

(1-38)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



INSTITUTO DE FISICA

FORMACION Y CRECIMIENTO DE CENTROS F COMO FUNCION DE LA CONCENTRACION DE UNA IMPUREZA DIVALENTE: Cd

INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA

JUAN B. DE OYARZABAL

T E S I S

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

P r e s e n t a

LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS

MEXICO, D. F.

1971



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MIS PADRES

A MI ESPOSA

A MIS MAESTROS Y AMIGOS

II. REVISIÓN TEÓRICA

La primera parte del libro intenta explicar el fenómeno de...

Mis más sinceros agradecimientos:

Al M. en C. Ariel Valladares y al Dr. Eduardo Muñoz por la di
rección de este trabajo.

Al M. en C. Héctor Riveros por su valiosa colaboración en la
realización de este trabajo.

A la Fundación Ford por la beca otorgada a través del Instituto
de Física.

Al Laboratorio Nuclear de la UNAM por facilitar el uso del equii
po de Termoluminiscencia.

A todos mis maestros y compañeros por el apoyo brindado.

I N D I C E

	Pág.
Introducción.	1
Primer Capítulo. Los Modelos.	3
1.1 Modelo de Crawford y Nelson.	5
1.2 Modelo de Pooley.	8
1.3 Otros Modelos.	11
Segundo Capítulo. Termoluminiscencia.	13
II.1 Revisión Teórica.	14
II.2 Revisión Experimental.	20
II.3 Conclusiones.	22
Tercer Capítulo. Método Experimental y Resultados.	24
III.1 Método Experimental.	25
a) Irradiación X.	25
b) Absorción Óptica.	26
c) Termoluminiscencia.	27
III.2 Resultados.	28
Conclusiones.	35
Bibliografía.	38

INTRODUCCION.

El estudio de los centros F es muy importante para la física del estado sólido. La mejor manera de ilustrar la importancia de su estudio es citando lo dicho por Seitz: "Todo campo de la física posee unos cuantos problemas que merecen atención especial, ya que ocupan una posición central y porque se tiene una esperanza razonable que a consecuencia de su inherente simplicidad, puedan llegar a ser comprendidos completamente. Los problemas relacionados con las propiedades de los átomos y las moléculas con uno ó dos electrones ocupan este lugar en el desarrollo de la mecánica cuántica; Las propiedades de núcleos simples ocupan una posición similar en la física nuclear. En el campo de los sólidos las propiedades de los halógenos alcalinos son de gran interés, dado que estos cristales han sido investigados consistentemente y han llevado gradualmente a una mejor comprensión de las propiedades más interesantes de los sólidos". En el campo de los centros de color y en el de imperfecciones cristalinas puntuales, los centros F son los defectos más simples de este tipo, y es de esperarse que su entendimiento lleve a una fácil comprensión de defectos más complicados.

El estudio de los centros F incluye una gran variedad de factores. Uno de los más importantes es el efecto de la concentración de impurezas divalentes, ya que según la impureza éstas pueden favorecer o inhibir en grandes proporciones la concentración de centros F en el cristal. Para explicar este efecto se han desarrollado principalmente varios modelos, los cuales constituyen el contenido del primer capítulo.

En este trabajo se hace un estudio detallado del número de centros F en NaCl como función de la concentración de la impureza divalente Cd. Se ha escogido esta impureza ya que se ha observado que bajo su influencia se inhibe en alto grado la formación y el crecimiento de centros F.

La segunda parte contiene una revisión de las teorías de termoluminiscencia y de los resultados obtenidos por distintos autores en NaCl. En la tercera parte se menciona solamente un resumen del método experimental reportado más extensamente en la tesis doctoral "Influencia de Impurezas Divalentes en la Formación y Crecimiento de Centros F", de E. Muñoz y se discuten los resultados experimentales y las implicaciones que tienen estos resultados sobre los distintos modelos mencionados en el primer capítulo. Por último se presentan las conclusiones de esta investigación.

INTRODUCCIÓN

El estudio de los modelos matemáticos en física tiene por objeto el análisis de los fenómenos físicos mediante el uso de modelos matemáticos que permitan comprender y predecir el comportamiento de los sistemas físicos. Este estudio se realiza a través de la construcción de modelos matemáticos que describan el comportamiento de los sistemas físicos en términos de variables físicas y matemáticas. El modelo matemático es una representación simplificada de un sistema físico que permite estudiar su comportamiento en términos de variables físicas y matemáticas. El modelo matemático es una representación simplificada de un sistema físico que permite estudiar su comportamiento en términos de variables físicas y matemáticas.

PRIMER CAPÍTULO

Los Modelos

El estudio de los modelos matemáticos en física tiene por objeto el análisis de los fenómenos físicos mediante el uso de modelos matemáticos que permitan comprender y predecir el comportamiento de los sistemas físicos. Este estudio se realiza a través de la construcción de modelos matemáticos que describan el comportamiento de los sistemas físicos en términos de variables físicas y matemáticas. El modelo matemático es una representación simplificada de un sistema físico que permite estudiar su comportamiento en términos de variables físicas y matemáticas. El modelo matemático es una representación simplificada de un sistema físico que permite estudiar su comportamiento en términos de variables físicas y matemáticas.

Cuando se estudia el espectro de absorción óptica de un cristal iónico irradiado con rayos X, se observa un conjunto de bandas de absorción que no se encuentran en el cristal sin irradiar; una de estas bandas llamada banda F, se encuentra en el visible y la longitud de onda del máximo de absorción y su semiancho depende de la temperatura a la cual se irradió y del halogenuro alcalino de que se trate. Konitzer y Markham¹ han obtenido expresiones que relacionan la energía de la luz a la cual ocurre el máximo de absorción E_m y el semiancho H con la temperatura de irradiación - para KCl. Esta banda de absorción también aparece cuando un halogenuro alcalino es recocido en una atmósfera de vapor de algún alcalino, método al cual se le conoce como "Coloración Aditiva". Esta banda de absorción es producida por un defecto que se le conoce como centro F. Para explicar esta banda de absorción se han propuesto varios modelos, de los cuales el aceptado actualmente es el modelo de de Boer² que consiste en una vacancia de ión negativo con un electrón atrapado en ella.

Se ha encontrado que algunos de los factores que determinan la formación y el crecimiento de centros F en halogenuros alcalinos son el tipo de impureza divalente incorporada y la dosis de irradiación.

Con respecto a la impureza divalente se ha observado que según la impureza de que se trate, la formación y crecimiento de centros F se incrementa o inhibe; así, por ejemplo, en NaCl el Ca^{++} favorece la formación y el crecimiento de éstos, mientras que el Cd^{++} la inhibe. A este respecto Crawford y Nelson³ y por otro lado Pooley⁴, han propuesto modelos que -

trataremos más adelante, y no contradiciendo a estos modelos sino completándolos, en la referencia (5) se propone otro modelo. Con respecto a la dependencia del crecimiento y formación de centros F con la dosis recibida, se ha encontrado que existen dos etapas de crecimiento, una que se satura a bajas dosis que es debida a las vacancias que se encuentran inicialmente en el cristal y una segunda que no se satura a bajas dosis y que es debida a las vacancias formadas durante la irradiación; las cuales están distribuidas estadísticamente.² Después de períodos largos de irradiación este segundo tipo de vacancias también se puede saturar y por lo tanto el número de centros F se satura; esto va de acuerdo con los resultados obtenidos de que el número de centros F como función de la dosis de irradiación a bajas temperaturas (4°K), es lineal⁶ (a estas temperaturas el número de vacancias intrínsecas es casi nulo), lo cual indica que realmente las vacancias se están produciendo durante la irradiación. En este trabajo nos concretaremos a la primera etapa del crecimiento y formación de centros F.

1.1 MODELO DE CRAWFORD Y NELSON.³

Cuando se introducen impurezas divalentes en un cristal, para conservar la electroneutralidad del cristal es necesaria la formación de un número igual de vacancias de ión positivo; por otra parte por la ley de acción de masas se tiene que

$$N^+ N^- = A \exp(-E_s/kT) \quad (1-1)$$

donde N^+ y N^- son las concentraciones de vacancias de ión positivo y de ión negativo respectivamente, E_s es la energía de formación de una pareja

de vacancias, k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y A una constante. Por tanto si se incrementa N^+ entonces N^- se debe reducir, esto querría decir que el efecto de introducir impurezas divalentes debería consistir en un decremento en la concentración de centros F. Ya que el Ca^{++} incrementa la concentración de centros F, debe existir algún mecanismo mediante el cual las vacancias de ión positivo se conviertan en vacancias de ión negativo; este mecanismo fue propuesto por Crawford y Nelson en 1960.

Crawford y Nelson lo proponen suponiendo que la energía necesaria para romper el complejo Ca^{++} - vacancia de ión positivo en NaCl es del orden de 0.08ev^5 y que, por lo tanto, pueden existir vacancias libres en el cristal. Imagínese que durante la irradiación, un Cl^- atrapa un agujero y se transforma en Cl^0 , este átomo se puede deslizar a la vacancia de ión positivo y formar Cl_2^- orientado en la dirección $[100]$ con uno de los Cl adyacentes a esta vacancia (ver fig. 1-1). La energía liberada al atrapar el agujero, puede ser usada por la vacancia de ión negativo así formada, para escapar y el Cl_2^- transformarse en Cl_2^0 perdiendo un electrón durante la irradiación. Para que este mecanismo fuera responsable del cambio en la concentración del número de centros F, se necesita que la energía del complejo impureza divalente-vacancia de ión positivo sea dependiente de la impureza de que se trate, y que por lo tanto el número de vacancias de ión negativo sea diferente para cada impureza, además de que el cambio de volumen por centro F, o sea la expansión del cristal durante la irradiación, sea pequeña. Estos dos últimos aspectos han sido medidos por Rabin^{7,8} para NaCl obteniendo que la

expansión durante la irradiación es pequeña y que el número de vacancias varía como ilustra la tabla I-1. Otro hecho experimental que apoya esta teoría es la observación por Hayes y Nichols⁹ de un centro de color que

Cristal	Valencia de Ion Negativo (cm ⁻³)
Harshaw	1 x 10 ¹⁶
NRL	14 x 10 ¹⁶
Optovac	16 x 10 ¹⁶
NRL 0.1%M CdCl ₂	4 x 10 ¹⁶
NRL 0.5%M CaCl ₂	60 x 10 ¹⁶

Tabla I-1

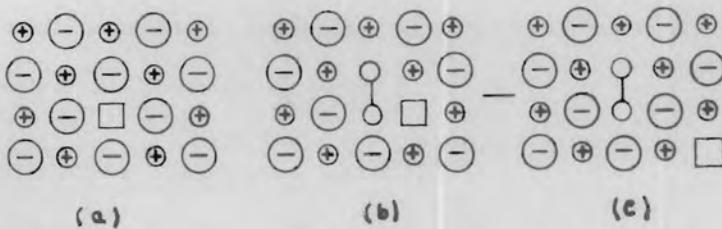


Figura I-1 Mecanismo propuesto por Crawford y Nelson para pasar de una vacancia de ión positivo a una vacancia de ión negativo. (a) Cristal con vacancia de ión positivo. (b) Cristal con complejo de Cl₂⁰ en la dirección [100] y vacancia de ión negativo ligada a este. (c) Cristal con el mismo complejo excepto que la vacancia de ión negativo está libre.

absorbe a $323 \text{ m}\mu$ asociado a un complejo $\text{Ca}^{++} - \text{Cl}_2$ orientado en la dirección $[100]$; la identificación del espectro fue efectuada por e.s.r.; este centro es inestable a -40°C ya que el Cl_2^- es inestable arriba de esta temperatura. Crawford y Nelson en su artículo explica como al pasar arriba de -40°C el Cl_2^- se transforma en Cl_2^0 , basándose en hechos experimentales reportados en ese mismo artículo. Aún cuando estos hechos experimentales no contradicen su teoría, no son suficientes para darle una base firme, además Dreyfus y Norwick¹⁰ reportan en 1962 que la energía de asociación de los complejos Ca^{++} -vacancia y Cd^{++} -vacancia son 0.30 y 0.40ev respectivamente, lo que sugiere que el defecto formado es el reportado por Hayes y Nichols⁹. Además la ecuación (1-1) solo se referirá a vacancias de tipo térmico ya que está calculada para vacancias libres.

