

1-35

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**"INFLUENCIA DE IMPUREZAS DIVALENTES EN LA  
FORMACION Y CRECIMIENTO DE CENTROS F"**

INSTITUTO DE FISICA



**BIBLIOTECA**  
JUAN B. DE OYARZABAL

T E S I S  
Que para obtener el grado de:  
DOCTOR EN FISICA  
p r e s e n t a  
EDUARDO MUÑOZ PICONE



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 la memoria de mi padre*

*A Graciela, Eduardo y Mónica*

*A mi madre*

## I N D I C E

	Página
Introducción	1
CAPITULO I.- Defectos. Centros F.	4
" II.- Termoluminiscencia.	17
" III.- Experimento.	28
" IV.- Resultados y conclusiones.	37
Agradecimientos.	52
Referencias.	53

## I N T R O D U C C I O N

El propósito de este trabajo es reportar los resultados de un estudio sistemático, realizado por medio de --- Absorción Óptica y Termoluminiscencia, de la influencia de impurezas divalentes, en particular  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , en la formación y crecimiento de centros F en monocristales de Cloruro de Sodio.

Durante los últimos años se ha discutido mucho sobre el papel que juegan las impurezas divalentes en la formación y crecimiento de centros F en los halogenuros alcalinos y a la fecha no se ha llegado a una conclusión definitiva sobre su efecto. Sigue sin entenderse por qué impurezas del tipo  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , tan semejantes desde muchos puntos de vista, producen efectos tan diferentes.

Existen varios métodos para producir centros de color en cristales, y entre la gran variedad de centros de color que se proponen, el centro F, cuyo modelo actualmente -

aceptado es el de un electrón atrapado en una vacancia de ión negativo, se cree es la imperfección más simple de todas, por lo que para tratar de entender el papel que tienen los defectos de este tipo en los cristales se haya dedicado mucho tiempo y esfuerzo a su estudio.

Los resultados experimentales muestran que los cristales reales tienen una gran variedad de defectos que influyen sus propiedades físicas de una manera notoria. Lo que se espera es producir cristales con número controlado de defectos conocidos y estudiar cuantitativamente la influencia de estos defectos sobre las propiedades de los cristales iónicos.

El utilizar conjuntamente los métodos de Absorción Óptica y Termoluminiscencia, tomando en cuenta que con éste último se pueden estudiar estados de atrapamiento en cristales, tiene por objeto correlacionar el llenado y vaciado de las trampas "Termoluminiscentes" con cambios en las bandas de absorción óptica.

En el primer capítulo se presentan las propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos, la forma en que las impurezas divalentes modifican la red cristalina normal y las propiedades ópticas de la banda F.

En el capítulo II se discuten las propiedades de termoluminiscencia de este tipo de cristales y se presenta el modelo utilizado para calcular las energías de activación (profundidad de trampa). En el capítulo siguiente se

presenta el método experimental y en el capítulo final los resultados obtenidos y las conclusiones que se considera - están corroboradas por los resultados mismos.

## C A P I T U L O I

### D E F E C T O S .

#### C E N T R O S F .

De extraordinaria importancia para el estudio de centros de color es el amplio intervalo de transparencia óptica que muestran los halogenuros alcalinos. Son transparentes desde el ultravioleta ( $10^3 \text{ \AA}$ ) hasta el lejano infra-rojo ( $5 \times 10^4 \text{ \AA}$ ). La absorción ultravioleta corresponde a transiciones electrónicas entre bandas (valencia y conducción) o entre la última banda llena y los niveles de excitón, mientras que la infra-roja se relaciona con las vibraciones de los iones que constituyen el sólido cristalino. En consecuencia, existe una región espectral muy amplia en la cual los cambios en la absorción óptica pueden estudiarse y detectarse con relativa facilidad.

Muchas impurezas químicas, cuando se les introduce -

en este tipo de sólidos, aún en concentraciones de partes por millón, evidencian su presencia introduciendo bandas de absorción en la región espectral que es normalmente transparente. De igual manera los defectos y centros debidos a otras causas, tales como; deformación mecánica, irradiación X,  $\gamma$  y otros, dan lugar, ya sea a una extensión hacia longitudes de onda larga de la "cola" de las primeras bandas de absorción ultravioleta o a nuevas bandas discretas de absorción en la región de transparencia normal.

Las propiedades ópticas y eléctricas de los halogenuros alcalinos indican que se pueden describir como aisladores típicos dentro del esquema de bandas con una región prohibida del orden de 8 eV., dependiendo del material base de que se trate. Un diagrama usual de este tipo de cristales se muestra en la figura 1.

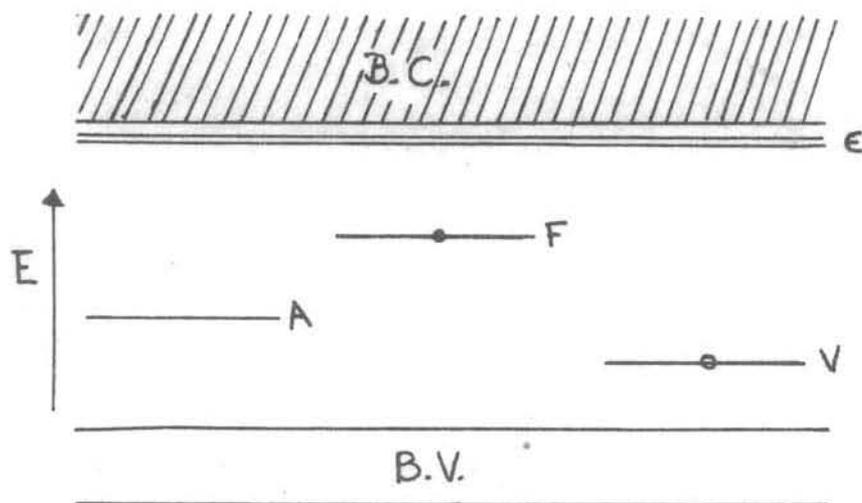


Fig. 1.

