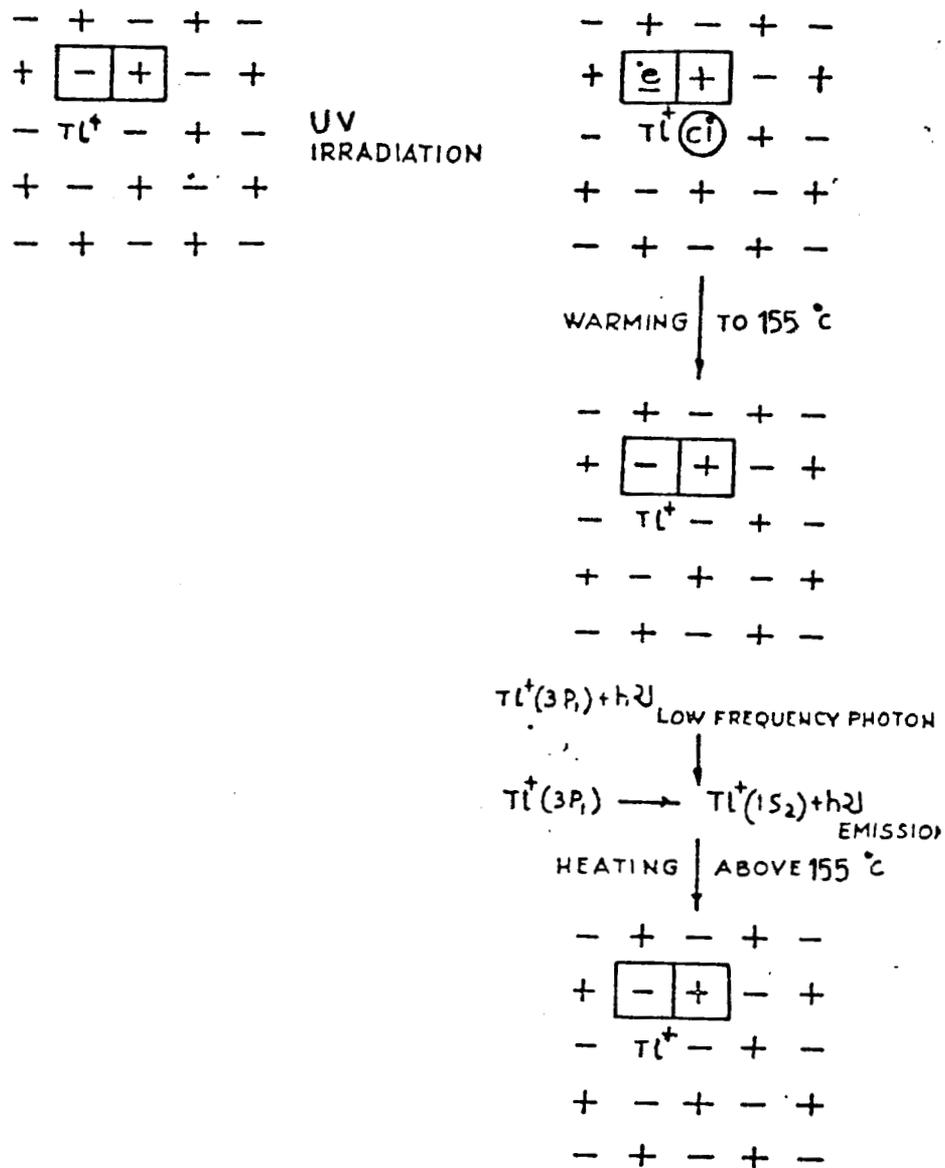


Figura 6.7.- Mecanismo de LTE para el pico II, 155 ° C, del sistema NaCl:Ti<sup>+</sup>, inducido por radiación UV de acuerdo con Barghare *et al*, ( 1982 ).

vii.- Sastry B.S.S 1985 ; en este artículo se resumen las propiedades LTE de diferentes haluros alcalinos con diversos tipos de impurezas, en particular para el sistema NaCl puro reporta tres picos situados en : 130, 175, ( 1.36 eV ) y 208 ° C , cuya banda de emisión esta situada en los 460 nm , observando la presencia de agregados de vacancias. Por otro lado señala al NaCl:Mn<sup>+</sup> con un pico de emisión situado en los 595 nm, lo que coincide con los comentarios de , [ Hernández 1992 ] .

Un aspecto importante de las anteriores referencias, [Partridge J.A, May C.E, 1964, 1964a ; Schwed y Hill , 1955 ; Bonfiglioli *et al* , 1959; Sastry B.S.S 1985 es que marcan los picos de emisión LTE centrados en las bandas : 365, 430 , 450 y 525 nm, *se pueden atribuir a las propiedades intrínsecas de la matriz NaCl* , que son muy semejantes a los encontrados por nosotros a los de las Tablas 6.2 y 6.5, ( claro esto dentro del orden de error e incertidumbre experimental ). Por lo que respecta a la *banda de 270 nm* esta se atribuye a centros alfa , los cuales estan relacionados con mecanismos de tipo excitónico , [ Hernández J.M., 1992].

En lo que a nuestros resultados concierne es clara la dependencia del numero y parámetros de los picos respecto de la concentración de los iones de talio expresada a través de el coeficiente de absorción óptica, como se puede concluir de las Tablas 6.3 y 6.4 . *Un hecho muy importante es que algunos de los valores de el factor de frecuencia son anómalamente altos del orden de 10<sup>18</sup> a 10<sup>21</sup> s, lo cual de acuerdo con la literatura , [Chen et al 1984 ] es indicativo de la presencia de defectos electrónicos y agujeros simultáneamente en el mecanismo LTE , lo cual debe tomarse en cuenta al modelarse con sistemas dinámicos al proceso LTE de esos picos específicos.*

## 6.5 ESPECTRO DE EMISION DE LAS CURVAS DE BRILLO LTE.

Propuesta de un método para la determinación de la Composición espectral de la curvas de brillo LTE , para las muestras de NaCl:Tl<sup>+</sup> irradiadas con UV, con la cual se obtuvo el espectro en tres dimensiones de : temperatura, longitud de onda vs. Intensidad luminosa.

El método consiste de los siguientes pasos.

- 1.- Se eligen condiciones de irradiación constantes para todas las irradiaciones, en nuestro caso : lámpara UV, Oriol modelo : , tiempo de 600 s, corriente de la lampara : 9 A, separación fuente-muestra 16.5 cm.
- 2.- Se selecciona el intervalo de longitudes de onda para la descomposición del espectro de emisión de la curva de brillo LTE, se fijan las longitudes de onda en las cuales se efectuaran las mediciones , en nuestro caso particular : intervalo : 230 nm a 610 nm, en las siguientes longitudes de onda : 230, 250, 270, 290, 310, 330, 350, 370, 390, 410, 430, 450, 470, 490, 510, 530, 550, 570, 590, 610 nm. ( Antes de iniciar la lectura con el equipo LTE se calibra el monocromador con ayuda de un laser de He-Ne ).
- 3.- Se toman lecturas de fondo del equipo para cada longitud de onda señalada, colocando la muestra sin irradiar en cada lectura de fondo con objeto de considerar su contribución a la radiación de fondo por emisión de cuerpo negro.

4.- Se Irradia y se toman las lecturas correspondientes del espectro LTE para cada longitud de onda, cada vez que se inicie un ciclo de irradiación -lectura de la muestra antes de irradiarse la muestra debe darse tratamiento térmico con objeto de garantizar que sus condiciones iniciales no han sido modificadas y evitar la agregación de los defectos en dicha muestra.

5.- En nuestro caso el tratamiento térmico que se tomo fue el de calentar la muestra a  $450^{\circ}\text{C}$  por 15 minutos y después enfriarla rápidamente en un bloque de cobre. Todo esto antes de iniciar cada irradiación.

6.- Procesar la información restando el fondo para cada temperatura y longitud de onda de la matriz de señales obtenidas.

7.- Construir el gráfico de  $I(T,\lambda)$  vs. T vs. Longitud de onda . En la figura 6.11, se presenta el espectro de emisión LTE, obtenido para la muestra de  $\text{NaCl:Tl}^+$ , con  $\alpha= 1\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente se obtiene los valores de los picos de emisión para el espectro de emisión LTE mediante las curvas de iso-intensidad mostradas en la Figura 6.12.