1.2 MODELO DE POOLEY.

En los halogenuros alcalinos existe un centro de color llamado centro V_k que consiste en un agujero atrapado por dos iones de Cl para formar la molécula Cl_2^- orientada en la dirección $[110]$. En este proceso los cloros se acercan uno al otro produciendo una distorsión en la red original. Este centro puede ser visto como un agujero de la banda de valencia autoatrapado en una distorsión de la red original. Kabler¹¹ por un lado y Murray y Keller¹² por otro, han encontrado que en halogenuros alcalinos las parejas agujero-electrón se recombinan a través de estados que tienen la configuración de un electrón amarrado a un centro V_k .

En 1965 Pooley⁴ sugiere que durante la irradiación los agujeros se -

autoatrapan formando centros V_k y a éstos se liga un electrón. La energía liberada por una recombinación no radiativa del agujero con el electrón puede ser absorbida por los iones Cl que forman el centro V_k . Dado que el momento impartido a cada uno de los iones va a ser en general diferente, uno de ellos puede saltar a posiciones intersticiales. De esta manera se formarán vacancias de ión negativo en las cuales pueden atraparse electrones y formar centros F. Para que este proceso se lleve a cabo es necesario que la probabilidad de recombinación no radiativa sea consistente con las observaciones experimentales de la producción de centros F. Por otro lado es necesario que la energía cedida al ión sea suficiente para producir una secuencia de reemplazo, la cual resulte en una separación suficiente del par vacancia-intersticial para prevenir la recombinación espontánea. La secuencia de reemplazo consiste en que el Cl^- que se desplaza, choca contra el siguiente Cl^- , quedándose el primero en el lugar del segundo y éste desplazándose hacia un tercer Cl^- en la misma dirección [110]; la situación final es un Cl^- intersticial lejos de la vacancia.

Para el primer punto, Pooley¹³ utiliza esencialmente el método usado por Huang y Rhys¹⁴ en 1950 para discutir las transiciones no radiativas del centro F. En este cálculo él obtiene la razón de crecimiento de centros F como función de la temperatura para KCl, KBr, KI y NaCl, resultados que tienen buena concordancia cualitativa con los experimentos entre cuatro y doscientos grados Kelvin y la energía disponible para la formación de defectos en estas substancias son 6.5, 5.8, 5.1 y 7.1 ev respectivamente. En este mismo trabajo sugiere que el efecto de las impurezas puede ser el de actuar co

mo centros de recombinación y reducir la razón de recombinación no radiativa. En este punto él hace notar que el modelo de Crawford y Nelson está más de acuerdo con los resultados experimentales.

En el segundo punto¹⁵ la secuencia de reemplazo es permitida dado que el momento es a lo largo de la dirección [110], única dirección que satisface las condiciones para una secuencia de reemplazo simple y efectiva: - tiene la condición necesaria para la transferencia efectiva de energía en iones y minimiza la contribución coulombiana a la barrera de potencial entre una configuración intersticial y la siguiente. Para el cálculo de esta secuencia de reemplazo utiliza una simulación en computadora tomando en cuenta el efecto del potencial coulombiano de los iones utilizando los potenciales de Born-Mayer¹³ ($V(r) = A \exp(-r/\sigma)$) y de Born-Mayer-Verwey¹³ ($V(r) = A^+ Br^{-12}$) y una estimación de la contribución de la polarización. Los resultados que obtiene se presentan en la tabla 1-2, donde también se presentan los cálculos de Fumi y Tosi¹⁶ para la altura de la barrera quienes no toman en cuenta la contribución coulombiana.

Cristal	Energía del par (ev)	Barrera de reemplazo (ev)		Distancias* recorridas
		Pooley	Fumi y Tosi	
KCl	3.7	4-5	1.46	1
KBr	3.7	5-6	2.28	2
KI	3.7	7-8	4.19	3
NaCl	4.3	7-8	2.87	2

*distancias de ion Cl^- a ion Cl^- en la dirección [110]

Tabla 1-2

De estos resultados se observa que es posible la formación de centros F por este mecanismo. Sin embargo, tanto para este mecanismo, como para el de Crawford y Nelson se tiene el problema de que el Cl_2^- es inestable arriba de $-40^{\circ}C$. Además el mecanismo de Pooley exige cambio en la densidad del cristal después de irradiado, esto ha sido observado² en cristales puros pero no lo ha sido en NaCl con impurezas adicionadas.

1.3 OTROS MODELOS.

En la formación y crecimiento de centros F el número de vacancias de ión negativo no es la única variable determinante, existe otra variable importante que es el número de electrones disponibles para la formación de centros F. Jain¹⁷ en 1965 identifica dos picos de termoluminiscencia (TL) con centros F en KCl y propone que la trampa es el mismo centro F; Klick¹⁸ trabajando con TLD-100, que consiste básicamente de LiF:Mg, encuentra que para el pico de $210^{\circ}C$ del espectro de TL, el centro F actúa como centro luminiscente (en el segundo capítulo se explica en qué consisten las trampas y los centros luminiscentes). Por otro lado Mehendru¹⁹ en 1969 repite el trabajo de Jain para NaCl, en este trabajo al igual que Jain, asocia dos picos de TL con centros F, el primero con la primera etapa del crecimiento de centros F y el segundo con la segunda etapa. Es de hacerse notar que en este último trabajo no se propone que la trampa sea el mismo centro F.

Los autores de la referencia(5) asocian para NaCl con impurezas añadidas de Ca, Cd, Cu, Mg, Mn y Zn divalentes y NaCl de tres purzas diferentes, un pico del espectro de TL, de cada una de las substancias referidas,

con los centros F. Esto es de esperarse ya que se concretan a trabajar en la región de la primera etapa. Los resultados de estos autores se muestran en la tabla 1-3 y las curvas de crecimiento de centros F como función de la dosis en la figura (1-2). Estos últimos basados en los resultados, proponen que las energías de activación están asociadas con trampas de agujeros, las cuales al "vaciar" propician por recombinación, el aniquilamiento de centros F, o sea que el factor determinante en la formación y crecimiento de centros F, en presencia de impurezas divalentes, son las trampas de agujeros introducidas por estas impurezas. A este modelo nos referiremos con el nombre de "modelo de agujero".

Cristal	Profundidad de trampa	Pureza
E	1.22 \pm .16	Alta Pureza
R	1.22 \pm .10	Mayor que B
B	1.22 \pm .15	Químicamente Puro
Ca	0.58 \pm .08	3500ppm
Mn	1.09 \pm .11	390ppm
Mg	1.29 \pm .12	20ppm
Cu	1.29 \pm .14	1100ppm
Zn	1.29 \pm .10	45ppm
Cd	1.67 \pm .12	2450ppm

Tabla 1-3



INSTITUTO DE FÍSICA

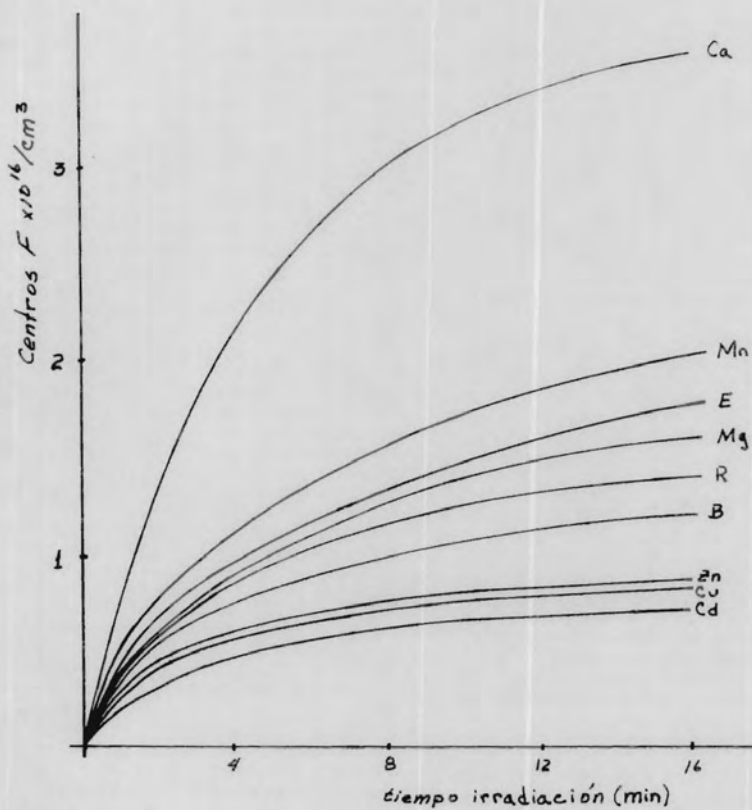


Figura 1-2 Gráfica del crecimiento de centros F con el tiempo de irradiación (número de centros F/cm³ vs tiempo de irradiación), para los cristales puros y con impurezas adicionadas. Tomada de la referencia (5).