Como la banda de valencia (BV) se debe a los electrones de valencia de los iones halógenos, y habíamos mencionado que la absorción de luz en la región del ultravioleta corresponde a la liberación de electrones desde la banda de valencia a la de conducción, esto significa que queda una deficiencia de electrón en la banda de valencia, a lo cual se le denomina "hoyo" o "agujero" y se le considera carga eléctrica positiva y de magnitud idéntica a la del electrón. Desde el punto de vista químico, un agujero en el ion halógeno transforma el ion (que es normalmente negativo) en átomo:



Debido a que el electrón liberado y el agujero resultante son libres de moverse, debe resultar fotoconductividad de este proceso. Por otro lado, si se absorbe luz en la región de mayor longitud de onda de la banda ultravioleta, no se presenta fotoconductividad. Esto se explica bajo la suposición de que el electrón y agujero permanecen "amarrados" por atracción coulombiana, ya que la luz de esta longitud de onda no es lo suficientemente energética para separarlos. A esta entidad eléctricamente neutra, que puede verse como una partícula libre de moverse por el cristal transportando energía, se le denomina "excitón" (niveles  $\epsilon$  en la figura 1). Los excitones se pueden considerar debidos a la excitación de electrones de valencia de los iones halógenos por absorción de luz, esto es  $X^{-} \xrightarrow{h\nu} X^{-*}$ .

El ion halógeno excitado  $X^{-*}$  puede transferir su energía a un ion vecino  $X^{-}$ , y la energía puede "viajar" por el cristal. También los estados de excitación se pueden considerar debidos a un proceso por el cual al absorberse luz hay transferencia de un electrón de un ion halógeno al ion alcalino vecino,



El electrón en el ion alcalino y el agujero en el ion halógeno permanecen ligados por fuerza coulombiana y el par ligado puede moverse al desplazarse (agujero y electrón) a iones alcalinos y halógenos vecinos.

La absorción de luz de alta energía, en cualquier modelo que se considere, resulta en ionización del electrón de valencia, de manera que el electrón y agujero son completamente libres uno de otro.

La adición de impurezas en halogenuros alcalinos, o la creación de centros de color por los diversos procesos que se conocen<sup>1,2</sup>, da lugar a niveles energéticos localizados en la región prohibida. (Ver figura 1). Las bandas de absorción observadas, ya sea de impurezas (A en la fig. 1) o centros de color (F y V en la fig. 1) implican excitaciones electrónicas entre estos estados localizados o entre uno de estos estados y las bandas de conducción y valencia.

En cualquier cristal se esperan defectos Schottky y

Frenkel (figura 2) debido a causas puramente termodinámicas<sup>3</sup>. Sin embargo, debido al mayor radio de los iones negativos, la energía requerida para colocarlos en posiciones intersticiales es considerablemente mayor que la requerida para colocar iones positivos en las mismas posiciones. En consecuencia, y como regla general, se espera formar fácilmente defectos Frenkel con iones positivos. De la misma manera, para un cristal dado, habrá una diferencia entre la energía requerida para formar un defecto Frenkel y la requerida para formar un defecto Schottky. En última instancia, el tipo de defecto que predomine en un cristal dado, es aquel que requiera la mínima energía de formación. Los cálculos para las energías de formación de estos dos tipos de defectos indican que los defectos de Schottky predominan si se cumplen las siguientes condiciones: igualdad de tamaño en iones positivos y negativos, constante dieléctrica baja y contribución pequeña de Van der Waals a la energía de la red. Los halogenuros alcalinos son cristales de este tipo. Por otro lado, los cálculos indican que se requiere del orden de  $1 \text{ eV.}$ , más para formar un defecto Frenkel que uno Schottky, en este tipo de cristales.

No sólo térmicamente es posible tener o producir defectos, sino también por la adición de impurezas. Un ejemplo de este efecto se muestra en la figura 3, donde algunos de los iones positivos han sido reemplazados al