NaCl:Ti, 600 s Irrad. UV ; muestra 3a

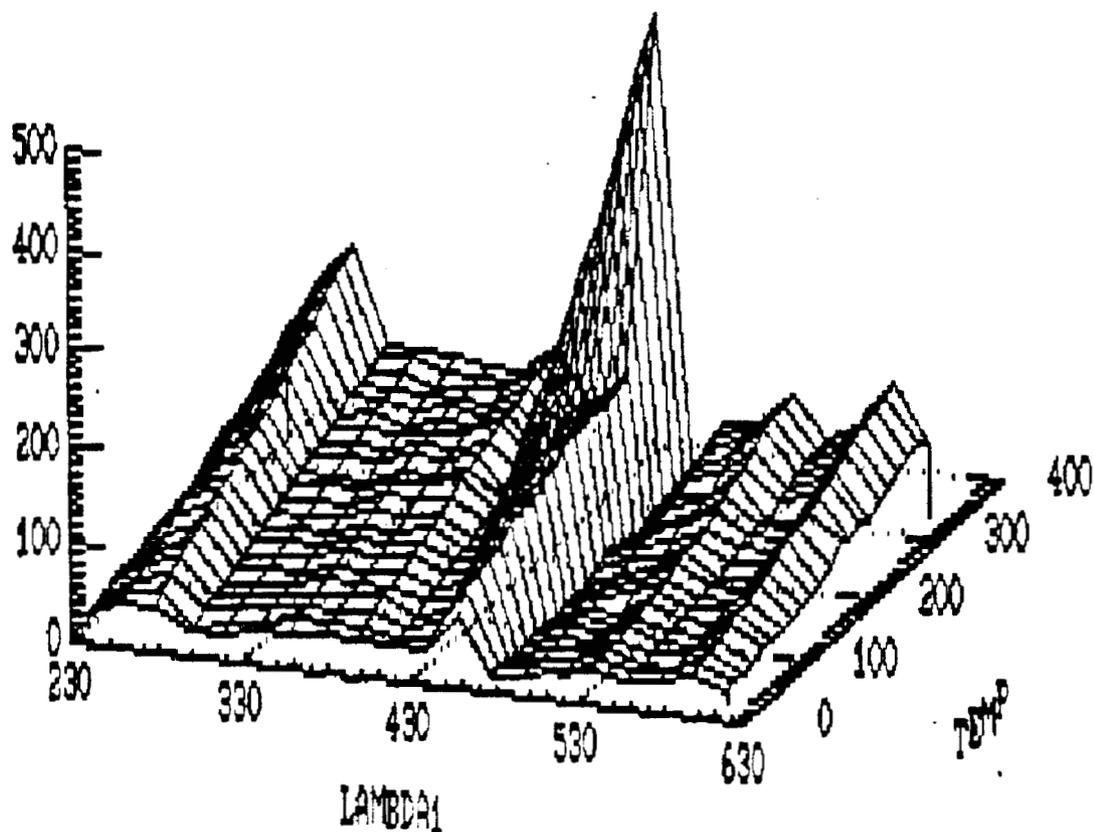


FIGURA 6.11 , ESPECTRO DE EMISION LTE PARA NaCl:Ti<sup>+</sup>, con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , INDUCIDO POR IRRADIACION UV, 600 S.

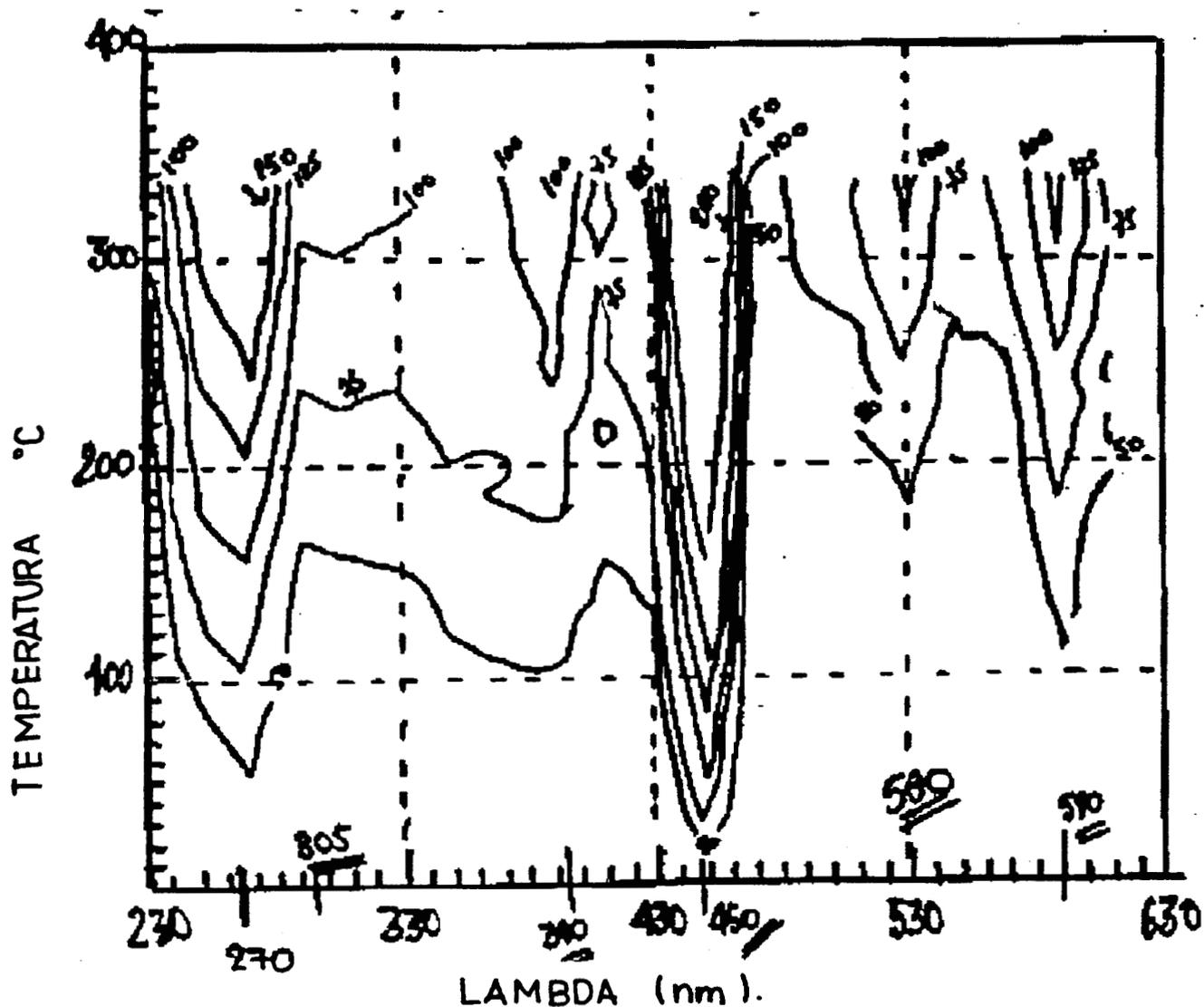


FIGURA 6.12 , CURVAS DE ISO-INTENSIDAD PARA EL ESPECTRO DE EMISION LTE PARA NaCl:Tl<sup>+</sup>, con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , INDUCIDO POR IRRADIACION UV, 600 S.

En la Tabla 6.5 son resumidos los picos de emisi3n del espectro LTE.

TABLA 6.5 : LOS PICOS DE EMISION DE LA CURVA DE BRILLO LTE PARA NaCl:Tl<sup>+</sup>, con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , INDUCIDO POR IRRADIACION UV-VISIBLE , 600 S.

$\lambda_e$ ( nm )	ORIGEN
270	Centros alfa en NaCl dimeros de Tl <sup>+</sup> dimeros de Tl <sup>+</sup> Centros de color del NaCl Centros de color del NaCl iones de Mn <sup>+</sup>
305	
390	
450	
530	
590	

En estas curvas de iso-intensidad se manifiesta claramente como la emisión en los 450 nm quien contribuye sustancialmente en todos los picos LTE a lo largo de el intervalo completo de temperaturas , al igual pero en una menor medida sucede con el pico de emisión de 270 nm.

En lo que respecta a las emisiones de : 590, y 390 nm ,estos contribuyen arriba de los 100° C en adelante, siendo más notoria la emisión de los 590 nm en relación a la de 390 nm.

Finalmente las emisiones de 390 y 305 nm , contribuyen básicamente apartir de los 200 y 160° C, respectivamente, siendo muy débil en relación a cualquiera de los emisiones ya mencionadas la del pico de 305 nm.