SEGUNDO CAPITULO

Termoluminiscencia

En un cristal iónico existen defectos e impurezas que dan lugar a niveles localizados entre las bandas de valencia y conducción. Estos niveles los podemos dividir en dos clases, aquellos que estando el cristal en su estado base se encuentran ocupados por electrones y que llamaremos niveles luminiscentes y otros que no están ocupados por electrones y que se conocen como trampas para electrones, de igual manera existen niveles luminiscentes y trampas para agujeros. Cuando el cristal es irradiado los electrones que se encuentran en niveles luminiscentes pueden pasar a las trampas directamente (si es permitida) o a través de la banda de conducción (figura (2-1)). Si un cristal una vez excitado es calentado entonces los electrones atrapados pueden absorber energía térmica y pasar a la banda de conducción de donde decaen a un nivel luminiscente emitiendo radiación. A estos procesos se les denomina procesos de primer orden. Esto mismo es válido para agujeros. Si se grafica la intensidad de radiación emitida contra la temperatura del cristal se obtiene lo que se conoce como espectro termoluminiscente, un ejemplo es la figura (2-2). Este modelo es el aceptado por todos los autores con pequeñas variaciones.

Como se puede observar el espectro de TL está constituido por una serie de picos, un pico aislado es como el que se ilustra en la figura (2-3) y la utilizamos para definir los parámetros z , σ y w que usaremos más adelante.

II.1 REVISION TEORICA.

La primera teoría que se elaboró para explicar el fenómeno de termo

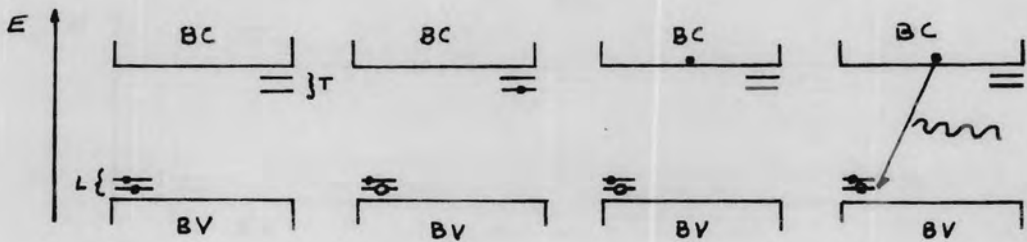


Figura 2-1 Diagrama de energía para un electrón que participa en el proceso termoluminiscente. BV Banda de valencia, BC Banda de conducción, L - Niveles luminiscentes, T Niveles de atrapamiento.

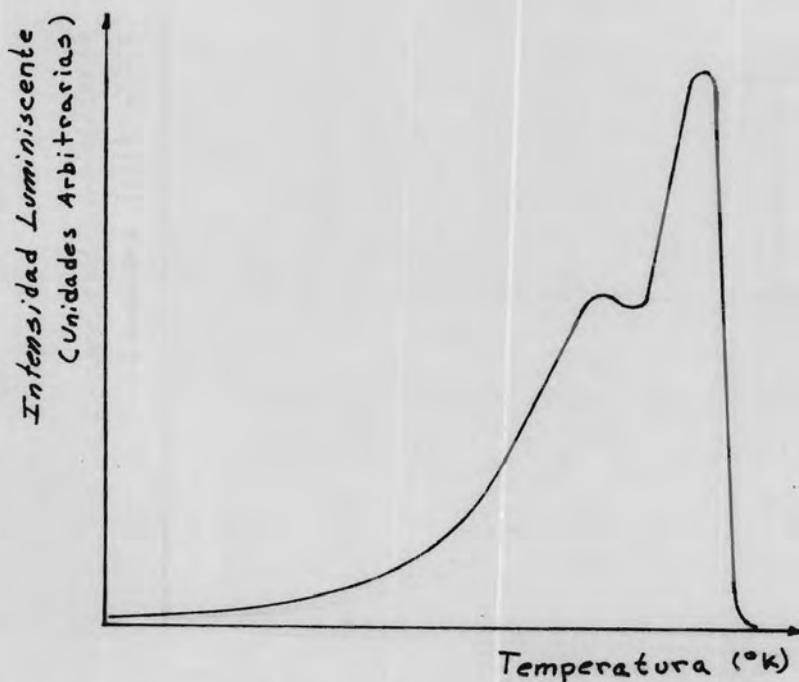


Figura 2-2 Espectro típico de termoluminiscencia en el cual se grafica la intensidad de radiación emitida por el cristal en unidades arbitrarias vs la temperatura del cristal ($^{\circ}\text{K}$).

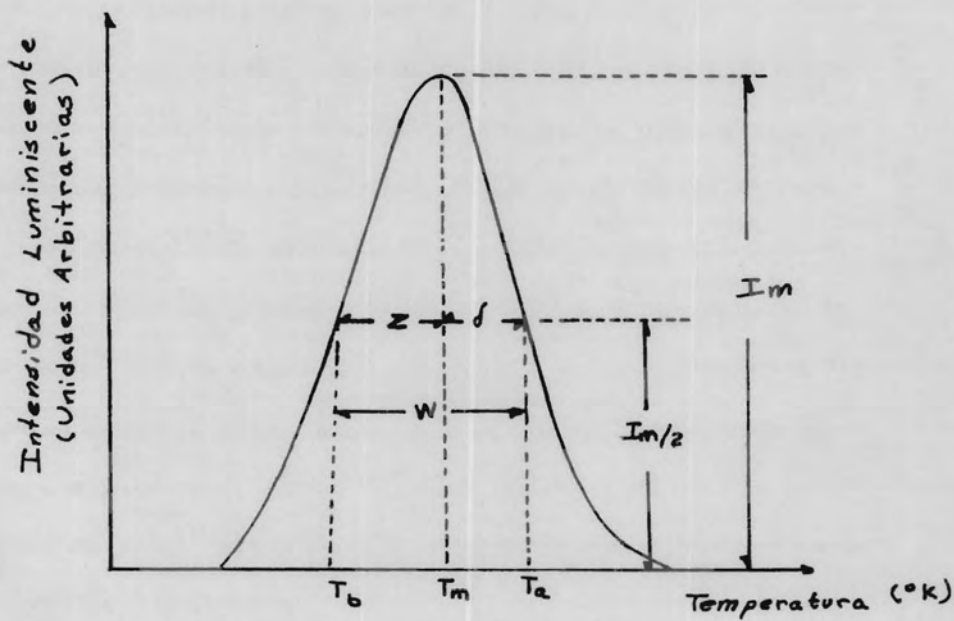


Figura 2-3 En ésta se ilustra un pico aislado del espectro de TL y se definen los parámetros w , z y d .

luminiscencia fue desarrollada por Randall y Wilkins²⁰ en 1945. Ellos suponen que no existe reatrapamiento o sea proceso de primer orden. Si la probabilidad p de que un electrón escape de una trampa de profundidad E a una temperatura T , está dada por $p = s \exp(-E/kT)$ (donde k es la constante de Boltzman y s es una constante que varía lentamente con la temperatura llamada factor de frecuencia de escape), entonces, si n es el número de electrones atrapados a un tiempo t ,

$$\frac{dn}{dt} = -nse^{-E/kT} \quad (2-1)$$

Dado que se supone que el reatrapamiento es despreciable, la intensidad de TL es proporcional al cambio en la concentración de electrones atrapados, esto es:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = ncs \exp(-E/kT) \quad (2-2)$$

Si suponemos un calentamiento lineal en el tiempo a una velocidad β entonces $dT = \beta dt$, sustituyendo en (2-1) y resolviendo la ecuación diferencial, se obtiene:

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right] \quad (2-3)$$

donde, n_0 es la concentración inicial a la temperatura T_0 . Por lo tanto,

$$I = cn_0s \exp\left[-\frac{E}{kT} - \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right] \quad (2-4)$$

Diferenciando e igualando a cero (2-4) se obtiene la condición de máximo para una temperatura T_m la cual esta dada por,

$$\beta E/kT_m^2 = s \exp(-E/kT_m) \quad (2-5)$$

de ésta se observa que el máximo de los picos de TL depende de la velocidad de calentamiento.

Utilizando este análisis Hill y Schwed²¹, encontraron que todos los picos termoluminiscentes de NaCl tenían la misma energía de activación, mientras que los valores de s variaban entre 10^{17} y 10^{10} seg^{-1} . Basado en esto Bonfiglioli²² propone que el nivel de atrapamiento sea uno solo y que exista un conjunto de niveles luminiscentes que son los causantes de que aparezcan varios picos ya que la probabilidad de transición es diferente para cada nivel luminiscente y que el nivel de atrapamiento sea el estado base del centro F. Sin embargo este modelo no fue aceptado ya que se desarrollaron otros métodos para el cálculo de energías de activación en los cuales se toma en cuenta z , σ y w (Ver Fig. (2-3)). Así por ejemplo Grossweiner²³ obtiene,

$$E = \frac{1.51k T_m T_b}{z} , \quad (2-6)$$

y Lushchik²⁴ suponiendo que el área de la parte de temperaturas altas del pico ($\geq T_m$) es igual al área de un triángulo de la misma altura y el mismo semiancho σ obtiene,

$$E = kT_m^2 / \sigma . \quad (2-7)$$

Estos métodos dan como resultado diferentes energías de activación para los diferentes picos de TL.

Otro método también muy usado es el de la subida inicial. Este se basa en que cuando las trampas se empiezan a vaciar, la integral de la fórmula (2-4) es despreciable y si aproximamos la constante c por el valor 1, obtene-

mos que la subida inicial del pico debe seguir la ecuación

$$I = n_0 \exp(-E/kT), \quad (2-8)$$

de aquí que, graficando $\ln(I)$ contra $1/T$ se obtiene de la pendiente la energía de activación. Sin embargo Maxia y Rucci²⁵ dan evidencia experimental de que el cálculo de energías de activación por este método no es del todo correcto ya que la energía de atrapamiento calculada depende de la velocidad de calentamiento. Aramu y Brovotto²⁶ dan razones teóricas para esto mismo, limitando su uso a velocidades de calentamiento mayores que $0.2^\circ\text{K} \cdot \text{seg}^{-1}$.

En 1960 Halperin y Braner²⁷ partiendo de las ecuaciones que describen la cinética del proceso, obtienen para el caso de procesos de primer orden una ecuación de tipo iterativo,

$$E = \frac{1.72k T_m^2}{z} (1-2.58\Delta), \quad (2-9)$$

donde $\Delta = 2k T_m/E$.