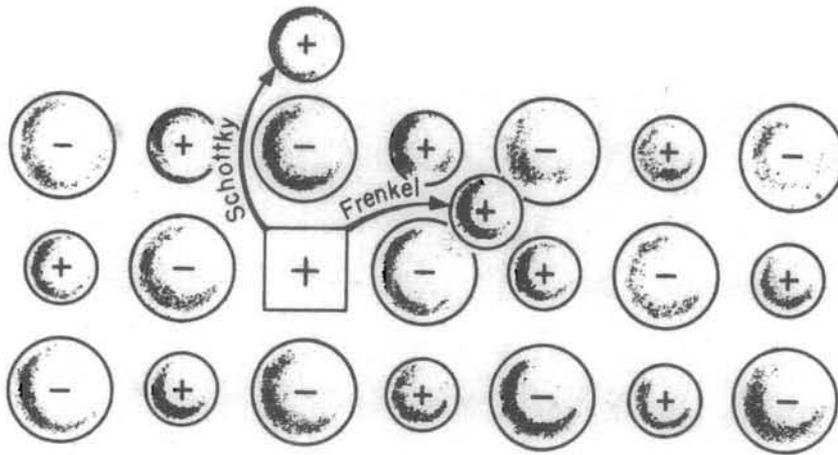


Fig. 2

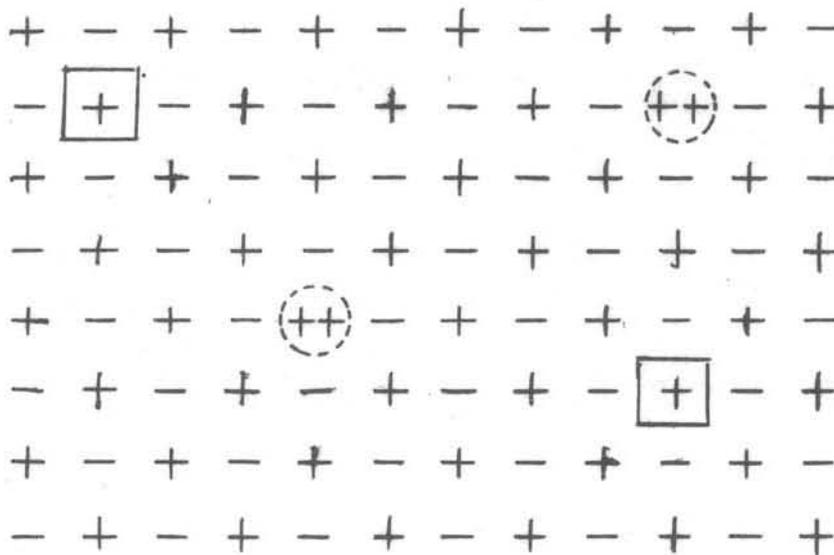


Fig. 3. (++) --Ion divalente substitucional.

[ + ] --Vacancia de ion positivo.

azar por impurezas de ion divalente positivo. La substitución antes mencionada da una carga positiva extra en el cristal. Para preservar la neutralidad eléctrica del mismo como un todo, se debe formar una vacancia de ion positivo en un punto de la red. Esto último implica que una vacancia de ion positivo tiene una carga efectiva negativa. De manera semejante, una vacancia de ion negativo tiene una carga efectiva positiva. Esto último, o sea que las vacancias (y iones intersticiales) son regiones de carga no-balanceada en el cristal, causa interacción electrostática entre los dos defectos dando por resultado la formación de vacancias dobles o "pares". Esta energía es del orden de 1 eV., para NaCl y se espera una gran concentración de "pares".<sup>4</sup> De igual manera se espera que los defectos producidos debido a la adición de impurezas divalentes se asocien en lo que se denomina "complejos" que están constituidos por la impureza y el defecto en sitios adyacentes de la red cristalina. Existe evidencia teórica y experimental de que tales complejos realmente existen<sup>5,6</sup>, y de que al mantener un cristal que los contenga a alta temperatura se presenta disociación de los mismos dando como resultado vacancias "libres" y otro tipo de defectos.

Teniendo presente el hecho de que los defectos se comportan como entidades con carga eléctrica efectiva, tienen la propiedad de atraer y aún "amarrar" electrones y agujeros que haya en el cristal debido a algún proceso que

los genere. Se supone que se forman electrones y agujeros en igual número. En el caso que se irradie un cristal con rayos X, se liberan electrones de algunos de los iones -- del cristal. De estos electrones la mayoría se recombinan rápidamente con agujeros y se puede pensar que los electrones regresan a los iones de donde salieron. Sin embargo, - puede ocurrir que un electrón se atrape en un defecto --- "cargado" positivamente y, desde luego, también puede ocurrir que alguno o varios agujeros se atrapen en defectos - "cargados" negativamente. De aquí el nombre "trampa" para un átomo o defecto capaz de capturar un electrón o un --- agujero. De manera muy general podemos definir un centro - de color como una trampa que absorbe luz visible. Una va--cancia no produce color en un halogenuro alcalino, pero -- una vacancia de ion negativo que ha atrapado un electrón - sí lo produce. A esto es a lo que se denomina un centro F, en el modelo originalmente propuesto por de Boer<sup>7</sup> ;este se considera el centro de color más sencillo. Actualmente se considera el modelo de de Boer el más adecuado para la -- interpretación de los fenómenos asociados con el centro F. Esto es así en virtud de que el modelo es consistente con varios resultados experimentales, entre los cuales podemos citar; a) al calentar cristales a alta temperatura en presencia de algún metal alcalino (no necesariamente el mismo del que está constituido el cristal) y enfriarlos rápida--mente a temperatura ambiente, muestran una banda de ---

absorción en el visible que se identifica plenamente con la banda F. Además, por análisis químico se encuentra que estos cristales contienen del orden de  $10^{16}$  a  $10^{19}$  --- átomos/cm<sup>3</sup> en exceso con respecto a los del metal alcalino, b) los cristales que contienen centros F presenten menor densidad que los que no los contienen, lo cual concuerda con la suposición de que la introducción de vacancias debe disminuir la densidad, c) la misma banda de absorción se forma cuando los cristales se irradian con luz ultravioleta, rayos X,  $\gamma$  y otros tipos de radiación que se supone -- que producen electrones que finalmente se atrapan en las vacancias de ion negativo, y d) el resultado de resonancia paramagnética electrónica, con el cual se ha identificado la estructura del centro F<sup>8,9</sup>. Además, de los resultados se concluye que el electrón se encuentra principalmente -- entre los seis iones alcalinos adyacentes a la vacancia -- del ion negativo. Por lo mencionado previamente, en este trabajo se supone que un centro F es un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo. Esto se supone, desde -- luego, sin implicar nada con respecto al grado de localización del electrón. El electrón puede estar confinado totalmente a la vacancia del ion negativo, puede estar distribuido entre los seis iones alcalinos más próximos, o aún puede distribuirse a otros iones vecinos. Aquí es conve---niente mencionar que los resultados de resonancia paramagnética muestran que la densidad de la nube electrónica, en

los seis vecinos más próximos que rodean la vacancia, es seis veces mayor que en los doce vecinos próximos.