## 7 CONCLUSIONES

### 7.1 CONCLUSIONES GENERALES :

6.1.1 En el Capitulo Uno se planteo la necesidad de comprender y conocer los mecanismos que *realmente ocurren* en los procesos de transporte de carga y energía en las trampas y centros de recombinación, con la finalidad de explotar adecuadamente la técnica de la LTE, y poder obtener materiales con respuesta LTE, ( Luminiscencia térmicamente estimulada ), con mejores características metrológicas , es decir , establecer ¿ por qué ?, ¿ cómo ? y ¿ cuanto ?, ¿ en que limites y condiciones ?, etc : los materiales LTE *no presentan una respuesta universal* , [ Horowitz 1991 ], *lo cual es realmente la esencia del problema : el diseño , construcción y caracterización de materiales LTE con respuesta universal*; estamos concientes que este problema aun está aun muy lejos de ser resuelto. Pero en este momento el planteamiento del problema de la falta de universalidad de la respuesta de los materiales LTE, es la esencia del problema.

6.1.2 En el capitulo Dos se han revisado los mecanismos de generación de defectos en cristales de haluros alcalinos , siendo estos clasificados en : *intrínsecos y extrínsecos*, por otro lado se presentaron los modelos físicos de los *Procesos primarios y secundarios* de formación de defectos inducidos por radiación ionizante, destacando que se tratan de *Fenómenos no-lineales o* también conocidos como *Procesos Dinámicos o Fuera de Equilibrio*, siendo estos modelos de producción de defectos con características similares a los descritos para los procesos térmicamente estimulados, ( sistemas de ecuaciones diferenciales acoplados ). Cabe resaltar en estos mecanismos el papel que juegan *los procesos de agregación de las impurezas* que están correlacionados con la historia térmica de los materiales LTE .

6.1.3 El Capitulo Tres abordo la LTE desde el punto de vista de los Procesos Térmicamente Estimulados, ( PTE ), se realizó una revisión de los principales conceptos de los procesos Luminescentes y LTE, al mismo tiempo se resalto *la insuficiencia de caracterizar los procesos LTE solo por tres parámetros : E , b y s , ya que estrictamente una curva de brillo LTE puede depender de hasta ocho o más parámetros en el mejor de los casos ; por lo cual es evidente la necesidad de correlacionar los respuestas obtenidos con LTE con otras técnicas de medición*. Finalmente se destacó el hecho que todos los PTE siguen el mismo modelo matemático : sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas, que como ya se enfátizo son típicas de los Sistemas Dinámicos.

### 7.2 CONCLUSIONES PARTICULARES:

6.2.1 Los espectros de absorción óptica obtenidos son los típicos de haluros alcalinos dopados con impurezas del tipo  $ns^2$ , presentando las bandas *A, B, C y D*, particularmente algunas de estas bandas se asocian a dimeros del Talio con diferente simetría.

6.2.2 Se caracterizó las muestras de  $\text{NaCl:Tl}^{+1}$  por la técnica de Absorción Óptica molecular, el rango de valores para coeficiente de absorción óptico para la banda de absorción *A* , ( $\alpha$ ), fue de : 0.5 a  $14.0 \text{ cm}^{-1}$  .

6.2.3 De acuerdo con la expresión (4.4) el orden de incorporación de la impureza para las muestras con  $\alpha$  de 0.5 a  $14 \text{ cm}^{-1}$  fue de :  $8.0 \times 10^{-5} \%$  a  $2.24 \times 10^{-3} \%$  en fracción molar porcentual respecto a la matriz, ( es decir de :  $1.28 \times 10^{16}$  a  $3.59 \times 10^{17}$  iones de Talio por  $\text{cm}^{-3}$ , esto expresado en ppm de

iones de Talio equivale a : 0.8 ppm a 14.8 ppm ). Aunque tomando en cuenta que la técnica para crecimiento de las matrices de NaCl es de esperarse inhomogeneidades en la distribución de la impureza, [ Hernández J.M, 1992].

6.2.4 Se diseñó y construyó un equipo lector con resolución espectral para espectros LTE, ( ver Capítulo Cinco), el cual ha demostrado ser satisfactorio para medir curvas de brillo LTE y espectros de emisión LTE. Con lo cual se supera las limitaciones experimentales planteadas por los equipos comerciales y así poder obtener una mayor información de las curvas de brillo LTE e incluso poder identificar los defectos o mecanismos responsables de la LTE del sistema NaCl:Tl<sup>+</sup>.

6.2.5 De los espectros de emisión y excitación de la Tabla 6.2 se puede concluir:

*las bandas de emisión de 298 y 480 nm, ( de la Tabla 6.2 ), como características de agregados moleculares del ion Talio , y las bandas : 365, 430 , 450 y 525 nm, se pueden atribuir a las propiedades intrínsecas de la matriz NaCl ; por lo que respecta a la banda de 270 nm esta se atribuye a centros alfa , los cuales están relacionados con mecanismos de tipo excitónico , [ Hernández J.M. , 1992]. En cuanto a el origen de la banda de 585 nm se atribuye a los iones de Mn<sup>+</sup> , [ Hernández J.M. , 1992 ; Sastry 1985 ].*

6.2.5 De las figuras 6.5 y 6.6 ,de el área del curva de brillo LTE bajo la curva como función del tiempo de irradiación , podemos concluir que se observa las zonas típicas de las curvas de coloración mencionadas en la secciones 2.2.2.4 y 2.2.2.5, lo cual de alguna manera nos permite apoyarnos sobre este hecho experimental y para en un futuro proponer un *modelo dinámico de formación e interacción de defectos* inducidos por irradiación UV-Visible para el sistema NaCl:Tl<sup>+</sup> o contrastar cuantitativamente , ( ya que cualitativamente son consistentes ), dichos datos experimentales con los modelos propuestos en la referencia , [ F. Agullo-López y F. Jaque, 1973 ; M. Aguilar, F. Jaque, F. Agullo-López, 1982 ].

6.2.6 De los curva de brillos LTE , su descomposición y área de cada pico bajo la curva como función del tiempo, mostrados en las figuras : 6.7, 6.8 6.9 y 6.10, se puede concluir :

- Que el sistema NaCl:Tl<sup>+</sup> es un material con alta sensibilidad LTE, ya que al ser irradiado con luz UV-Visible, presenta señales notorias de LTE en nuestro sistema de medición del orden de 0.4  $\mu$ A para un tiempo de irradiación de 1 s.

- *De la Figura 6.8 , se observa que los que denominamos picos 1,2 y 3 presentan una proporción lineal entre su intensidad integrada vs tiempo de irradiación ; característica importante para su aplicación en dosimetría UV-visible.*

- *También de la Figura 6.10 , se observa que los que denominamos picos 1 y 2 presentan una proporción lineal entre su intensidad integrada vs tiempo de irradiación ; característica importante para su aplicación en dosimetría UV-visible.*

- Que existe una dependencia de la forma del curva de brillo LTE y número de picos respecto a la concentración de la impureza.

- Para las muestras de ambas concentraciones existe una evolución de sus curva de brillos LTE como función del tiempo, la cual *a grosso modo* es la siguiente : a tiempos de irradiación cortos de los primeros picos son poco relevantes en relación a los picos de "altas " temperaturas, invirtiéndose este comportamiento conforme se incrementa el tiempo de irradiación , existiendo un mecanismo de competencia entre ellos el cual es complementario, ( figuras 6.8 y 6.10).

- Los picos 1 y 2 de NaCl:Tl con  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$  y el pico 3 de  $\alpha = 5 \text{ cm}^{-1}$  : presentan linealidad conforme se incrementa el tiempo de irradiación , por lo que pueden tener interés para aplicaciones dosimétricas, ( ver figuras 5.8 y 5.10).

6.2.7 En las Tablas 6.3 y 6.4 son resumidos los valores de  $E, b$  y  $s$ , para las muestras estudiadas con diferente coeficiente de absorción, determinado que el orden de incertidumbre global en cada una de los parámetros se estimó como máximo, respectivamente en :  $3 \text{ } ^\circ\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ , 11 % para la temperatura, 11 % en la profundidad de la trampa, 130 % en el factor de frecuencia, y 8 % en el orden de la cinética.

6.2.8 Un hecho muy importante es que algunos de los valores de el factor de frecuencia son anormalmente altos del orden de  $10^{-29}$  a  $10^{-19} \text{ s}^{-1}$ , lo cual de acuerdo con la literatura , [Chen et al 1984 ] es indicativo de la presencia de defectos electrónicos y huecos simultáneamente en el mecanismo LTE , lo cual debe tomarse en cuenta al modelarse con sistemas dinámicos al proceso LTE de esos picos específicos.