R. Chen²⁸ en 1969 desarrolla en serie la integral de la ecuación (2-4) suponiendo que kT/E es pequeña y obtiene:

$$\int_{T_0}^{T_m} \exp(-E/kT) dT \approx (k T_m^2/E) \exp(-E/k T_m) \quad (2-10)$$

o sea,

$$I_m = n_0 \exp(-E/kT_m) \exp\left[-\frac{5}{72} \frac{kT_m^2}{E} (1-\Delta) \exp(-E/kT_m)\right]. \quad (2-11)$$

Usando la condición de máximo (ecuación (2-5)), se tiene,

$$I_m = \frac{E n_0 / 3}{k T_m^2} \exp(\Delta - 1). \quad (2-12)$$

Al igual que Luschnik²⁴ relaciona el área bajo el pico con el área de un triángulo y con el mismo semiancho o sea;

$$\frac{w l_m}{\beta n_0} = C_w ; \quad (2-13a)$$

$$\frac{\delta l_m}{\beta n_m} = C_\delta ; \quad (2-13b)$$

$$\frac{z l_m}{\beta (n_0 - n_m)} = C_z ; \quad (2-13c)$$

donde n_m es la concentración de portadores atrapados a la temperatura T_m y donde C_w (C_δ , C_z) es la relación entre el área de un triángulo de altura l_m y semiancho w (δ , z) y el área bajo el pico (parte de temperaturas altas $T \geq T_m$, parte de temperaturas bajas $T \leq T_m$). Los valores para C_w , C_δ , C_z los calcula usando una computadora obteniendo $.920 \pm .8\%$, $.976 \pm .4\%$ y $.883 \pm 1.6\%$ respectivamente. Usando la expresión para C_w (2-13a) en la ecuación (2-12) se obtiene:

$$E e^\Delta = e C_w k T_m^2 / w , \quad (2-14)$$

desarrollando en serie e^Δ y aproximando a $1 + \Delta$ y sustituyendo los valores para e y C_w obtenemos:

$$E = 2k T_m \left(\frac{1.25 T_m}{w} - 1 \right). \quad (2-15)$$

Por otro lado de la ecuación (2-2), tomando $c = 1$, se tiene,

$$\frac{l_m}{n_m} = s \exp (-E/kT_m), \quad (2-16)$$

usando la condición de máximo (2-5) y la ecuación (2-13b) obtiene:

$$E = C_\delta k T_m / \delta , \quad (2-17)$$

que es otra ecuación para el mismo caso donde se usa el parámetro δ en vez del parámetro w .

Por último la expresión (2-13c) puede escribirse como

$$\frac{n_0}{n_m} - 1 = z/(\beta C_z) \frac{l_m}{n_m} .$$

Además, de la ecuación (2-3) se tiene:

$$\frac{n_0}{n_m} = \exp \left[\frac{s}{\beta} \int_0^{T_m} \exp(-E/kT) dT \right], \quad (2-18)$$

de donde usando la aproximación (2-10)

$$\frac{n_0}{n_m} = \exp(1-\Delta) \approx (1-\Delta) e \quad (2-19a)$$

$$\approx \frac{e}{1+\Delta} , \quad (2-19b)$$

y combinando las ecuaciones (2-19a), (2-16) y (2-13c) se tiene:

$$(1-\Delta) e - 1 = \frac{z}{\beta C_z} s \exp[-E/kT_m] = \frac{zE}{C_z k T_m^2} , \quad (2-20)$$

donde se hizo uso de la condición de máximo (2-5). Si se introducen en (2-20) los valores para C_z y e , y se despeja E se obtiene finalmente,

$$E = 1.52 (kT_m^2/z)(1-1.58\Delta) , \quad (2-21)$$

la cual es idéntica a la de Halperin y Braner (ecuación (2-9)) excepto por el factor 1.52. Esto se debe a que Halperin y Braner supusieron $C_z = 1$. Si en lugar de usar la (2-19a) se usa la ecuación (2-19b) y se hace uso de que Δ es pequeña se obtiene:

$$E = 1.52 kT_m^2/z - 1.58(2k T_m) , \quad (2-22)$$

la cual tiene la ventaja sobre la (2-21) de no ser iterativa y sobre las ecuaciones (2-15) y (2-17) de que generalmente es más fácil medir el parámetro z que

los parámetros δ y w .

II.2 REVISION EXPERIMENTAL.

El primer dispositivo diseñado para la observación de TL fue de Urbach²⁹ en 1930, sin embargo hasta 1968 no se disponía de algún dispositivo para TL en forma comercial.

Randall y Wilkins²⁰ obtienen en 1945, que tanto teórica como experimentalmente, la posición del máximo del pico depende de la velocidad de calentamiento. Hill y Schwed²¹ estudian la variación del espectro TL con el tipo de radiación (rayos X y ultravioleta) y obtienen que no todos los picos que aparecen al irradiar con rayos X, aparecen cuando se irradia con luz ultravioleta.

Halperin³⁰ en 1959 obtiene que en NaCl el tamaño de los picos de TL es favorecido por el recocido del cristal y que los cristales recocidos tienen un alto grado de repetibilidad. Por otro lado reporta la existencia de catorce picos termoluminiscentes en el intervalo de 80° a 600°K, sin embargo en este artículo no presenta cálculo alguno de energías. El mismo³¹ en 1960 presenta un estudio para cinco de los picos reportados en el anterior. En este estudio compara los resultados obtenidos por los métodos de subida inicial y de él mismo²⁷, los valores obtenidos concuerdan y la precisión del método de Halperin es mayor. Además de acuerdo con los resultados presentados por Luschik²⁹ obtiene que los picos presentes en el espectro de TL de NaCl son debidos a procesos de primer orden. Este mismo autor presen

ta que la luz emitida por los picos de TL es en algunos casos de la misma longitud de onda para diferentes picos. Esta evidencia experimental está en contra del modelo de Bonfiglioli²² ya que según su modelo la luz emitida en cada pico debería ser de diferente longitud de onda.

Jain y Mehendru¹⁷ estudian el espectro de TL para KCl y obtienen tres picos, el primero asociado a las impurezas y los dos restantes a los centros F. La gráfica del área bajo los dos picos de TL (dividida por el espesor del cristal) contra la densidad óptica en el máximo de la curva de absorción es una línea recta con pendiente de 425. Basados en esta evidencia experimental, ellos sugieren que las trampas de éstos picos son los mismos centros F. Contradiendo esto, obtienen que la energía de activación para los dos picos es diferente (1.05, .05, 1.15 .05ev, siempre la diferencia aproximadamente igual a 0.1ev) y se debería esperar que fuese la misma.

Mehendru y Radhakrishna¹⁹ reportan un estudio semejante para NaCl obteniendo también tres picos para un cristal de alta pureza. En este estudio ellos solamente asocian las trampas del segundo y tercer pico con la primera y segunda etapa del crecimiento de centros F respectivamente, y el primer pico a impurezas.

En la referencia (5) se estudia el espectro de TL de tres cristales de distinta pureza, y cristales con impurezas adicionadas de Ca, Cu, Mg, Mn, Zn y Cd. Su región de trabajo se limita a la primera etapa del crecimiento de centros F. Identifican un pico del espectro de TL, de cada uno

de los cristales, asociado a centros F. Esta identificación se realiza utilizando la técnica de borrados parciales. A continuación presentamos una tabla con los resultados de estos autores⁵.

Cristal	T _m (°K)	E(ev)	T _m (°K)	E(ev)
E	360	1.36 ± .08	<u>419</u>	1.22 ± .16
R	355	1.49 ± .18	<u>447</u>	1.22 ± .10
B	355	1.57 ± .14	<u>461</u>	1.22 ± .15
Ca			<u>390</u>	0.58 ± .08
Cd	338	1.26 ± .13	<u>368</u>	1.67 ± .12
Cu	355	-----	<u>419</u>	1.29 ± .14
Mg	358	1.54 ± .12	<u>461</u>	1.29 ± .12
Mn	355	1.77 ± .12	<u>395</u>	1.09 ± .11
Zn	349	1.56 ± .11	<u>429</u>	1.29 ± .10

Se subrayaron las temperaturas de los picos asociados a centros F.

Tabla II-1

Con base en estos resultados proponen el modelo presentado en el primer capítulo.

II.3 CONCLUSIONES.

Como hemos visto son cuatro los factores principales que influyen en el espectro de TL, (γ , recocido, tipo de irradiación y pureza). Como se puede observar existe diferencia entre los cristales de distinta pureza la cual se debe principalmente a las impurezas que contienen. De aquí que conside

rando la importancia que las impurezas tienen en el espectro de TL se decidió realizar este estudio en el cual se analiza la influencia del Cd en el espectro de TL. Además de las discrepancias introducidas por las distintas impurezas de los materiales usados por los distintos autores está el hecho de que se ha trabajado a distintas velocidades de calentamiento y que los métodos de cálculo de la energía de activación de las trampas han sido distintos en la mayoría de los casos.

De lo presentado en la revisión teórica, se puede ver que los métodos de cálculo de mayor confiabilidad para las energías de activación son el de Halperin y Braner y el de Chen, que son los métodos usados en este trabajo. Con respecto al de Chen solamente se usará la ecuación (2-22). Los valores calculados por el método de Halperin y Braner deben ser ligeramente mayores que los calculados por el método de Chen.

TERCER CAPITULO

Método Experimental y Resultados

III.1 METODO EXPERIMENTAL.

Para este trabajo se usaron cristales crecidos en aire por el método de Kyropoulos³² partiendo de cloruro de sodio químicamente puro marca Baker. La impureza fue incorporada a la sal antes de cada crecimiento en forma de cloruro de cadmio. Para cubrir el intervalo deseado se crecieron tres cristales con las siguientes concentraciones 0,326, 1,092, 1,627 % en peso de cloruro de cadmio. Una vez crecidos los cristales las muestras fueron cortadas por clivaje de una región perpendicular al eje de cristalización con el objeto de tener la menor variación posible, en la cantidad de impurezas de la muestra misma. Además todas las muestras se cortaron aproximadamente de las mismas dimensiones, $7.0 \times 7.0 \times 0.8 \text{ mm}^3$.

El análisis cuantitativo se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo 403, tomando una región adyacente a la muestra y correspondiente al mismo plano de clivaje perpendicular al eje del cristal. Cada muestra fué recocida a 650°C durante 30 min. y el tiempo entre el recocido y la irradiación fué invariablemente del orden de 12 horas, ésto se debió a que si la muestra era irradiada y leída inmediatamente después del recocido, los resultados no eran repetitivos.

La técnica experimental utilizada es la misma ya reportada⁵, que consiste esencialmente de tres partes: a) irradiación con rayos X, b) medición de absorción óptica y c) medición de termoluminiscencia.

a) Irradiación X. - Se realiza con un aparato Philips tipo PW1010 con tubo de tungsteno y ventana de berilio de 0.013 mm. de espesor. La muestra se -

coloca siempre en la misma posición, teniendo cuidado de que la cara irradiada sea siempre la misma y a una distancia de aproximadamente 15 mm. de la ventana.

Los rayos X usados son blandos dado que la operación del tubo fue de 20 kv, 20mA y los tiempos de irradiación 1, 2, 4, 8 y 16 min. Esto implica que se trabajó siempre en la primera etapa del crecimiento de centros F. Además la irradiación se llevó a cabo siempre a la misma temperatura (Temperatura Ambiente).

b) Absorción Óptica. - Para ésta se utilizó un espectrofotómetro de doble haz marca Coleman, modelo EPS-3T, analizándose siempre el intervalo de 340 $m\mu$ a 700 $m\mu$. El máximo de absorción se obtuvo siempre a 465 $m\mu$, lo cual corresponde a la banda F.²

La muestra se coloca en una montura de acero con un orificio central de aproximadamente 6mm. de diámetro, de manera que el haz fuera siempre perpendicular a la cara irradiada del cristal. El haz de referencia incide sobre una montura idéntica pero sin muestra.