En halogenuros alcalinos nos interesa, en particular, la producción de centros F a temperatura ambiente. Al irradiar estos cristales con rayos X se encuentra que la absorción más intensa es la correspondiente a la banda F. En cloruro de sodio esta banda presenta su máximo a  $4650 \text{ \AA}$  (2,67 eV.) y el ancho a la mitad de la altura de la curva de absorción es aproximadamente igual a 0.5 eV.

Si se supone que los centros que producen la absorción no interaccionan entre sí, el área bajo la curva de absorción es proporcional a la concentración de centros. Smakula<sup>10</sup>, tratando los centros como osciladores amortiguados de acuerdo con la teoría clásica de dispersión, llega a una expresión para calcular la densidad de centros. La fórmula que usamos en este trabajo es la debida a Dexter<sup>11</sup> en la que se toma en cuenta el hecho de que el ancho de la banda de absorción se debe a interacciones de los centros con las vibraciones de la red así como el carácter gaussiano de la curva de absorción. Esta expresión queda dada por:

$$N = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{\alpha_m W}{f} \quad (I-1)$$

en donde N es el número de centros por  $\text{cm}^3$ , f es la intensidad del oscilador, n el índice de refracción del cristal  $\alpha_m$  el coeficiente de absorción en el máximo de la curva de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) y W el ancho de la línea de absorción

a la mitad de la altura (eV.).

Se le llama curva de crecimiento de centros F a la dependencia de la concentración de centros con la dosis o el tiempo durante el cual se somete el cristal a irradiación. En casi todos los materiales la curva de crecimiento se ve influenciada por una gran variedad de factores, los más importantes de los cuales parecen ser : a) la cantidad de impurezas contenidas en el cristal, b) la intensidad de irradiación y c) la deformación plástica. Desde el punto de vista del presente trabajo lo que nos interesa es el primer inciso y, en particular, la influencia de impurezas divalentes, en lo que se denomina la primera etapa de formación de centros F , ya que se ha encontrado que los centros F se generan en dos etapas, cuando los cristales son irradiados con rayos X. La concentración de centros F en la primera etapa<sup>12,13</sup> se satura en unas cuantas horas mientras que en la segunda sigue creciendo con el tiempo de irradiación. Se cree que los centros F iniciales se forman por las vacancias presentes en el cristal antes de someterlo a irradiación, las cuales se consideran distribuidas estadísticamente en el cristal. Los centros generados en la segunda etapa, se forman por vacancias producidas durante el proceso mismo de irradiación y se encuentran en regiones aisladas de alta concentración local. Además, algunos autores encuentran que la primera etapa es favorecida por la presencia de impurezas divalentes positivas<sup>14,15</sup>.

En particular se encuentra que algunas impurezas favorecen la formación de centros F ( $\text{Ca}^{2+}$ )<sup>14,16,17</sup> mientras que -- otras ( $\text{Cd}^{2+}$ )<sup>16,18</sup> la inhiben.

Esta discrepancia en el proceso de generación de centros F, como función de las impurezas divalentes adicionales, hace que el mecanismo de producción sea muy difícil de predecir. Hasta ahora se han propuesto varios mecanismos para tratar de explicar la formación y el crecimiento de centros F. Crawford y Nelson<sup>19</sup> proponen que las vacancias de ion positivo creadas por las impurezas divalentes adicionales no permanecen asociadas con la impureza, sino que son vacancias "libres" y se convierten en centros F, cuando el cristal se irradia con rayos X. Tal proceso tiene lugar cuando un ion negativo adyacente a la vacancia de ion positivo captura un agujero y este "átomo" pasa a ocupar el lugar de la vacancia. Este proceso implica un crecimiento en el número de centros F, debido a las vacancias cargadas positivamente que se crean, independientemente del tipo de impureza divalente de que se trate.

Para tratar de discernir el mecanismo de producción de centros F, en el presente trabajo vamos a correlacionar las medidas de absorción óptica con las de termoluminiscencia, ya que, como veremos en el siguiente capítulo, el proceso de termoluminiscencia involucra trampas, centros luminiscentes y la transferencia de electrones o agujeros entre las trampas y los centros luminiscentes. De estos --

estudios creemos que es posible conocer la estructura atómica de la trampa y del centro luminiscente y deducir si un electrón o un agujero es el que se transfiere entre ellas.

## CAPITULO II

### TERMOLUMINISCENCIA

Los cristales que han sido irradiados a temperatura ambiente presentan una tendencia a ser luminiscentes si se eleva su temperatura hasta un valor suficientemente alto.- La ocurrencia de esta termoluminiscencia, consecuencia de la irradiación, se debe a los electrones que pasan a estados metaestables de energía relativamente alta (trampas); de estos, pasan a un nivel más alto como consecuencia del proceso de activación térmica y finalmente, a un estado estable, a través de una transición óptica, en el curso de la cual toda o parte de su energía se convierte en luz.

En un aislador, antes de irradiarlo, la situación es tal que una banda de energía está totalmente llena mientras que la siguiente (en energía) está totalmente vacía. Entre estas bandas se supone que existen dos tipos de niveles localizados; los asociados con diferentes tipos de --

trampas, que normalmente no están ocupados por electrones, y aquellos asociados con distintos tipos de imperfecciones (átomos de impureza) que contienen electrones y los retienen, siempre y cuando la banda inferior esté totalmente llena. Llamaremos  $N_1$  a los niveles que sirven de trampas para electrones y  $P_j$  a los correspondientes a electrones en átomos de impureza, niveles de luminiscencia.