6.2.10 La técnica propuesta para la descomposición espectral de la curva de brillo LTE, es adecuada , aunque tiene el inconveniente de ser tediosa de la cual se desprende las siguientes conclusiones, ( junto con la información bibliográfica obtenida ) , en relación a los picos de emisión medidos y resumidos en la Tabla 6.5:

*- Que el mecanismo de LTE del NaCl:Tl<sup>+</sup>, se debe fundamentalmente a propiedades intrínsecas de la matriz NaCl, a través de la formación o inducción de centros de color y de la impureza ya sea como monómero o como agregados de orden superior, ( dimeros, etc ), estimulan o inhiben la formación de estos centros al comportarse como trampas electrónicas.*

### 7.3 RECOMENDACIONES.

7.3.1 Mejorar la técnica de crecimiento de los cristales con objeto de evitar la inhomogeneidades en a las muestras y su contaminación por otros átomos, lo cual debe conducir a muestras reproducibles.

7.3.2 Proponer un modelo dinámico que simule o trate de explicar la evidencia experimental encontrada, principalmente :

-Curvas de respuesta para Intensidad de la curva de brillo integrada como función del tiempo de irradiación.

-Evolución de las curva de brillo LTE como función del tiempo y la concentración de la impureza.

-Parámetros de los curva de brillo LTE en forma integral es decir de forma simultanea para los n-picos encontrados , en especial los factores de frecuencia demasiado altos.

-Curva de brillos de emisión LTE que contemple el papel de los centros  $F$ .

7.3.4 Conducir un estudio completo para la caraterización dosimétrica de los picos señalados para su aplicación en dosimetría UV-Visible.

7.3.5 Finalizar el acoplamiento del equipo lector LTE con una Computadora personal, con objeto de automatizarlo y optimizar su funcionamiento.

## 8 BIBLIOGRAFIA

Aguilar M., F. Jaque y Agullo-López F., "Computer simulation of coloring curves in alkali halides by using a heterogeneous nucleation model", *Rad. Effects*, **61**, pp.215-222, 1982.

Agullo-López F., F. Jaque, " Unified model for all stages of the F-Coloring of NaCl", *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, pp.1949-1960, 1973.

ANSI-N13.11-1983: " American National Standard for Dosimetry - Personal Dosimetry Performance-Criteria for Testing ", American National Standards Institute 1430 Broadway, New York 100/18. , U.S.

Aramu F, Brovetto P., Rucci A., " Activation energy in NaCl thermoluminescence ", *Phys. Letters*, **23**, NO. 5, 308-309, 1966.

Azorín N. J., " Luminiscence Dosimetry ", Ediciones Técnico Científicas S.A. de C.V., ISBN 968-499-794-9, México, 1990.

Barghare S.P, Joshi R.V., Joshi R.T., Kathuria S.P, " Intrinsic thermoluminescence of NaCl:TI in UV dosimetry ", *Rad. Effects*, **66** , 217-222, 1982.

Beiser A., " Conceptos de Física Moderna ", Editorial Científico-Técnica , Instituto Cubano del Libro, La Habana, Cuba, 1975.

BEIR V, 1990 : " Health Effects of Exposure to Low Levels of Ionizing Radiation ", Committee on Biological Effects of Ionizing Radiations, Board on Radiation Effects Research, Commission on Life Sciences, National Research Council; National Academy Press, Washintong D.C.,1990, U.S.A.

Bonfiglioli G., Brovetto P., Cortese," Thermoluminescence and F-centers. II. Experimental", *Phys. Rev.*,**114**, 956-960, 1959

Braun E., " Arquitectura de los Sólidos y Líquidos ", Colección la Ciencia desde México No. 26, SEP, FCE, CONACYT, primera edición, México, D.F, 1987.

Brown F. C., " Física de los Sólidos : Cristales iónicos,vibraciones de las redes e imperfecciones ", Ed. Reverté, España,1970.

Chen, R.,: " On calculation of activation energies and frequency factors from glow curves", *J. Appl. Phys.*, **40**, 570, (1969).

Chen R., Kirsh Y., : " Analysis of Thermally Stimulates Processes ", International Series on the Science of Solid State Vol. 15., Pergamon Press, First Edition , ISBN 0-08-022930-1, Exeter, U:K., 1981.

Chen R., Mathur V.K., Rhodes J.F., M.D. Brown , McKéever S.W., Bull R.K., " Thermoluminescence Governed by Simultaneous Thermal Stimulation of Electrons and Holes ", *Phys. Stat. Sol.*,**126**, 361- 369, 1984.

Di Bartolo B, " Luminescence of inorganic solids ", Plenum Press New York, ISBN 0-306-40034-0,

International Scholl of Atomic and Molecular Spectroscopy, Erice , Italy, 1978.

Falicov L. M. , " La estructura electronica de los solidos ", Serie de Fisica, monografia NO. 3, Secretaria de la OEA, Programa Regional de Desarrollo Cientifico y Tecnologico, 3ra Edicion, Washington, USA, 1980.

Farge Y., Fontana M. P.,, " Electronic and Vibrational Properties of Point Defects in Ionic Crystals ", Series in Crystalline Solids, ISBN 0-444-85272-7, North-Holland Publishing Co., Netherlands, 1979.

Fillard J.P., Gasiot J., Manifer J.C.,: " New approach to thermally stimulated transients : Experimental evidence for ZnSe:Al crystal ", Phys. Rev., **18B**, 4497-4508, 1978.

Furetta C, Weng P.S, Mashesh K., " Thermoluminescence in solids and its aplicaciones ", ISBN-1-870965-01-9, Nuclear Technology Publishing, Ashford, Kent TN25 4NW, England, 1989.

Garcia-Colín S. L. Notas del Curso de Mecánica Estadística, Depto. de Física, CBI, UAM-Iztapalapa, México, D.F., Agosto de 1991.

Grogan D , Bradley R.P., Mattioli A., " Uniformity and stability of LiF sensivity - A review of fourteen years' monitoring experience ", Rad. Protec. Dos., **34** , NO. 1/4 , pp. 109-102, 1991.

Harshaw, " TLD System & Materials : Performance specifications / product information ", Engelhard Corporation, Harshaw/Filtrol Partnership , 6801 Cocran Road, Solon Ohio 44139, Phone 1-800-452-5656, Telex,196166, USA.

Hernández A. J.M., " En Busqueda de sistemas termoluminiscientes eficientes con una banda ancha de emisión en la región visible ", IV Congreso Nal. de Dosimetria Termoluminisciente, UAM-Iztapalapa, Méx. D.F.,Sept. 12-13, 1991.

Hernández A. J.M., comunicacion personal, **1992**.

Herhs N.H, " Proposed excitonic mechanism of color-center formation in alkali halides ", Phys. Rev., **148**, 2, pp.928-932, 1966.

Hill J.J , Schwed, J. Chem. Phys., **23**, 652, 1955.

Horowitz Y., : " Thermoluminescence & Thermoluminescent Dosimetry ", Volumen I,ISBN 0-8493-5664-4; vol.II, ISBN 0-8493-5665-2 ; vol.III, ISBN 0-8493-5666-0; CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A, 1984.

Horowitz Y.S., " The Annealing Characteristics of LiF:Mg,Ti ", Rad. Prot. Dos.1, **30**, 219-230, 1990.

Horowitz Y.S., " Editorial : Fading in LiF:Mg,Ti. ",Rad. Prot. Dos., **32**, 1147, 1990.

Horowitz Y.S., " Editorial : More on the non-universality of dosimetric properties LiF:Mg,Ti.

Rad. Prot. Dos., **35**, NO.1,3-4, 1991.

Huang K, " Statistical Mechanics ", Jhon Wiley, N.Y.,USA,1963.

Jacobs P.W.M., " Alkali halide crystals containing impurity ions with the  $ns^2$  ground-state electronic configuration ", J. Phys. Chem . Solids, **52**,1, pp.35-67, 1991

Joshi R.V, Joshi R.T , " Thermoluminescence of NaCl:TI at 340 ° K ", J. Luminescence , **3**, 389-394, 1971.

Joshi R.V, Joshi R.T , " Traps responsible for 360 and 390 ° K glow peaks in X-irradiated NaCl:TI ccystals ", Acta Cryst., **A28**, 355-356, 1972.

Kelly P., Laubitz M.J.,Braunlich P., " Exact Solutions of the Kinetic Equations Governing Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity "., Phys. Rev., **4B**, 1960-1968, 1970.

Kittel C., " Elementary Statistical Physiscs ", Fith Printing, Jhon Wiley & Sons , InC., USA, 1967.

Kittel C. " Introduction to Solid State Physics ", Fourth Edition, Inst. Cubano del Libro , Cuba, 1972.

Kivitis P., Hagebeuk H.J.L., " Evaluation of the Model for Thermally Stimulated Luminescence and Conductivity : Realiability of Trap depth determinations "., J. Lumin.,**15**,1-27,1977.