Este equipo nos grafica el porcentaje de transmitancia en función de la longitud de onda. En una misma gráfica se obtienen las curvas correspondientes a 0, 1, 2, 4, 8 y 16 min. de irradiación para un mismo cristal. La gráfica de 0 min. de irradiación la llamamos línea base. Ya que lo que nos interesa es la concentración de centros F, se normalizan estas curvas a 100% de transmitancia con respecto a la línea base. Después se procede a pasar de estas gráficas a las de densidad óptica d contra $h\nu$ don-

de ν es la frecuencia de la luz incidente. En estas gráficas se utiliza el método de Konitzer y Markham¹ para eliminar los efectos de otras bandas obteniéndose al final las curvas ilustradas en la figura (3-1).

Utilizando la fórmula de Dexter^{3,3}

$$N_f = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{\alpha_m H}{f} \quad (3-1)$$

(donde N_f es el número de centros F por cm^3 , f es la intensidad del oscilador, n el índice de refracción del cristal, α_m la densidad óptica del máximo de la curva de absorción y H el ancho de la banda de absorción a la mitad de la altura, en eV), los valores de α_m y H de cada curva y el valor de $f = 0.85$ reportado por Silsbee², se obtiene la concentración de centros F.

c) Termoluminiscencia.- Una vez irradiada la muestra y obtenida la curva de por ciento de transmitancia contra longitud de onda se procede a obtener el espectro de TL. Para esto último se utilizó un analizador⁺ de TL marca Harshaw modelo 2000 y una graficadora Varian modelo G-14A-2. En esta última se obtiene la curva de calentamiento (temperatura vs. tiempo), que es lineal en el tiempo y la curva de corriente termoluminiscente contra tiempo que se transforma a corriente termoluminiscente contra temperatura, que es el espectro de TL. La velocidad de calentamiento usada fue de $4.3^\circ\text{K seg.}^{-1}$ y el intervalo investigado, de temperatura ambiente a 260°C .

† Facilitado por el Laboratorio Nuclear de la U. N. A. M.

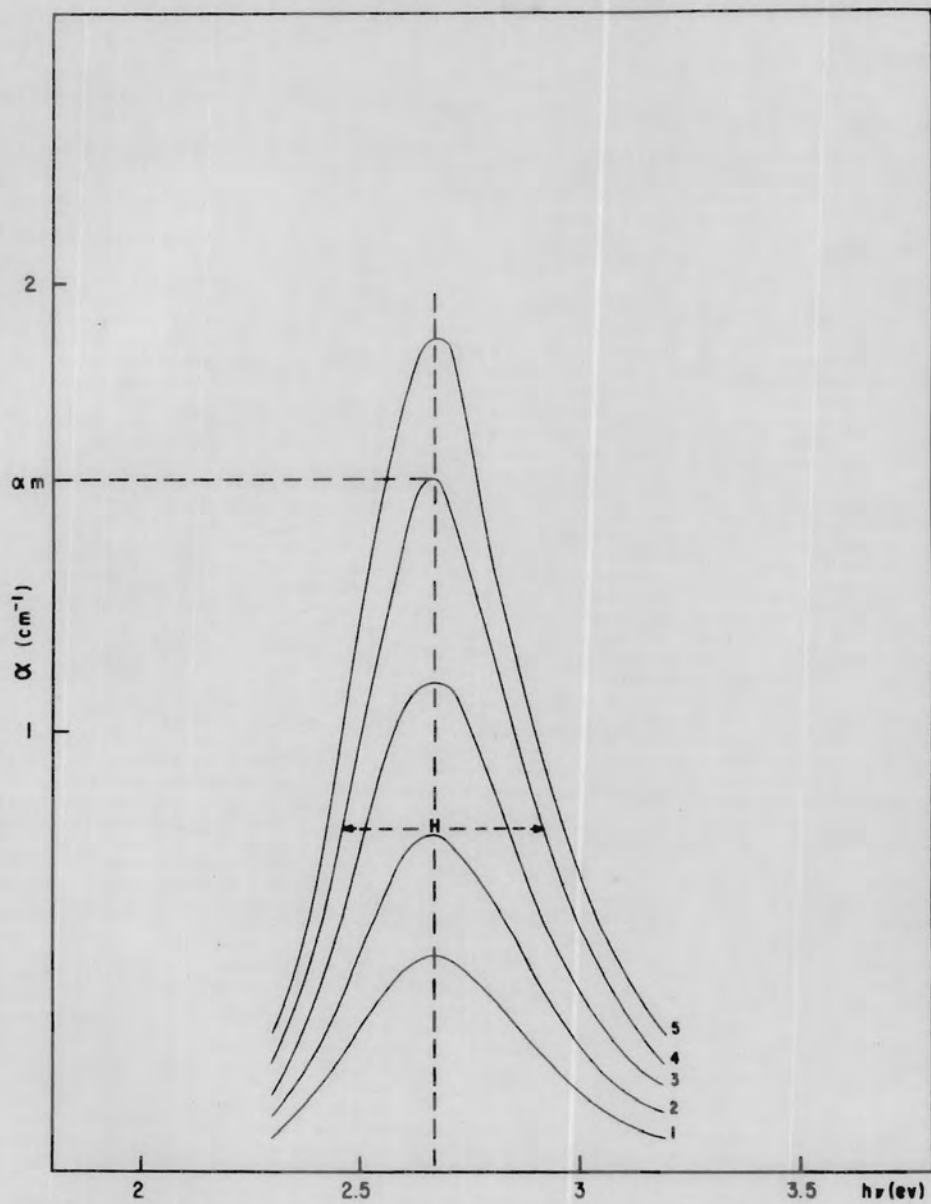


Figura 3-1 Gráfica del espectro de absorción óptica de la Banda F, (densidad óptica en cm^{-1} vs energía de la luz incidente $h\nu$ en ev) para cinco tiempos de irradiación distintos: 1-1 min, 2-2 min, 3-4 min, 4-8 min, y 5-16 min.

III.2 RESULTADOS.

El resultado del análisis de los cristales se muestra en la tabla III-1, donde los números indican partes por millón (ppm) de la impureza. Ya que la sal usada para el crecimiento de los cristales fue para todos los casos pertenecientes a un mismo lote, es de esperarse que la concentración de las demás impurezas sea más o menos constante excepto por la variación debida a la segregación de impurezas durante el crecimiento, esto se ilustra en la tabla III-1 donde la concentración de Ca varía entre 10.0 y 15.0 ppm.

Muestra	Impurezas	
	Cd	Ca
"Puro"	4.52 ± .05	10.21 ± .08
Cd1-2	104 ± 2	11.3 ± .1
Cd1-3	158 ± 2	13.6 ± .2
Cd4-1	395 ± 5	10.2 ± .1
Cd4-2	449 ± 5	13.1 ± .2
Cd2-2	506 ± 4	10.1 ± .1
Cd2-4	1071 ± 4	13.2 ± .1
Cd2-5	1647 ± 5	14.6 ± .2

Tabla III-1

La figura (3-2) muestra el crecimiento de centros F como función del tiempo de irradiación para distintas concentraciones. Como se observa se tie

ne el resultado bien conocido de que el crecimiento de centros F en el cristal con impurezas de Cd^{++} es menor que en el cristal "puro".⁶ En base a estos resultados se puede explicar el porqué los resultados reportados por varios autores difieren, ya que el crecimiento de centros F depende de la concentración de Cd divalente y normalmente se reporta la concentración inicial del fundente y ésta varía a lo largo del cristal conforme al coeficiente de segregación. Algunos autores³⁹ reportan un crecimiento mayor para el cristal con impurezas de Cd^{++} que para el cristal "puro", hecho que no se observó en este trabajo.

Según el modelo de Crawford y Nelson, el número de centros F para una dosis de irradiación debería variar en forma creciente con la concentración de Cd^{++} o sea a mayor concentración mayor número de centros F, sin embargo en la figura (3-3) se observa que el comportamiento es contrario a lo predicho por esa teoría ya que el número de centros F decrece con la concentración en el intervalo 4.52 a 550ppm y después se satura. Del modelo de Pooley se infiere que el número de centros F debe decrecer con la concentración, hecho que se observa en la región de 4.52 a 550ppm, sin embargo este modelo no justifica el caso de Ca el cual, favorece el crecimiento de centros F. Tanto en el modelo de Crawford y Nelson como en este último algunas suposiciones pueden justificar estos resultados. Estas modificaciones se presentan más adelante.

De los experimentos realizados por TL se pueden destacar los siguientes hechos: para el cristal "puro" se observa un primer pico a 355°K y un

segundo pico a 461°K lo cual está de acuerdo con los resultados antes mencionados. Para todos los cristales con impurezas adicionadas de Cd se tiene que el primer pico se encuentra alrededor de 341°K , mientras que la posición del segundo pico varía de acuerdo con la concentración en forma de creciente; así por ejemplo, para el cristal con 104ppm está a 407°K , el de 449ppm está a 383°K y el de 1647ppm a 368°K . En la tabla III-2 se presentan estos resultados en una forma completa. El comportamiento del área bajo el primer pico en función de la concentración es semejante a la del segundo que se ilustra en la figura (3-4), inicialmente es decreciente y muestra una saturación al final. Su semiancho w se mantiene constante para cualquier concentración. Este pico es el asociado por Mehendru y Radhakrishna con impurezas, este pico merece más atención que la que se le ha dado.

El comportamiento del segundo pico es semejante al del primero, pero su semiancho w que no varía con la dosis, sí varía como función de la concentración de Cd. En la figura (3-4) se grafica el área bajo la curva de este pico de TL (que ha sido asociado con los centros F por medio de la técnica de borrados parciales), como función de la concentración. Una comparación de la figura (3-4) con la figura (3-3), hace notar una concordancia entre las dos figuras, ambas decrecen como función de la concentración hasta más o menos 550ppm y se satura a partir de este valor, la distribución de los puntos en 395, 449 y 506ppm es semejante, sin embargo para concentraciones bajas (menor que 330ppm) las caídas son totalmente distintas, lo cual puede significar que un factor importante en esta correlación son los

cúmulos o agregados de impurezas divalentes.

Lo dicho anteriormente se puede observar con mayor claridad en una gráfica de área bajo el pico de TL contra el número de centros F, figura (3-5). Para todas las concentraciones excepto la de 4.52ppm se tienen líneas rectas paralelas. Estos resultados sugieren que la correlación entre el número de centros F y el número de trampas es grande a altas concentraciones y pequeña a bajas concentraciones.

En la figura (3-6) se tiene el crecimiento del área bajo el pico de TL asociado a centros F como función del tiempo de irradiación, para las mismas concentraciones que la figura (3-2). Este crecimiento es semejante al del número de centros F como función del tiempo de irradiación, excepto para el caso del cristal "puro". Esto va de acuerdo con lo expuesto en los dos párrafos anteriores.