Al irradiar el cristal, la situación es tal que, pasan electrones de la banda llena a los niveles  $N_1$ , dejando "agujeros" en dicha banda. El siguiente paso es la recombinación de electrones de los niveles  $P_j$  con los agujeros mencionados. Al producirse el proceso de activación térmica (termoluminiscencia), los electrones atrapados en  $N_1$  pasan a la banda de conducción de donde regresan a los niveles  $P_j$  emitiendo luz.

Desde luego, la cinética del proceso de termoluminiscencia puede ser muy complicada, puesto que, además de los niveles  $N_1$  y  $P_j$ , pueden existir estados localizados de menor energía asociados con un cierto nivel de atrapamiento, algunos de los cuales pueden conectarse con niveles  $N_1$  por transiciones sin radiación.

Para tratar de explicar el proceso de termoluminiscencia se han propuesto varios modelos. Randall y Wilkins<sup>20</sup> fueron los primeros, usando un modelo en el cual los electrones en estados metaestables, pasan térmicamente a un estado excitado del que regresan al estado base con emi---

sión de TL (termoluminiscencia). Suponiendo calentamiento a velocidad constante y proceso monomolecular obtienen una expresión para la variación de la TL con la temperatura. - En modelos posteriores<sup>21,22</sup> se extiende la teoría para tratar procesos bimoleculares y el caso de reatrapamiento de los electrones liberados; sin embargo, el cálculo de las - energías de activación (profundidad de la trampa) utilizando estos modelos, es bastante complejo, tanto por razones físicas como matemáticas. La dificultad está en el hecho - de que, además de la energía de activación, las ecuaciones contienen otros parámetros: el llamado factor de frecuen - cia de la trampa y las probabilidades de transición invo - lucradas. Es claro que los modelos que se han propuesto - posteriormente para tratar de eliminar estas dificultades tienen ciertas limitaciones, pero nos permiten, de una ma - nera más o menos simple, calcular ciertos parámetros a par - tir de las curvas experimentales.

Halperin y Braner<sup>23</sup> desarrollan un método de cálculo en el que se hace uso de las propiedades de simetría de - las curvas de termoluminiscencia. Demuestran que la sime - tría no sólo depende de las probabilidades de transición - involucradas, sino también, del número de trampas compara - do con el de centros luminiscentes.

En virtud de que este modelo es el que usaremos para el cálculo de las energías de activación para los crista - les analizados en el presente trabajo, daremos un breve re

sumen del método.

El modelo admite un cierto número de niveles localizados en la región de energía prohibida (ver figura 4).  $N_1$  es el número de trampas de electrones por unidad de volumen, a profundidad  $E_1$ ;  $n_1$  es el número de ellas ocupadas por electrones,  $P_j$ ,  $E_j$  y  $p_j$  son las cantidades correspondientes para agujeros.

En términos de este modelo, se entiende por excitar el cristal, el proceso de pasar electrones de la banda de valencia, (o directamente, desde las trampas  $N_1$ ) a la banda de conducción, seguido del atrapamiento de los electrones en los niveles  $N_1$ . Al mismo tiempo, los agujeros "creados" en la banda de valencia, son atrapados en los niveles  $P_j$ . Se supone en este modelo que las energías  $E_1$ ,  $E_j$  son mucho mayores que  $kT$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Bajo estas condiciones, el número de electrones en la banda de conducción y de agujeros en la de valencia será muy pequeño comparado con el correspondiente número en las trampas y centros. La condición de neutralidad de carga del cristal, se expresa en la forma:

$$\sum n_i = \sum P_j .$$

Elevar la temperatura del cristal significa liberar electrones de las trampas y el subsiguiente proceso de recombinación. Es conveniente aclarar que aún cuando en el modelo se supone que son electrones los que se liberan térmicamente, los cálculos son aplicables al caso análogo en