Kramer B.,1988 : " The Art of Measurement , Metrology in Fundamnetal and Applied Physics ".,Weinheim,Basel;Cambridge; New York, VCH Publishers. ISBN 3-527-26974-6,N.Y. , USA.

Maxia V. Nonequilibrium thermodynamics of thermolumenescent process",Phys. Rev. B., **17**, 8 ,pp.3262-3268 , 1978.

Maxia V., " Nonequilibrium thermodynamics of luminescent processes in solids ", Phys. Rev. B., **21**, 2, pp.749-759,1980.

McKeever S.W.S.: " Thermoluminescence of Solids "., Cambridge University Press, First Edition, ISBN 0-521-24520-6, Cambridge, U.K.,1985.

McKeever S.W.S., "Thermoluminescence in the Alkali Halides ", special issue on Thermoluminescence materials, Rad. Prot. Dos., **8** , 2-23, 1984.

McKeever S.W.S., Horowitz Y.S., " Charge Trapping Mechanisms and Microdosimetric Processes

in Lithium Fluoride ", *Radiat. Phys. Chem.*, **36** , 31-46, 1990.

Morales Payán. R ., Alvarez Romero J.T. " Caracterización Estadística de DTL para Dosimetría Personal "., II Seminario Nal. Sobre Dosimetría Termolumincente, ESFM-IPN, Méx. D.F., Septiembre de 1989.

Muñoz H. G., " Daños por Irradiación en Monocristales de KBr Contaminados con Europio Divalente ", Depto. Física, CBI, UAM-Iztapalapa, Tesis de Maestría, 1987.

Muñoz A.F., *et al* , " Agregation kinetics of  $\text{Eu}^{2+}$ -cation vacancy dipoles in alkali halides : Dimer versus trimer formation ", *Phys. Rev.*, **B31**, 8196-8205, 1985a.

Muñoz A.F. *et al* , " Dimer formation at the earlier state of dipole clustering in manganese-doped NaCl and KCl ", *Phys. Rev.*, **B32**, pp. 8408-8411, 1985b.

Muñoz H.G., " Radiation damage in europium-doped KBr", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, pp. 847-861, 1988.

Nussbaum A., " Teoría de Grupos Aplicada para químicos físicos e ingenieros ", Editorial Reverté, España, 1974.

Nehate A.K., Joshi R.V., Kathuria S.P., Joshi T.R., " Beta radiation dosimetry using NaCl:Ti(T) thermoluminescent phosphor ", *Rad. Effects*, **62**, 101-106, 1982.

Orton Colin G., " Radiation Dosimetry , Physical and Biological aspects ", Plenum Press , ISBN 0-306-42056-2, 1986, New York, USA.

Partridge J.A, May C.E., " Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides", *J. Chem. Phys. Rev.*, **40** ,N0. 5, 1401-1409, 1964

Partridge J.A, May C.E., " Anomalous thermoluminescence kinetics of irradiated alkali halides ", *J. Chem Phys.*, **41** , 797-798, 1964a.

Plato P., Hudson G., " Performance Testing of Personal Dosimetry Services : Procedures Manual ", Washington D. C. : Division of Technical Information and Document Control, U.S. Nuclear Regulatory Commission ; 1980a ; NUREG/CR-1063.

Plato P., Hudson G., " Performance Testing of Personal Dosimetry Services : Report of a Two-Year Pilot Study , Oct. 77-Dec.79 ", Washington D. C. : Division of Technical Information and Document Control, U.S. Nuclear Regulatory Commission ; 1980b ; NUREG/CR-1064.

Plato P., Hudson G., " Performance Testing of Personal Dosimetry Services : Supplementary Report of a Two-Year Pilot Study , Oct. 77-Dec.79 ", Washington D. C. : Division of Technical Information and Document Control, U.S. Nuclear Regulatory Commission ; January 1980c ;

Plato P., Hudson G., " Performance Testing of Personal Dosimetry Services : Alternatives and Recommendations for Personnel Dosimetry Testing Program ", Washington D. C. : Division of Technical Information and Document Control, U.S. Nuclear Regulatory Commission ; July 1980 ; NUREG/CR-1593.

Randall J.T., Wilkins M.H.F., " The phosphorescence of various solids ", Proc. Roy. Soc. Lond., **184**,347-364, 1945a.

Randall J.T., Wilkins M.H.F., " Phosphorescence and electron traps. I. The study of the trap distribution", Proc. Roy. Soc. Lond., **184**, 366-389, 1945b.

Randall J.T., Wilkins M.H.F., " Phosphorescence and electron traps. II. The Interpretation of long-period phosphorescence ", Proc. Roy. Soc. Lond., **184**, 390-407, 1945c.

Randall J.T., Wilkins M.H.F., " Short period Phosphorescence and electron traps " , Proc. Roy. Soc. Lond., **184**, 408-433, 1945d.

Ratnam V.V., " Thermally Stimulated Luminescence Phenomena in Defect Centre Studies in Alkali Halides ", Nucl. Tracks., **10**, 33-45, 1985.

Reitz J.R, Milford F.J, Christy R W., " Fundamentos de la Teoría Electromagnética ", ISBN 968-50-0137-5, tercera edición, Fondo Educativo Interamericano, México, 1984.

Rivas S. J. F., " Modelos cinéticos del proceso secundario de coloración en cristales de haluros alcalinos contaminados por impurezas divalentes ", Tesis de Maestría en Física, Depto. de Física, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-Iztapalapa , México, D.F., Nov. 1987.

Rubio O.J. , " Procesos luminiscentes en sólidos ", Ciencia, **37**, 169-184, 1986.

Sastry S.B.S., " Thermoluminescence in Alkali Halides ", Nucl. Tracks., **10**, 9-20, 1985.

Rubio J.O, " Doubly-Valent rare earth ions halide crystals ", J.Phys. Chem. Solids, **52**,1, pp. 101-174,1991.

Scharmann A., " Proceeding of the III International Conference on Luminescence Dosimetry ", Panel Discussion, pp 1209-1218, Riso Report No. 249, ( part III ), 11-14 October 1971.

Schiff L. I., " Quantum Mechanics ", Physics Series , McGraw-Hill International Editions, Third Edition , ISBN 0-07-Y85643-5, Singapore, 1968.

Seitz F., " Interpretation of the properties in alkali halide-Thallium phosphor ", J. Chem. Phys., **6**, pp. 150-162, 1938.

Seitz F., "Modern Theory of solids ", International Series in Pure and Applied Physics , McGraw Hill Book Co. Tokyo, Japan,1940

S. Ramos B., J. Hernández A., H. Murrieta S., J. Rubio O., " Model for F-Center production in alkali halides doped divalent cation impurities that change their valence state by irradiation ", Phys. Rev. B, **31**,12,pp. 8164-8170, 1985 .

Townsend P.D., " Models of defect formation in alkali halides", J.Phys. C : Solid Stated Phys., **9**, pp. 1871-1877, 1976.

Toyotomi Y. , Onaka R., " Trapped electron centers and trapped hole centers in heavily doped KCl:Tl. I.- Thermal glow study", J. Phys. Soc. Japan , **46**,N0.6, 1861-1868, 1979

Toyozawa Y., " A proposed model of excitonic mechanism for defect formation in alkali halides ", J. Pyhsical Soc. Japan, **44**, 2, pp. 482-488, 1978.

Tsuboi T., Jacobs P.W.M., " Optical studies of  $ns^2$ -ion dimer centers in alkali halide crystals ", J. Phys. Chem. Solids, **52**,1,pp.69-80, 1991.

Wagner W.U. , " Absortionsbanden und oszillatoretärken von KCl:Tl-Einkristallen bei verschiedenen Tl-konzentrationen", Zeitschrift für Physik, **181** , pp. 143-161, 1964.

## 9 ANEXOS.

### 9.1 ANALISIS DE IMPUREZAS DE LA MATRIZ USADA EN LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

MATRIZ DE NaCl.

Generales :

Marca : J.T. Baker S.A de C.V., Xalostoc , México ; Número de catalogo del producto : 3624 ; Lote : 524 902.