A partir del espectro de TL y utilizando las expresiones dadas por Halperin y Braner, ecuación (2-9) y por Chen, ecuación (2-22), se calcularon las energías de activación de las trampas asociadas con centros F. Estos resultados se presentan en la tabla III-2 y en la figura (3-7) se ilustra la variación de la energía de activación de estas trampas como función de la concentración de Cd^{++} .

La ecuación que describe esta variación es

$$E = a - b \exp(-c/d) \quad (3-2)$$

donde E es la energía de activación de la trampa en ev, c la concentración de Cd en ppm, y las constantes a, b y d, toman los valores 1.70, 0.512 y

556 respectivamente, para los valores calculados por el método de Halperin y Braner. Si comparamos esta última figura con la figura (3-2) podemos observar que el número de centros F disminuye cuando la energía de activación de la trampa aumenta y se mantiene constante cuando esta última se mantiene constante. Este resultado está de acuerdo con el modelo de agujero.⁵

Una posible explicación de la variación del número de centros F con la concentración, es que en el modelo de Crawford y Nelson la vida media del Cl_2^- esté afectada por el número de átomos vecinos de la impureza divalente y por la impureza en cuestión, y que el efecto de las impurezas vecinas sobre el Cl_2^- sea semejante para todas ellas, en otras palabras que el Cl_2^- se formara cerca de cúmulos o agregados de impurezas divalentes. Dado que a estas temperaturas no se disocia el complejo impureza divalente-vacancia de ión positivo, el Cl_2^- tendría que formarse a primeros vecinos.

Cristal	T_{m1} (°K)	$E_2(\text{ev})$		T_{m2} (°K)
		Halperin	Chen	
"Puro"	355±1	1.21 ± .08	1.19 ± .08	461±2
Cd1-2	343±3	1.26 ± .06	1.21 ± .03	407±1
Cd2-3	343±3	1.29 ± .07	1.25 ± .04	393±3
Cd4-1	340±2	1.45 ± .08	1.40 ± .04	383±3
Cd4-2	341±2	1.45 ± .07	1.40 ± .04	383±3
Cd2-2	341±2	1.50 ± .10	1.44 ± .03	376±1
Cd2-4	339±3	1.64 ± .08	1.57 ± .04	372±3
Cd2-5	339±3	1.67 ± .08	1.60 ± .04	368±2

Tabla III-2

Si en el modelo de Pooley se supone que la sección de captura de agujeros por las trampas es proporcional a la energía entonces la probabilidad de captura de agujeros por estas mismas será del tipo de Boltzman o sea, $P_A \propto \exp(-DE)$, siendo D una constante. Si las impurezas actúan como centros de recombinación, la probabilidad de recombinación (P_R) será proporcional a $a' - b' \exp(-DE)$, y como la probabilidad de transición no radiativa está dada por $P_N = P - P$ entonces

$$P_N \propto A' + B' \exp(-DE)$$

Por consiguiente se espera que la variación del número de centros F con la energía de la trampa sea del siguiente tipo:

$$N_f = A + B \exp(-DE) \quad (3-3)$$

donde A, B y D son constantes y E es la energía de activación que debe ser reemplazada por la ecuación (3-2). Esta última se representa en la figura (3-2) por una línea quebrada y los valores obtenidos para las constantes son 0.940×10^{15} , $e^{19.47} \times 10^{15}$ y 15.91 respectivamente. Esta suposición daría lugar a una concordancia o complemento entre el modelo de Pooley y el modelo de agujero ya que el Ca sería el que tuviera mayor probabilidad de captura de agujeros y por lo tanto mayor probabilidad de recombinación no radiativa alrededor del centro V_k .

Como podemos ver el modelo de agujero no es contradictorio con los modelos de Crawford y Nelson y de Pooley, los cuales con pequeñas

modificaciones pueden explicar estos resultados. Como ya se dijo anteriormente ambos modelos tienen el problema de que el Cl_2^- es inestable a temperatura ambiente. A este problema se le ha dado la vuelta suponiendo que es un estado metestable.

El suponer que el factor principal en la formación y crecimiento de centros F es el número de electrones disponibles, es peligroso, ya que cálculos simples muestran que durante la irradiación el número de electrones disponibles es mucho mayor que el número de centros F que se forman. Sin embargo la vida media de estos electrones puede estar dominada por los procesos de recombinación no tan solo con los centros F_2^{\cdot} .

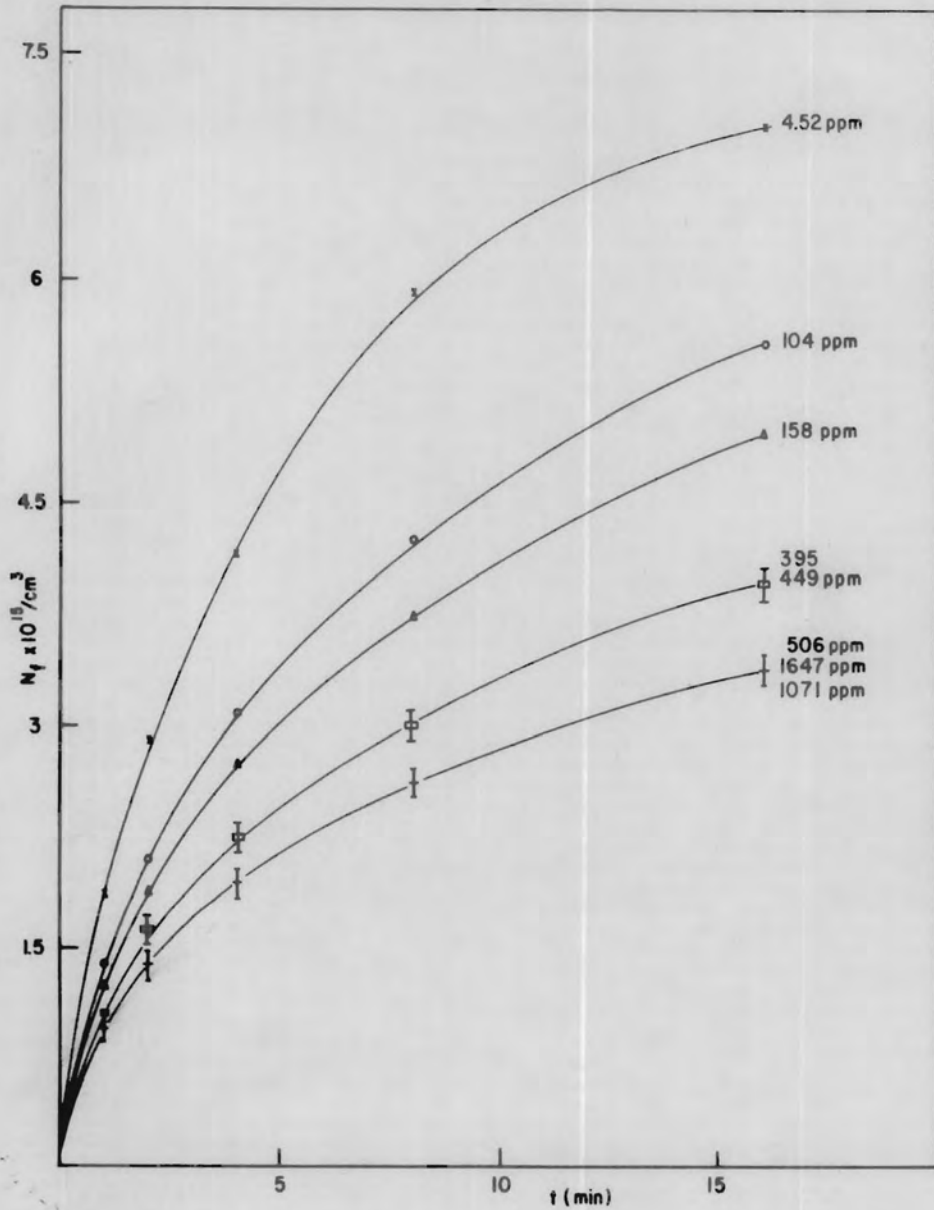


Figura 3-2 Gráfica del crecimiento de centros F como función de la dosis recibida (número de centros F/cm^3 vs tiempo de irradiación) para cristales con distinta concentración de Cd: * -4.52 ppm, o -104 ppm, Δ -158 ppm, \square -395 y 449 ppm y + -506, 1071 y 1647 ppm.

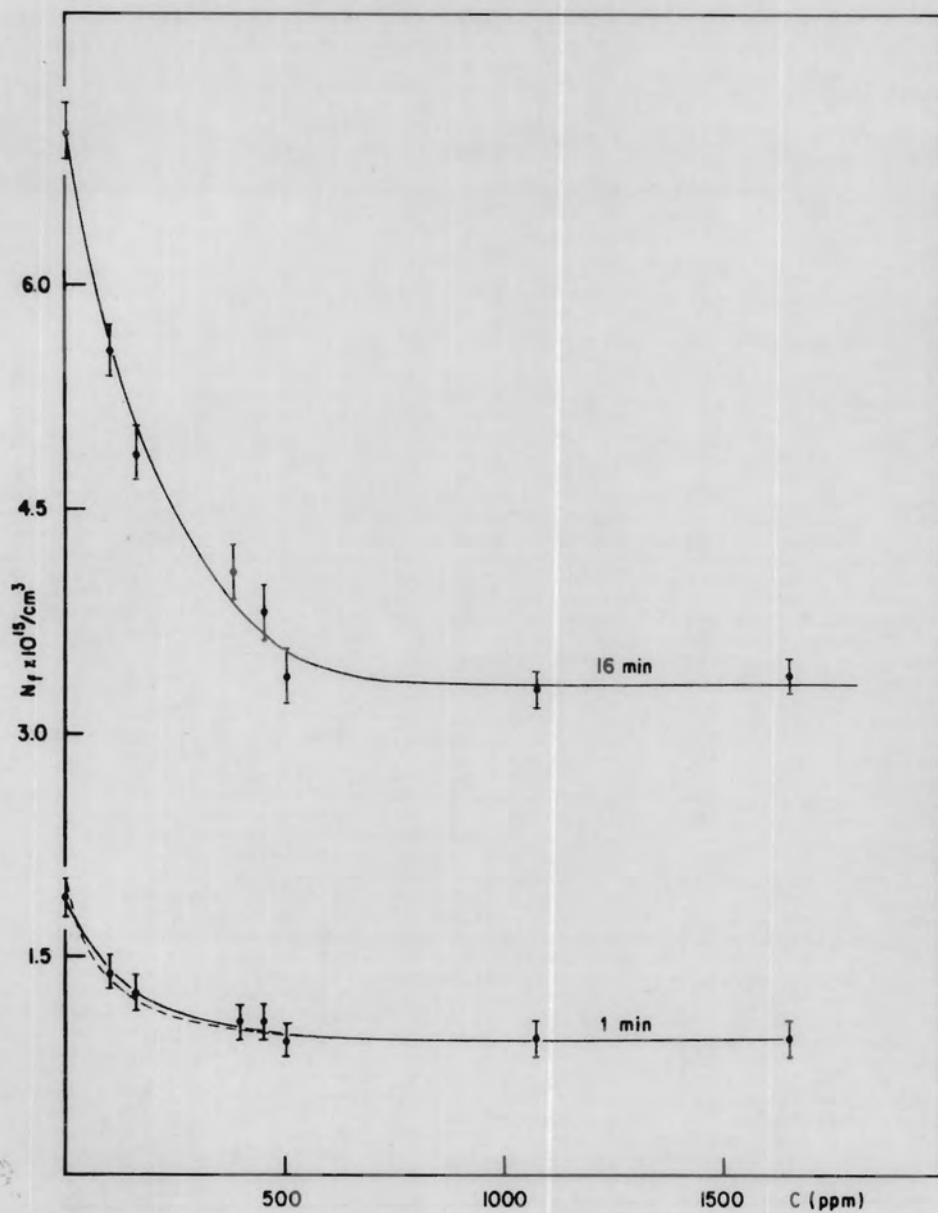


Figura 3-3 Variación del número de centros F/cm^3 en función de la concentración de Cd para dos dosis diferentes. — resultado experimental, ---- predicción de la ecuación (3-3) combinada con la ecuación (3-2).