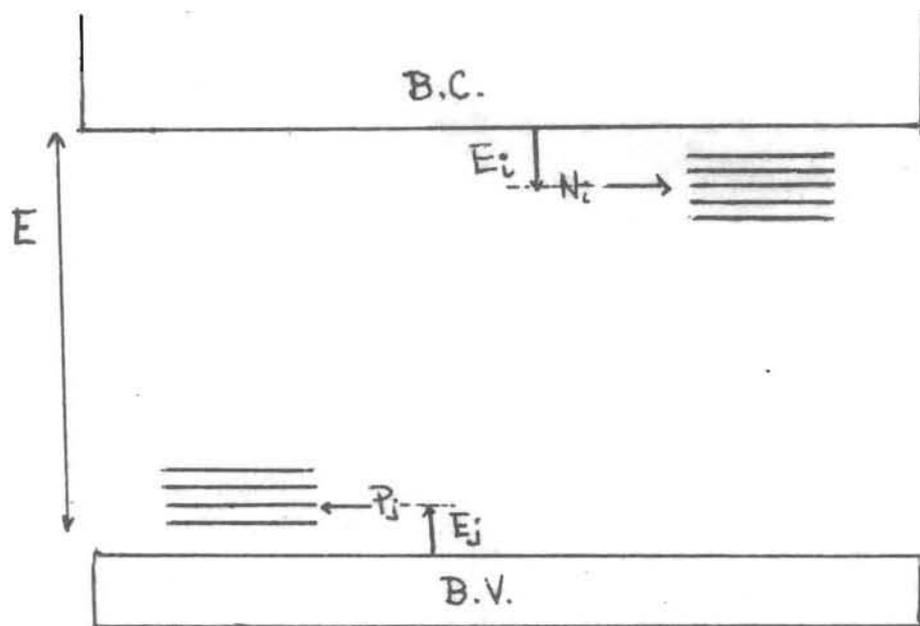


Fig. 4

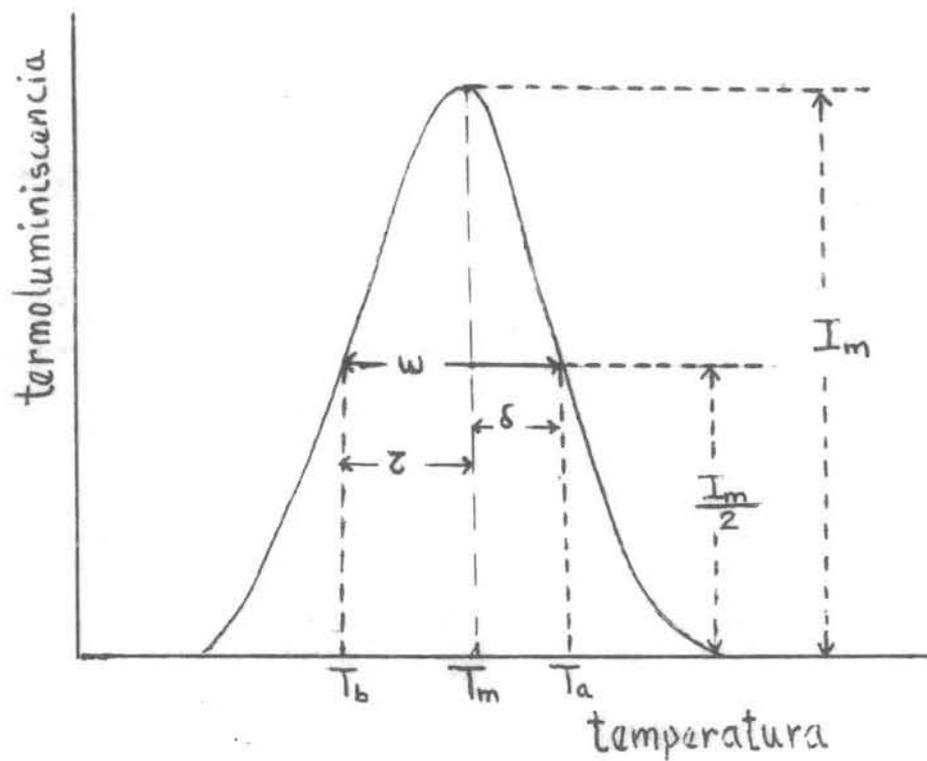


Fig. 5

el cual son agujeros los que se liberan térmicamente.

Se supone además, que en el intervalo de temperaturas que se considera, sólo un nivel de atrapamiento a "profundidad" E (concentración N) es el que efectivamente libera los electrones, y que la recombinación tiene lugar solamente en un tipo de centro luminiscente P, lo cual da lugar obviamente a un solo pico de termoluminiscencia. Un punto importante en el modelo es que, aunque no se consideran transiciones correspondientes a otros niveles de atrapamiento, tales trampas existen y pueden ser ocupadas. Esto afecta la condición de neutralidad, la cual debe ahora expresarse en la forma:

$$\Delta n = \Delta P \quad (\text{II-1})$$

donde  $\Delta n = n_0 - n$  y  $\Delta P = P_0 - P$  (II-2)

En esta relación  $n_0, P_0$  son las concentraciones a un tiempo  $t_0$  y  $n, P$  al tiempo  $t$ , de electrones y agujeros atrapados, respectivamente.

En su trabajo, Halperin y Braner, discuten dos submodelos del modelo presentado anteriormente. El que consideramos de utilidad para este trabajo, es el que llaman submodelo II, en el cual se supone que el electrón atrapado pasa directamente a la banda de conducción, donde puede moverse con velocidad media  $u$  y finalmente se recombina con un agujero atrapado. También se toma en cuenta que la densidad de estados en la banda de conducción depende de la temperatura, a través de la relación<sup>24</sup>  $\frac{S}{\sigma_n} = HT^2$ ,

donde  $\sigma_n$  es la sección para reatrapamiento,  $s$  el factor de frecuencia y  $H$  una constante.

Una vez que el electrón pasa a la banda de conducción, la trampa que ha dejado no se puede distinguir de otras del mismo tipo. Las ecuaciones que describen la cinética del proceso están dadas por;

$$\begin{aligned} -\frac{d\rho}{dt} &= \rho n_c A_r \\ -\frac{dn}{dt} &= \gamma n - n_c (N-n) A_n \\ \frac{dn_c}{dt} &= \gamma n - n_c [\rho A_r + (N-n) A_n] \end{aligned} \quad (\text{II-3})$$

en donde,  $n_c$  es la concentración de electrones en la banda de conducción,  $A_p$  la probabilidad de recombinación,  $A_n$  la probabilidad de reatrapamiento y  $\gamma = s e^{-E/kT}$  es la probabilidad para excitación térmica. Si se supone que la recombinación es suficientemente rápida,  $n_c$  es suficientemente pequeña y autoconsistentemente podemos suponer, en la última de las ecuaciones (II-3), que  $\frac{dn_c}{dt} = 0$ .