Características fisico-químicas :

Peso molecular : 58.44.  
NaCl : 99.76 %  
Material insoluble : 0.0005 %  
PH sol. % a 25 °C : 6.6 %  
Ioduros ( I ) : 0.0005 %  
Bromuros ( Br ) : 0.002 %  
Cloratos y Nitratos ( NO<sub>3</sub> ) : 0.001 %  
Sulfatos ( SO<sub>4</sub> ) : 0.001 %  
Bario ( Ba ) : 0.001 %  
Calcio, Mg, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitados : 0.005 %  
Potasio : 0.015 %  
Compuestos nitrogenados : ( N ) : 5 ppm  
Fosfatos : ( PO<sub>4</sub> ) : 3 ppm  
Metales pesados ( Pb ) : 1 ppm  
Hierro : 0.3 ppm

### 9.2 CARACTERISTICAS DEL ESPECTROFOTOMETRO PERKIN ELMER , MODELO : LAMBDA 5 Y PARAMETROS DE OPERACION.

a.- Parametros de Operación :

Método : Barrido /manual.  
Modo de las ordenadas : Absorbancia  
Rendija : 2 nm.  
Respuesta : 0.2 s.  
Lámpara : 320.0 nm.  
Ciclos/tiempo : 1/0.05 minutos.  
Resolución del pico : 0.500 angstrom.  
Rango de longitud de onda( Absc min/max ) : 190.0/350  
Formato de la abcisa : 20 nm/cm.

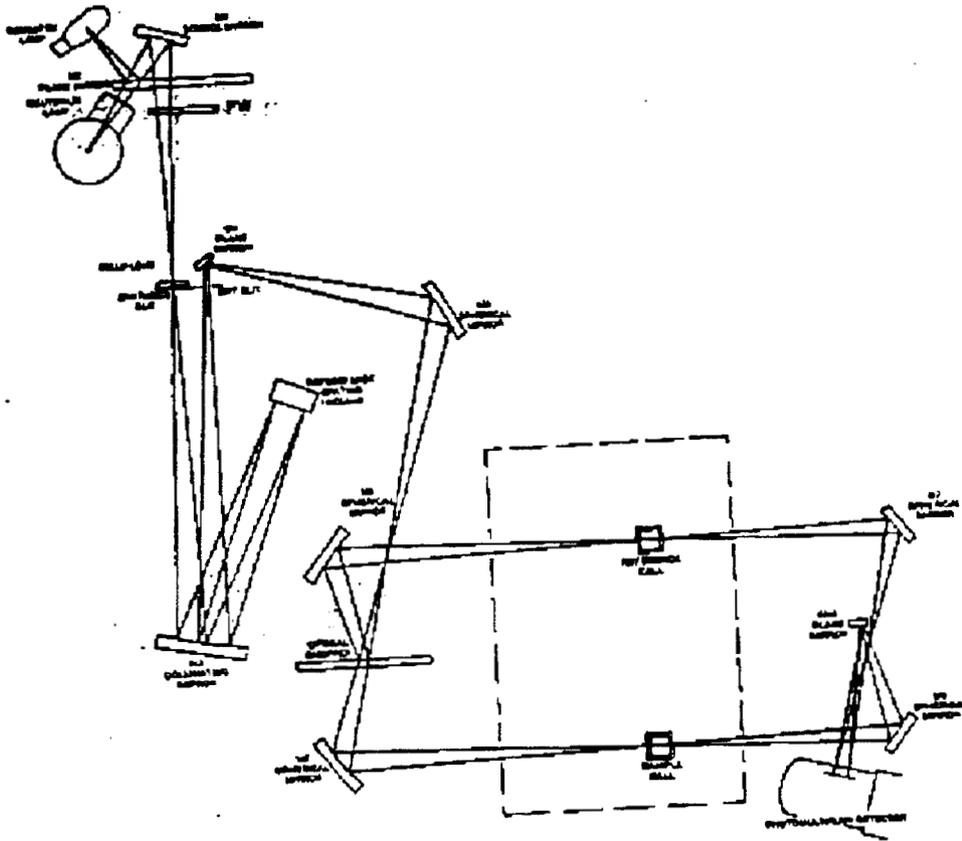


Figura 9.1 : esquema óptico del espectrofotometro Perkin-Elmer , Lambda-5.

### 9.3 DIAGRAMA ÓPTICO DEL ESPECTROMETRO DE FLOURESCENCIA PERKIN ELMER, MODELO LS-5.

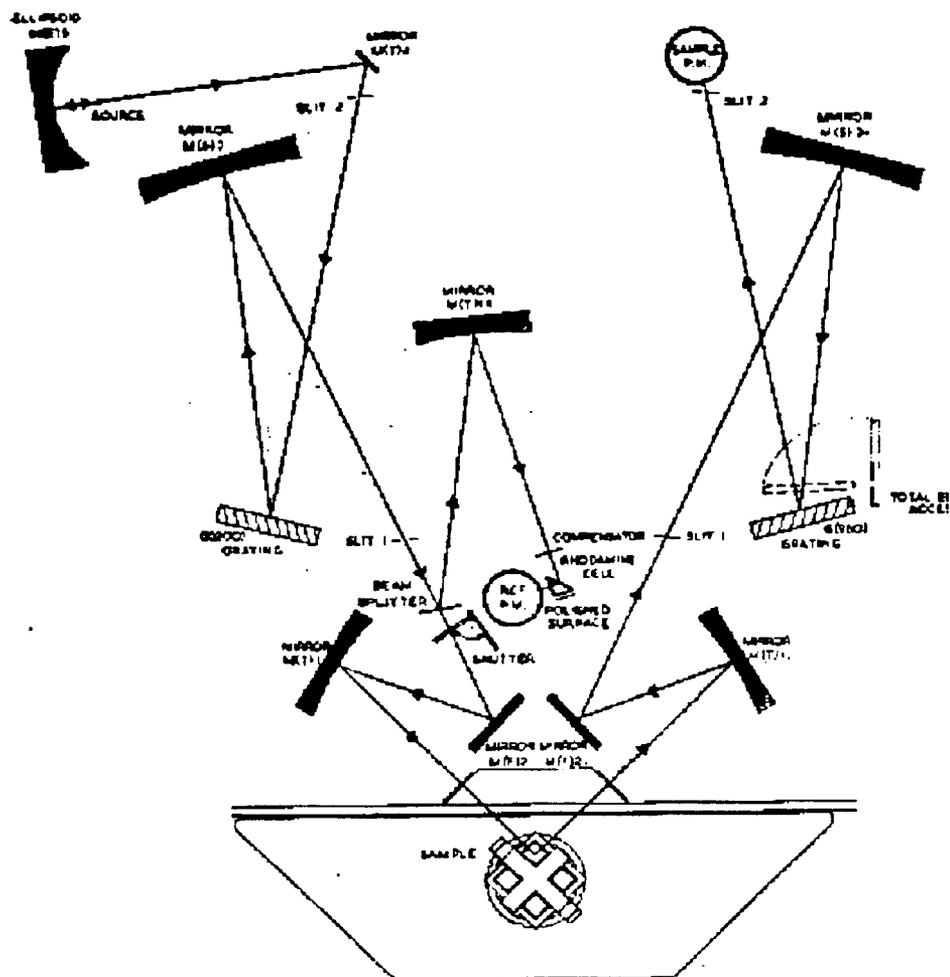


Figura 9.2 .-Diagrama óptico del espectrometro de flourescencia PE-LS-10.

## 9.4 DATOS TECNICOS DEL TUBO FOTOMULTIPLICADOR FEU-27.

- a.-Fotomultiplicador modelo : FEU-27, Fabricación soviética .
- b.-Material del fotocatodo : Bi-Cs-Ag, ( S-10 ).
- c.-Región de sensibilidad espectral : 300-800 nm.
- d.-Región de sensibilidad espectral máxima : 480-520 nm.
- e.-Número de dinodos : 11 .
- f.-Diametro nominal de fotocatodo : 25 mm.
- g.-Peso : 40 g .
- h.-Sensibilidad del fotocatodo : 55 mA lm<sup>-1</sup>.
- i.-Limite de Sensibilidad : 3.1X10<sup>-12</sup> lm Hz<sup>-1/2</sup>
- m.- Sensibilidad del anodo :

Sensibilidad del anodo, A lm <sup>-1</sup>	Tension de alimentación, V	Corriente oscura, A
1	1 000	2X10 <sup>-9</sup>
10	1 280	
30	1 400	

- n.-Condiciones máximas de explotación :

	Máxima	Mínima
Corriente anodica		
Tensión de alimentación	1 800 V	900 V
Temperatura Ambiente	50	-60

## 9.5 PROGRAMA DE COMPUTO PARA EL CALCULO DE LOS PARAMETROS : $E$ , $b$ Y $s$ , ASOCIADOS A LA CURVA DE BRILLO LTE.

El siguiente programa de computo en lenguaje BASIC fue empleado para el calculo de los parámetros asociados a la curva de brillo LTE , es una implementación del programa dado en , [Chen y Kirsh, 1981], desarrollada por el Dr. José Manuel Hernández A. del IFUNAM la cual amablemente nos suministró ; el cual a su vez se modificó para considerar la escala de temperaturas de acuerdo con el programa TMPK.BAS, modificación desarrollada para esta tesis por el autor de la misma.