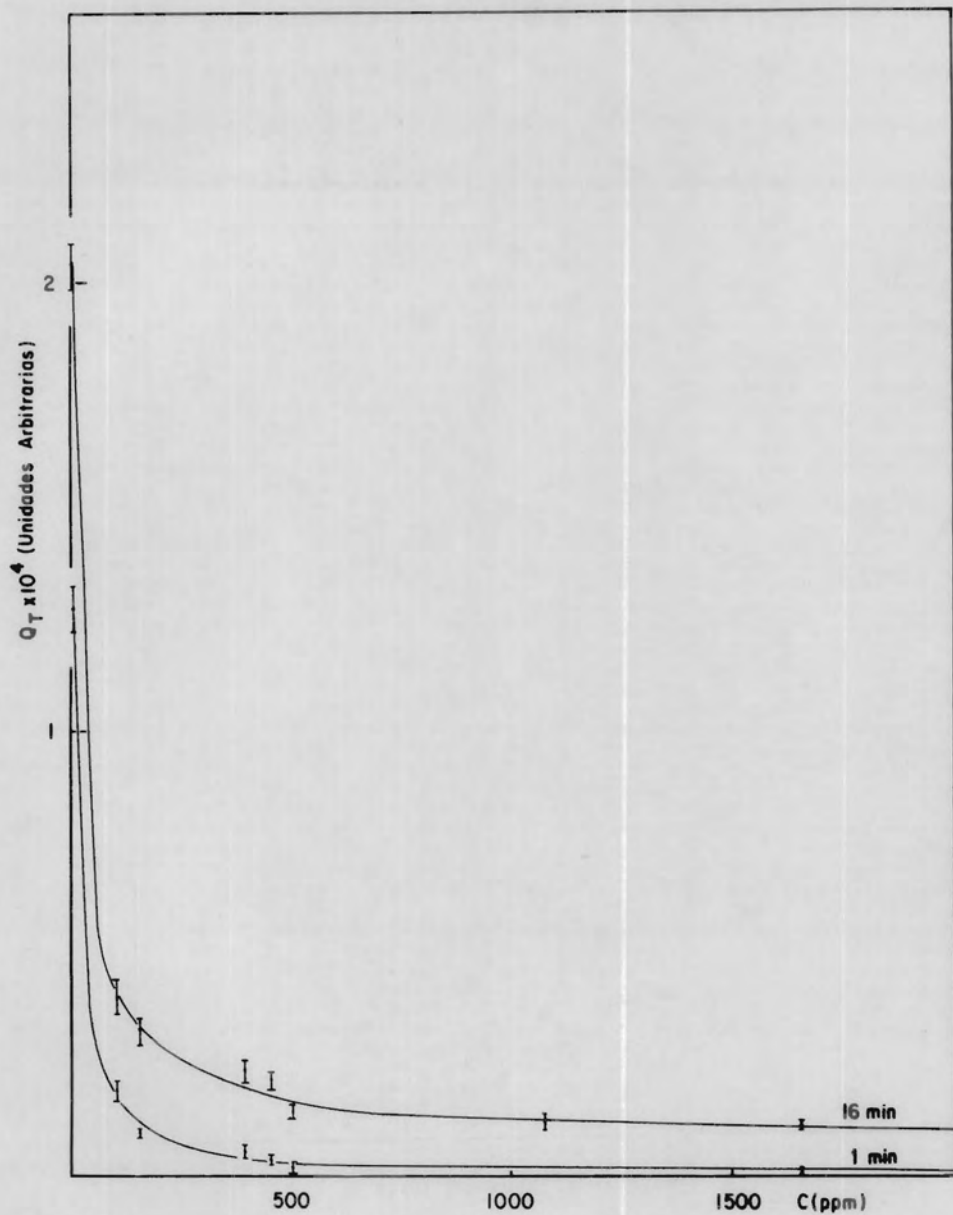


Figura 3-4 Variación del área bajo el pico de TL asociado a centros F_{Co} mo función de la concentración de Cd.

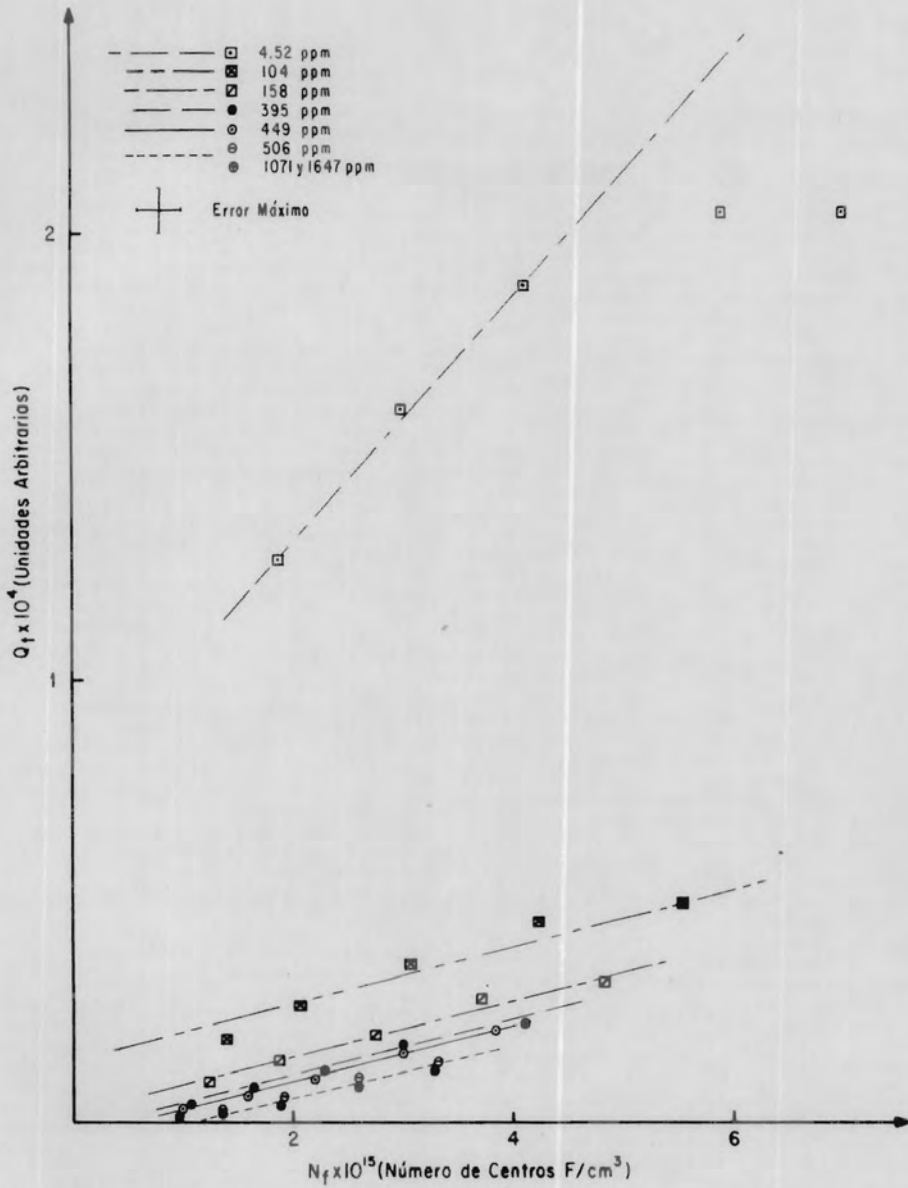


Figura 3-5 Gráfica del área bajo el pico de TL asociado a centros F vs densidad de centros F, para cristales con distinta concentración de Cd: □ -4.52 ppm, ■ -104 ppm, □ -158 ppm, ● -395 ppm, ○ -449 ppm, ⊕ -506 ppm, ⊗ -1071 y 1647 ppm.