De estas relaciones obtenemos:

$$-\frac{d\rho}{dt} = \gamma n \frac{A_r \rho}{(N-n) A_n + \rho A_r} \quad (\text{II-4})$$

De (II-2) se tiene  $n = \rho \cdot (\alpha + \mu - 1)$  (II-5)

en donde  $\mu = \rho/\rho_0$  y  $\alpha = n_0/\rho_0$ .

Por otro lado, la intensidad de termoluminiscencia está dada por:

$$I = -\frac{d\rho}{dt} \quad (\text{II-6})$$

y si se considera calentamiento a velocidad constante --

$dT = \beta dt$  , resulta:

$$I = - \beta P_0 \frac{dM}{dT} \quad (II-7)$$

De las expresiones (II-4) y (II-7), obtenemos:

$$- \frac{dM}{dT} = \frac{M(\alpha + \mu - 1)}{A^* \mu + B^*} \left( \frac{A P_0 \delta}{\beta} \right) = \frac{I}{\beta P_0} \quad (II-8)$$

donde,  $A^* = A_p - A_n$ ,  $B^* = A_n(\alpha x - \alpha + 1)$  y  $x = \frac{N}{n_0}$  .

En este punto es donde se introducen las características de las curvas de termoluminiscencia que se obtienen experimentalmente. Los parámetros que se utilizan se indican en la figura 5, que muestra una curva típica de termoluminiscencia. Se introduce  $\delta = T_a - T_m$  ;  $T_a$  es la temperatura a la mitad de la intensidad en el lado de alta temperatura de la curva y  $T_m$  la temperatura a máxima intensidad. Se obtiene entonces:

$$P_m = \int_{t_m}^{\infty} I dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_g}^{\infty} I dT \approx \frac{1}{\beta} I_m \delta \quad (II-9)$$

Aquí el índice m se refiere a valores tomados en el máximo de la curva de termoluminiscencia y el área bajo el pico a la derecha de  $T_m$  se ha aproximado por un triángulo, -- aproximación que experimentalmente da un error menor del 5%.

Tomando en (II-8) la derivada con respecto a la temperatura e igualando a cero en el máximo del pico, obtene-

mos mediante el uso de (II-9) una expresión para la energía de activación

$$E = q_m \frac{kT_m^2}{\delta} (1 - \Delta), \quad (\text{II-10})$$

donde 
$$q_m = \frac{B^*}{A^*M_m + B^*} + \frac{\mu_m}{(\mu_m + d - 1)} \quad (\text{II-11})$$

y 
$$\Delta = \frac{2kT_m}{E} \quad (\text{II-12})$$

Este último factor ( $\Delta$ ) es simplemente una corrección a la energía calculada y el parámetro  $q_m$  depende de la forma de la curva de termoluminiscencia y de la cinética del proceso.

Con el objeto de calcular la energía de activación en casos específicos, tales como : a) recombinación dominante,  $A^* \gg B^*$ , b) probabilidades de recombinación y de reatrapamiento iguales,  $A_p = A_n$ , y c) reatrapamiento dominante,  $A_n \gg A_p$ , es necesario tener una relación entre  $A^*$ ,  $B^*$  y  $\mu_m$ . Esta relación se obtiene integrando la expresión (II-8), de lo cual resulta;

$$\ln \left[ \left( \frac{\mu + d - 1}{\mu} \right)^{A^* - \frac{B^*}{d-1}} \mu^{A^*} \right] = - \frac{A_p \Delta_n H}{\beta} J^* \quad (\text{II-13})$$

con

$$J = \int_{T_0}^T T^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \approx \frac{kT^4}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) (1 - 2\Delta) \quad (\text{II-14})$$

donde la aproximación<sup>25</sup> es válida para  $E \gg kT$ . Usando esta aproximación y las expresiones (II-10) y (II-11) en (II-13) se tiene;

$$\ln \left[ \left( \frac{\mu_m + \alpha - 1}{\mu_m \alpha} \right)^{A^* - B^*/\alpha - 1} \mu_m^{A^*} \right] =$$

$$= - \frac{(A^* \mu_m + B^*)^2 (1 - \Delta)}{\mu_m (A^* \mu_m + 2B^*) + (\alpha - 1) B^*}$$
(II-15)

Utilizando esta última relación para el proceso que nos interesa, esto es, recombinación dominante, encontramos un valor para el parámetro  $q_m$  en términos de cantidades calculables a partir de la curva de termoluminiscencia y en consecuencia podemos evaluar la energía  $E$ . Este valor de  $q_m$  está dado por;

$$q_m = \frac{1.72 \mu_m}{1 - N_m} (1 - 1.58 \Delta)$$
(II-16)

donde  $\mu_m = \frac{\delta}{W}$  (ver figura 5).

Finalmente, tenemos que el valor para la energía se calcula a partir de la relación

$$E = \frac{1.72}{Z} kT_m^2 (1 - 2.58 \Delta)$$
(II-17)

en donde  $Z = T_m - T_b$ .

De esta expresión es claro que lo único que necesitamos para calcular la "profundidad de trampa" asociada con

un pico de termoluminiscencia, cuyo máximo aparece a una temperatura  $T_m$ , son los valores de  $T_m$  mismo y de  $T_b$ .

La ventaja de este método es que solamente es necesaria la primera parte del pico (hasta  $T_m$ ) para el cálculo de la energía E. Por lo tanto, picos a mayores temperaturas, reales o espúreos, no afectan el valor de E calculado, a menos que esos picos modifiquen el valor de  $T_m$ .