\*\*\*\*\* PROGRAMA : TERLU1.BAS \*\*\*\*\*

```
10 DIM DOT%(10),NIT%(10),O%(10),SSR%(10),SSC%(10),SUB$(10),MN(10),MX(10),
ST(10),X(1,200),Y(1,200),EQUIS(1,200),YE(1,200),XL(200),YL(200),A(200),Z(200),
V(200),W(200)
20 CLS:BC=8.617E-05:DR=.1
30 LOCATE 10,2:INPUT"NOMBRE DEL ARCHIVO: ";NAS$
40 NAS$=NAS$+".ENG"
50 OPEN NAS$ FOR INPUT AS #1
60 INPUT #1,TITLES$
70 INPUT #1,LIN$
80 INPUT #1,VAXL$
90 INPUT #1,HAXL$
100 INPUT #1,CF%,NG%
110 INPUT #1,TYP$
120 INPUT #1,NS%,LO%
130 INPUT #1,XMN,XXM,XXST
140 INPUT #1,NIT%(1),DOT%(1),O%(1),SSR%(1),SSC%(1)
150 INPUT #1,SUB$(1)
160 INPUT #1,MN(1),MX(1),ST(1)
170 FOR I=1 TO NIT%(1)
180 INPUT #1, EQUIS(1,I),YE(1,I)
190 XL(I)=EQUIS(1,I):YL(I)=YE(1,I)
200 NEXT I:CLOSE:CLS
210 ' c es el intervalo de tiempo en la digitaliz y entrada x en arch eng
220 C=XL(3)-XL(2):NTP=NIT%(1)
230 CLS:LOCATE 2,2:PRINT "intervalo de tiempo=",C,"#de pto=",NTP
240 LOCATE 4,2:PRINT"tiempo extremo=",XL(NTP)
260 CHAIN "TMPK",10,ALL
262 LOCATE 6,2:TIK =TK(1)
280 LIM1=INT(NTP/10)+1:FOR J=1 TO LIM1
290 X(1,10*J)=TK(J+1)
300 INC=(X(1,10*J)-TIK)/10:FOR K=1 TO 9:X(1,10*(J-1)+K)=TIK+INC*K:NEXT K
310 TIK=X(1,10*J):NEXT J
320 ' entrada de datos para disminuir la linea base
330 LOCATE 20,2:INPUT"valores extremos para disminuir la linea base?",DLB0,DLBN
340 FOR J=1 TO NTP:YL(J)=YL(J)-DLB0+(J-1)*(DLB0-DLBN)/(NTP-1)
350 IF J<3 GOTO 370 ELSE IF J>NTP-4 GOTO 380
360 Y(1,J)=(X(1,J+4)-X(1,J-2))/(6*C):GOTO 390
370 Y(1,J)=(X(1,J+1)-X(1,J))/C:GOTO 390
```

```

380 Y(1,J)=Y(1,J-1):GOTO 390
390 NEXT J: ' conversion de razon de calentamiento
400 LOCATE 21,2:INPUT"dame el # de pto que corresponde al mAximo",MAX
410 RCALM=Y(1,MAX):CLS
420 LOCATE 3,2:PRINT"la razon de cal entorno al maximo es",RCALM;"en sg-1"
430 LOCATE 4,2:PRINT"Tienes las siguientes opciones:"
440 PRINT"1.- Hacer ajuste iterAtivo 1 sola banda"
450 PRINT"2.- Graficar una banda teorica con valores dados y compararla"
460 PRINT"3.- Restar una banda ya ajustada"
470 PRINT"4.- Sumar dos picos,con factores"
480 INPUT"Haz tu elecciOn",IN
490 ON IN GOTO 780,500,500,590
500 ' Grafica un pico con valores dados de orden y energia
510 LOCATE 10,2:INPUT"Valores de orden y energia?",OEL,ACE
520 P=ACE/BC:GOSUB 1550
530 SCREEN 2:KEY OFF:CLS
540 VIEW (75,39)-(575,189),,1
550 K=0:GOSUB 1440
560 LOCATE 3,2:INPUT "Imprimiras Y/N?";A10$
570 IF A10$="N" GOTO 430
580 BREAK
590 ' Grafica y suma dos picos con factores adecuados
600 LOCATE 10,2:INPUT"Dame orden,energia,maximo y factor?",OE4,AC4,MA4,FA4
610 LOCATE 11,2:INPUT"Dame orden,energia,maximo y factor P2?",OE5,AC5,MA5,FA5
620 P=AC4/BC:OEL=OE4:MAX=MA4:FAC=FA4:GOSUB 730:TAO4=TAO:GOSUB 710
630 P=AC5/BC:OEL=OE5:MAX=MA5:FAC=FA5:GOSUB 730:TAO5=TAO:GOSUB 720
640 SCREEN 2:KEY OFF:CLS
650 VIEW (75,39)-(575,189),,1
660 GOSUB 1370:PSET (0,0)
670 FOR I=1 TO NTP:H5=500*(X(1,I)-X(1,1))/(X(1,NTP)-X(1,1))
680 L5=150*Z(I):LINE -(H5,L5):NEXT I
690 LOCATE 1,2:PRINT"Pico 1,ORDEN=";OE4;"ENER-
GIA=";AC4;"TAO="TAO4;"FAC=";FA4
700 LOCATE 2,2:PRINT"Pico 2,ORDEN=";OE5;"ENERGIA=";AC5;"TAO="TAO5;"FAC=";FA5
710 FOR I=1 TO NTP:Z(I)=0:NEXT I
720 FOR I=1 TO NTP:Z(I)=Z(I)+A(I):NEXT I:RETURN
730 RCALM=Y(1,MAX):GOSUB 1550:GOSUB 1660:COMAX=TERIN
740 FOR I=1 TO NTP:TVAR=X(1,I):RCAL=Y(1,I):GOSUB 1640
750 A(I)=FAC*TERIN/COMAX:NEXT I
760 RETURN
770 GOTO 430
780 ' calculo de area total e inicio de cambio de orden
790 S0T=0:FOR I=1 TO NTP-1
800 A(I)=.5*C*(YL(I+1)+YL(I)):S0T=S0T+A(I):NEXT I
810 LOCATE 1,2:INPUT"CUAL ES EL ORDEN DE PARTIDA";OEL
820 LOCATE 2,2:PRINT " AREA TOTAL=";S0T:CON0=S0T:K1=0
830 GOSUB 960:SG=SIGM:OE=OEL: ' inicio del calculo
840 LOCATE 4,41:PRINT"Mejor desviacion=";SG
850 K1=K1+1:IF K1 > 12 GOTO 1120: ' cambia orden

```

```

860 OEL=OE+DR:GOSUB 960
870 IF SIGM > =SG GOTO 940
880 SG=SIGM:DR=2*DR:OE=OEL:LOCATE 4,41:PRINT"Mejor desviacion=";SG
890 MACE=ACE:MTAO=TAO1
900 IF (OEL+DR) > =4! THEN 920 ELSE IF (OEL+DR) < =1! GOTO 930
910 GOTO 850
920 DR=(4!-OEL)/2:GOTO 850
930 DR=(1!-OEL)/2:GOTO 850
940 DR=-.25*DR:IF DR^2 > .0000001 GOTO 850
950 GOTO 1120
960 GOSUB 1190: ' con orden fijo ajusta metodo areas y regresa tao y p
970 ' para el orden fijo compara el pico exp y teor
980 GOSUB 1550:GOSUB 1420: ' Cambia tao con orden y p fijos y compara
990 DRE=.01:SIGM=SIGMA
1000 K=K+1:IF K > 12 GOTO 1090
1010 ACE1=ACE+DRE:P=ACE1/BC:GOSUB 1550:GOSUB 1440
1020 IF SIGMA > =SIGM GOTO 1080
1030 ACE=ACE1:SIGM =SIGMA:DRE =2*DRE:TAO1=TAO
1040 IF (ACE1+DRE) > =2.5 THEN 1060 ELSE IF(ACE1+DRE) < =0 GOTO 1070
1050 GOTO 1000
1060 DRE=(2.5-ACE1)/2:GOTO 1000
1070 DRE=-ACE1/2:GOTO 1000
1080 DRE=-.25*DRE:IF DRE^2 > .0000001 GOTO 1000
1090 LOCATE 3,2:PRINT"mejores valores,e.a. =";ACE;"tao=";TAO1;"orden=";OEL
1100 LOCATE 4,2:PRINT"DESVIACION=";SIGM
1110 RETURN
1120 LOCATE 1,2:PRINT"se termino en iteracion";K1;" DR=";DR;"mejor orden";OE
1130 PRINT"con los valores,e.a. =";MACE;"tao=";MTAO
1140 P=MACE/BC:OEL=OE:GOSUB 1550:GOSUB 1420
1150 LOCATE 5,2:INPUT"USARAS LOS MISMOS DATOS Y/N";A2$
1160 IF A2$="Y" GOTO 810
1170 GOTO 430
1180 END
1190 ' calculo de parametros por el metodo de areas modificado
1200 F=0:G=0:K=0:SR=CON0:FOR I=1 TO NTP-2
1210 SR=SR-A(I):V(I)=LOG(((SR/CON0)^OEL)/(YL(I+1)/CON0)):W(I)=1/X(1,I+1)
1220 NEXT I:GOSUB 1770: ' pasa a graficar metodo de areas
1230 GOSUB 1290: 'ajusta y grafica metodo de areas
1240 LOCATE 1,2:INPUT"haras cambios en el numero de ptos que quitas, Y/N?",A3$
1250 IF A3$="N" GOTO 1280 ELSE LOCATE 2,2:INPUT"DAME PTOS F,G",F,G
1260 LOCATE 2,41:INPUT" nueva grafica, Y/N?",A4$:IF A4$="N" GOTO 1230
1270 GOSUB 1790:GOTO 1230
1280 RETURN
1290 ' ajuste y grafica del metodo de areas
1300 S1=0:S2=0:S3=0:S4=0:S5=0:FOR I=1+F TO NTP-2-G
1310 S1=S1+W(I):S2=S2+W(I)^2:S3=S3+V(I):S4=S4+V(I)*W(I):NEXT I
1320 Q=F+G+2:D=(NTP-Q)*S2-S1^2
1330 B=(S3*S2-S1*S4)/D:P=((NTP-Q)*S4-S1*S3)/D
1340 TAO=EXP(B):ACE=BC*P:GOSUB 1850
1350 LOCATE 2,2:PRINT"TAO=";TAO;"SG,ENERGIA DE ACTIVACION=";ACE;" EV"