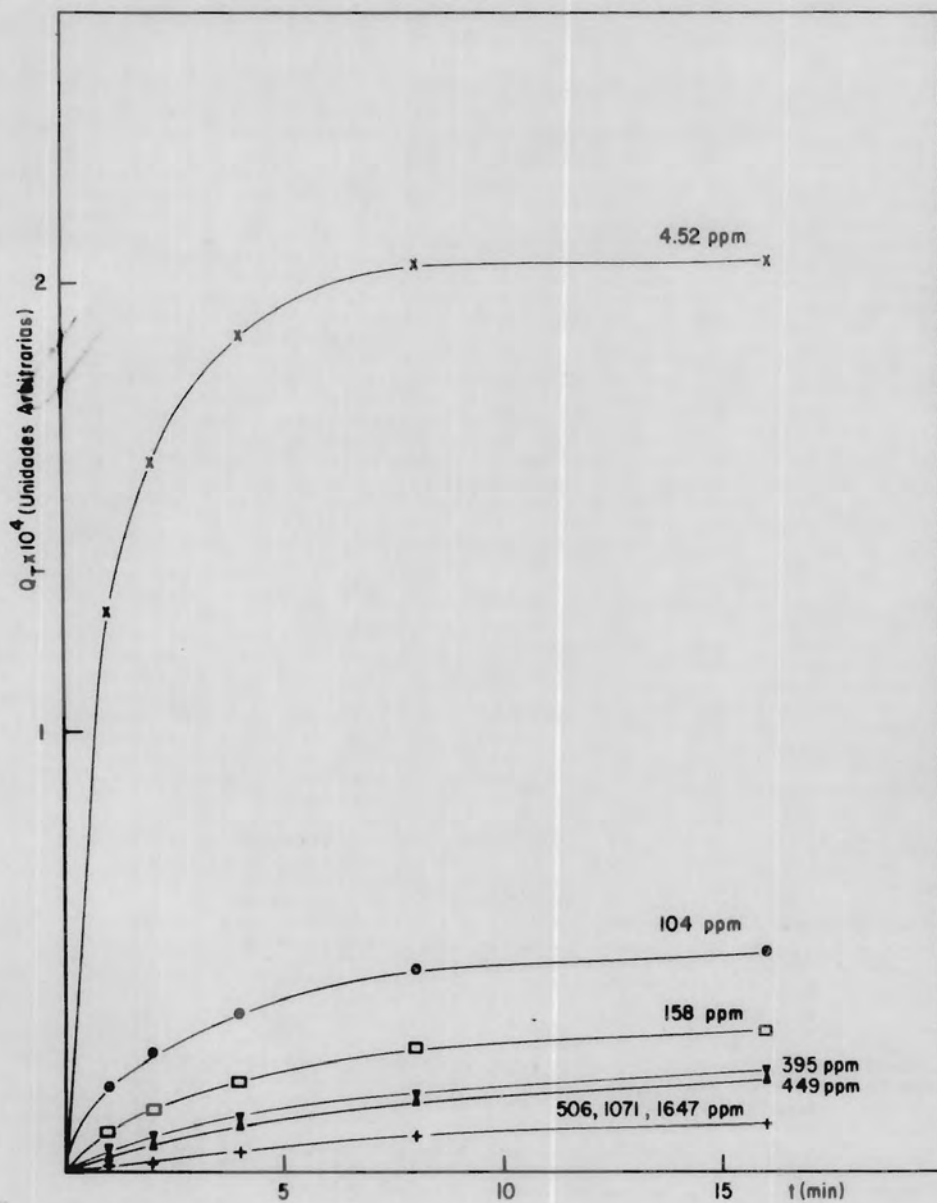


Figura 3-6 Variación del área bajo el pico de TL asociada a centros F vs dosis recibida (tiempo de irradiación) para cristales con distinta concentración de Cd: x -4.52 ppm, ● -104 ppm, □ -158 ppm, ▤ -395 ppm, ▲ -449 ppm, + -506, 1071 y 1647 ppm.

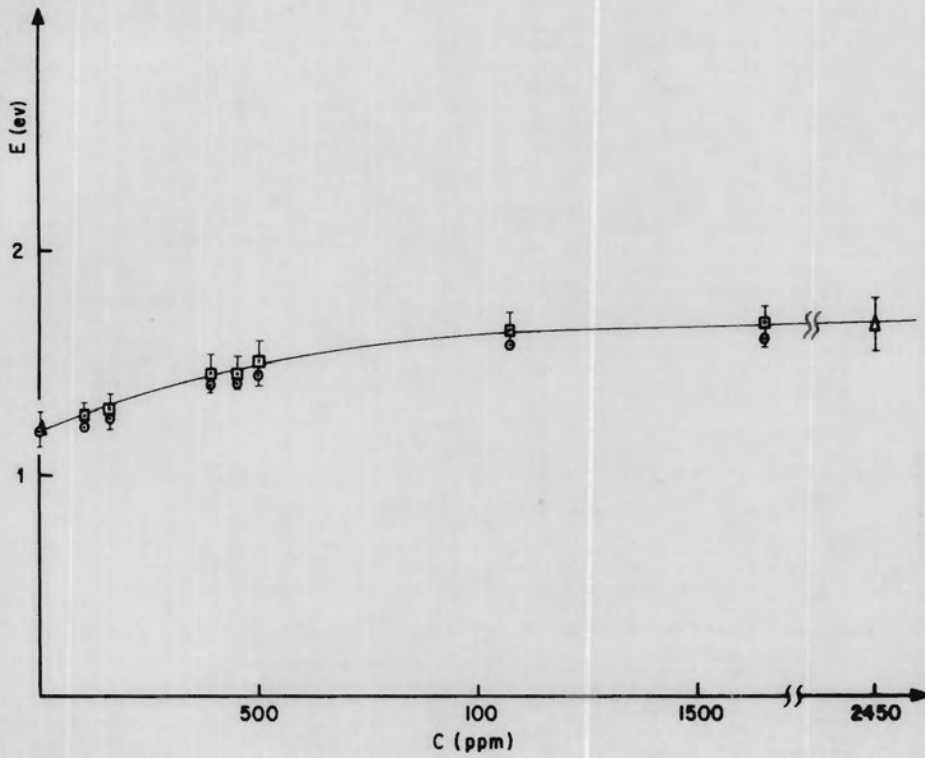


Figura 3-7 Variación de la energía de atrapamiento con la concentración: \square calculados por el método de Halperin y Braner, \circ por el de Chen, Δ reportado en la referencia (5).

CONCLUSIONES.

De lo discutido anteriormente y de los resultados de este trabajo, se puede concluir lo siguiente:

1) La concentración de Cd contenida en las muestras es determinante en el espectro de TL. Esto puede ser generalizado a otras impurezas - ya que de trabajos anteriores se observa que el espectro de TL es diferente para cada impureza.

2) Los modelos de Crawford y Nelson y de Pooley tienen problemas al tratar de aplicarse a temperatura ambiente. Considero que las ideas - de una transición no radiativa y de la formación de Cl_2^0 alrededor de cúmulos o agregados cristalinos o de la impureza divalente, combinados con el - modelo de agujero pueden dar lugar a un modelo completo sobre este problema. Este modelo debe justificar entre otras cosas el que la concentración de centros F en función de la energía de atrapamiento varía como:

$$N_f = A + B \exp(-DE)$$

donde A, B y D son constantes que dependen de la dosis recibida y del halogenuro alcalino.

3) La energía de activación de las trampas como función de la concentración de Cd^{++} sigue un comportamiento del tipo

$$E = a - b \exp(-c/d)$$

donde a, b y d son constantes.

4) Parece ser que un factor importante en la formación de centros F son los agregados o cúmulos de la impureza divalente. El valor de 556 ppm puede representar la concentración a la cual la mayor parte de las impurezas de Cd se encuentran en forma de cúmulos o agregados cristalinos, a simple vista se observa que el cristal de 500ppm es transparente mientras que el de 1071ppm tiene un color blancuzco. Esto debe ser estudiado más ampliamente usando técnicas como la de ITC.

5) Una probabilidad de atrapamiento de electrones del tipo de Boltzman es razonable, ya que la probabilidad de escape es del mismo tipo.

6) El crecimiento de centros F como función de la irradiación depende de la concentración de Cd^{++} , y la concentración de centros F varía en forma decreciente con la misma hasta más o menos 550ppm. A partir de este valor se satura.

7) Los métodos para el cálculo de energías de atrapamiento desarrollados por Halperin y Braner y por Chen son los de mayor confiabilidad y de estos dos el mejor es el de Chen. El método de cálculo no influye en la forma de la curva de E vs C ya que los valores calculados por los dos métodos difieren en un 3.4%.

8) Es difícil comparar los resultados experimentales de distintos autores debido a las diversas condiciones experimentales por lo que es con

veniente extender este trabajo a otras impurezas, realizar una buena caracte_rización y realizar un estudio del efecto de distintas velocidades de calenta_miento en la posición de los picos del espectro de TL.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- J.D. Konitzer y J.J. Markham, *J. Chem. Phys.* 32, 843 (1960).
- 2.- J.J. Markham, *F Centers in Alkali Halides*, Academic Press (1966).
- 3.- J.H. Crawford y C.M. Nelson, *Phys. Rev. Letters* 5, 314 (1960).
- 4.- D. Pooley, *Solid State Comm.* 3, 241 (1965).
- 5.- E. Muñoz, *Influencia de Impurezas Divalentes en la Formación y Crecimiento de Centros F*, Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias, UNAM (1970).- A.A. Valladares, E. Muñoz y H.G. Riveros, *Rev. Mex. Fis.* 19, 367 (1970).
- 6.- H.V. Harten, *Z. Physik* 126, 619 (1949).
- 7.- H. Rabin, *Phys. Rev.* 116, 1381 (1959).
- 8.- H. Rabin y C.C. Klick, *Phys. Rev.* 117, 1005 (1960).
- 9.- W. Hayes y G.M. Nichols, *Phys. Rev.* 117, 993 (1960).
- 10.- R.W. Dreyfus y A.S. Nowick, *Phys. Rev.* 126, 1367 (1962).
- 11.- M.N. Kabler, *Phys. Rev.* 136, A1296 (1964).
- 12.- R.B. Murray y F.J. Keller, *Phys. Rev.* 137, A942 (1965).
- 13.- D. Pooley, *Proc. Phys. Soc.* 87, 245 (1966).
- 14.- K. Huang y A. Rhys, *Proc. Roy. Soc.* A204, 406 (1950).
- 15.- D. Pooley, *Proc. Phys. Soc.* 87, 257 (1966).
- 16.- F.G. Fumi y M.P. Tosi, *J. Phys. Chem. Solids* 25, 31 (1964).
- 17.- S.C. Jain y P.C. Mehendru, *Phys. Rev.* 140, A957 (1965).
- 18.- C.C. Klick, E.W. Claffy, S.G. Borbics, F.H. Atlix, J.H. Schulman y J.G. Allard, *J. Appl. Phys.* 38, 3867 (1967).

- 19.- P.C. Mehendru y S. Radhakrishna, J. Phys. C (Solid St. Phys) 2, 796 (1969).
- 20.- J.T. Randall y M.H. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (London) A184, 366 (1945).
- 21.- J.J. Hill y P. Schwed, J. Chem. Phys. 23, 652 (1955).
- 22.- G. Bonfiblioli, P. Brovetto y C. Cortese, Phys. Rev. 114, 951 (1959).
- 23.- L.I. Grossweiner, J. Appl. Phys. 24, 1306 (1953).
- 24.- C.B. Lushchik, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 101, 641 (1955).
- 25.- V. Maxia y A. Rucci, Phys. Letter 26A, 587 (1968).
- 26.- F. Aramu, P. Brovetto y A. Rucci, Phys. Letters 23, 308 (1966).
- 27.- A. Halperin y A.A. Braner, Phys. Rev. 117, 408 (1960).
- 28.- R. Chen, J. Appl. Phys. 40, 570 (1969).
- 29.- F. Urbach, Weiner Ber. Ila, 139, 363 (1930).
- 30.- A. Halperin, N. Kristianpoller y A. Ben-Zvi, Phys. Rev. 116, 1081 (1959).
- 31.- A. Halperin, A.A. Braner, A. Ben-Zvi y N. Kristianpoller, Phys. Rev. 117, 416 (1960).
- 32.- E. Muñoz, Tesis Profesional, Fac. de Ciencias, UNAM (1962).
- 33.- D.L. Dexter, Phys. Rev. 101, 48 (1956).
- 34.- S.C. Jain, G.D. Sootha y R.K. Jain, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1, 1220 (1968).