```

```

1360 RETURN
1370 CLS
1380 WINDOW (0,0)-(500,150)
1390 FOR I=1 TO NTP:H4=500*(X(1,I)-X(1,1))/(X(1,NTP)-X(1,1))
1400 L4=150*YL(I)/YL(MAX):PSET (H4,L4):NEXT I
1410 RETURN
1420 ' inicio ajuste teorico pico experimental
1430 CLS
1440 TVAR=X(1,MAX):RCAL=RCALM
1450 GOSUB 1640: ' calcula corriente del max para normalizar
1460 COMAX=TERIN:GOSUB 1590: ' calcula cada corriente
1470 GOSUB 1370:PSET (0,0)
1480 FOR I=1 TO NTP:H5=500*(X(1,I)-X(1,1))/(X(1,NTP)-X(1,1))
1490 L5=150*Z(I):LINE -(H5,L5):NEXT I:SIGMA=SGM
1500 LOCATE 1,2:PRINT"ITERACION=";K,"ORDEN=";OEL;" DESVIACION=";SIGMA
1510 LOCATE 2,2:PRINT"TAO=";TAO;"SG, ENERGIA DE ACTIVACION=";P*BC;" EV"
1520 GOTO 1540:LOCATE 2,2:INPUT "CONTINUAS LA ITERACION Y/N?",A5$
1530 IF A5$ ="N" GOTO 850
1540 RETURN
1550 ' calculo del tao usando acel o p
1560 TVAR=X(1,MAX):GOSUB 1700:NINT=FNNIN (TVAR,P):RCAL=RCALM
1570 TAO=(OEL*TVAR*XE1*EXP(-YE1)+(1-OEL)*NINT)/RCAL
1580 RETURN
1590 SGM=0:FOR I=1 TO NTP:TVAR=X(1,I)
1600 RCAL=Y(1,I)
1610 GOSUB 1640:Z(I)=TERIN/COMAX
1620 DIF0=Z(I)-(YL(I)/YL(MAX)):SGM=SGM+DIF0^2:NEXT I
1630 SGM=(SGM/NTP)^(.5):RETURN
1640 ' calculo de intensidad para un tvar y rcal,regresa un terin
1650 GOSUB 1700:NINT=FNNIN(TVAR,P)
1660 IF((OEL-1)^2) >=.0001 GOTO 1680
1670 TERIN=EXP(-(P/TVAR)-NINT/(RCAL*TAO)):GOTO 1690
1680 R4=OEL/(1-OEL):TERIN=(EXP(-P/TVAR))*(1+(OEL-1)*NINT/(RCAL*TAO))^R4
1690 RETURN
1700 ' calculo de la integral def fn nin
1710 XE1=TVAR/P:YE1=1/XE1
1720 R7=1!:R6=-1!:R5=0
1730 R6=-R6*XE1*R7:IF R7 >= YE1 GOTO 1750
1740 R5=R5+R6:R7=R7+1:GOTO 1730
1750 R5=R5+R6/2:DEF FNNIN(TVAR,P)=R5*TVAR*EXP(-YE1)
1760 RETURN
1770 ' GRAFICA DE LOS PUNTOS
1780 SCREEN 2:KEY OFF
1790 CLS
1800 VIEW (75,39)-(575,189),,1
1810 FOR I=1+F TO NTP-2-G:H1=1000*(W(I)-W(1+F))/(W(NTP-2-G)-W(1+F))
1820 L1=1000*(V(I)-V(1+F))/(V(NTP-2-G)-V(1+F)):PSET (H1/2, .15*L1)
1830 LINE -(H1/2+1, .15*L1+.3),,B:NEXT I
1840 RETURN
1850 ' GRAFICA DE AJUSTE

```

```

1860 L2=150*(P*W(1+F)+B-V(1+F))/(V(NTP-2-G)-V(1+F))
1870 L3=150*(P*W(NTP-2-G)+B-V(1+F))/(V(NTP-2-G)-V(1+F))
1880 LINE (0,L2)-(500,L3)
1890 RETURN

```

```

***** PROGRAMA : TMPK.BAS *****

```

```

10 DIM TIK(50),TC(50),L(50),MV(50),MVC1(50),MVC2(50,20),X1(50),TK(50)
20 A0# = -18.533063273# : A1# = 38.918344612#
30 A2# = .016645154356# : A3# = -.000078702374448#
40 A4# = 2.2835785557D-07 : A5# = -3.5700231258D-10
50 A6# = 2.9932909136D-13 : A7# = -1.2849848798D-16
60 A8# = 2.2239974336D-20:
70 INPUT " CUAL ES EL FACTOR DE ESCALA (miliVolt/cm): ";FC
80 LIM1=INT(NTP/10)+1
90 FOR I= 1 TO LIM1+1
100 PRINT " DAME EL VALOR DEL PUNTO (miliVolt): ", (I-1)*10 : INPUT L(I)
110 MV(I) = L(I)*FC*1000
120 FOR J = 1 TO 1300
130 MVC1(I) = A0# + A1#*(J) + A2#*(J)^2 + A3#*(J)^3 + A4#*(J)^4 + A5#*(J)^5 +
A6#*(J)^6 + A7#*(J)^7+ A8#*(J)^8 + 125*EXP( -.5*((J)-127)/65)^2)
140 IF ABS(MVC1(I) - MV(I))<9 GOTO 240
150 IF MVC1(I) > MV(I) GOTO 180
160 TC(I)= J
170 NEXT J
180 FOR L = 1 TO 10
190 J=TC(I) + L*.1
200 MVC2(I,L) = A0# + A1#*(J) + A2#*(J)^2 + A3#*(J)^3 + A4#*(J)^4 + A5#*(J)^5 +
A6#*(J)^6 + A7#*(J)^7+ A8#*(J)^8 + 125*EXP( -.5*((J)-127)/65)^2)
210 X1(I)=J
220 IF MVC2(I,L) > MV(I) GOTO 250
230 NEXT L
240 X1(I)=J
250 NEXT I
260 CLS:LOCATE 1,2
270 PRINT "#", " C", " K", "micro-V", "AJUST"
280 FOR I=1 TO LIM1 +1
290 TK(I) = X1(I)+273.15
300 IF ABS(MVC1(I) - MV(I))<9 THEN MVC2(I,L)=MVC1(I) ELSE MVC2(I,L)=MVC2(I,L)
310 PRINT I,X1(I), TK(I),MV(I),MVC2(I,L)
320 NEXT I
330 FOR J=1 TO LIM1
340 X(1,10*J)=TK(J+1)
350 INC=(X(1,10*J)-TK(1))/10:FOR K=1 TO 9 : X(1,10*(J-1)+K)=TK(1)+INC*K:NEXT K
360 TIK=X(1,10*J): NEXT J
370 CHAIN "TERLU1.BAS",262,ALL

```