### C A P I T U L O   I I I

### E X P E R I M E N T O .

Los cristales necesarios para los experimentos realizados en este trabajo se obtuvieron a partir de cloruro de sodio del tipo químicamente puro (fabricado por J.T. Baker Chemical Co.) utilizando el método de Kyropoulos. Las impurezas,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$  se incorporaron a la sal antes de cada crecimiento en concentraciones de 0.5% a 1% en peso. Las condiciones para el crecimiento de los cristales han sido descritas ampliamente con anterioridad<sup>26</sup>.

En lo sucesivo, a los cristales de cloruro de sodio sin impurezas adicionadas se les llamará B. También se utilizaron dos cristales de "alta pureza" de diferente pro

cedencia, a uno de ellos se le llamará  $R^{27}$  y al otro  $E^{28}$ . Todas las muestras, tanto de los cristales puros como las de los cristales con impurezas intencionales, se cortaron por clivaje en una región perpendicular al eje de cristalización; esto se hace con el objeto de tener la menor variación posible en la cantidad de impurezas para las diferentes muestras de una misma región del cristal.

Para conocer cuantitativamente (en el caso de los - - cristales con impurezas intencionales) el contenido de - impurezas en cada muestra utilizada, se hizo un análisis por medio de espectrofotometría de absorción atómica de cada región del cristal de donde se obtienen las muestras.

Un aspecto que se considera importante en este trabajo es el hecho de utilizar las mismas muestras, de una región dada de cada cristal, tanto para las mediciones de - absorción óptica como para las de termoluminiscencia, lo - cual asegura la comparación directa de los resultados. Se ha pensado que la diversidad de resultados en diferentes - laboratorios se debe a que no se ha seguido un método para reportar condiciones experimentales que sean reproducibles. Este problema se presenta desde el momento de reportar, en el caso de irradiación con rayos X, que es el que nos interesa, el voltaje y la corriente medidos en el aparato de - rayos X, en lugar de dar la dosis recibida por el cristal, lo cual en principio es un punto de comparación.

Se trató que las muestras obtenidas de una región da-

da, en cada cristal, fueran todas aproximadamente de las mismas dimensiones, las cuales están limitadas por las dimensiones mismas de la platina calefactora del aparato de termoluminiscencia. Las dimensiones de las muestras fueron aproximadamente de  $6.0 \times 6.0 \times 0.8 \text{ mm}^3$ .

El primer paso para el experimento consistió en encontrar las condiciones para obtener repetibilidad en los resultados ya que, como se sabe, en este tipo de trabajos es común encontrar informes con gran dispersión. Primeramente, con varios cristales, se realizaron pruebas de tratamiento térmico inicial, esto es, se buscó la temperatura y el tiempo a que se deben mantener los cristales para tener la mayor consistencia posible en los resultados. El tratamiento térmico más adecuado resultó ser el mantener los cristales a  $650^\circ\text{C}$  durante 30 minutos e inmediatamente enfriarlos. Este enfriamiento rápido se realizó depositando los cristales (al sacarlos del horno de recocido a  $650^\circ\text{C}$ ) directamente sobre una placa de cobre. Por las mismas razones, se tuvo especial cuidado de que la cara del cristal que queda en contacto con la placa de cobre, sea la que se expone al haz de rayos X, y esta cara irradiada es la que queda en contacto con la platina calefactora. Todo este proceso se realiza con pinzas para evitar el contacto de las muestras con los dedos.

Una vez que se logra repetibilidad en los resultados, se procede a la realización del experimento que consiste

esencialmente de tres partes para cada una de las muestras estudiadas: 1) irradiación con rayos X, 2) medición de absorción óptica y 3) medición de termoluminiscencia.

Irradiación X.- Se realiza con un aparato Philips tipo PW1010, con tubo de tungsteno y ventana de Berilio de 0.013mm de espesor. La muestra a irradiar se coloca a una distancia aproximada de 15mm de la ventana.

Dévido a que se utilizaron durante todo el experimento rayos X blandos (operación del tubo a 20.KV, 20 mA) durante tiempos muy pequeños, de 1 a 16 minutos máximo, la coloración es más intensa en la superficie y tiene una dependencia aproximadamente exponencial con la profundidad. Por este motivo se consideró con extremo cuidado el hecho de irradiar siempre la misma cara del cristal. Hay que tener presente que la cantidad de coloración que se obtiene en un material dado como función de la exposición a rayos X depende de: a) cada halogenuro alcalino en particular, b) la temperatura a la cual se realiza la irradiación y c) la pureza del cristal.

La irradiación se llevó a cabo teniendo en cuenta el punto b) mencionado anteriormente, para lo cual se tuvo especial cuidado en esperar el tiempo suficiente después de las medidas de termoluminiscencia y así irradiar siempre el cristal aproximadamente a la misma temperatura.

Absorción Óptica.- Para realizar las medidas de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro de doble

haz marca Coleman modelo EPS-3T. Invariablemente los cristales irradiados se analizaron desde 340 m $\mu$  a 700 m $\mu$  - obteniéndose siempre el máximo de absorción a 465 m $\mu$  (independientemente de si el cristal fuese puro o con impurezas adicionadas) lo cual corresponde a la absorción característica de los centros F.

El experimento se llevó a cabo de manera que el haz luminoso fuese siempre normal a la cara irradiada del cristal. Para esto, el cristal se coloca sobre una montura de aluminio con un agujero central de aproximadamente 5 mm de diámetro. El haz de referencia incide, también perpendicularmente, sobre una montura idéntica pero sin muestra en ella.

El espectrofotómetro es tal que nos permite graficar el porcentaje de transmitancia (relación de intensidad transmitida I a intensidad incidente I<sub>0</sub>) en función de la longitud de onda.

Aquí es conveniente establecer la forma en que calculamos, a partir de una gráfica de este tipo, la concentración de centros F. Se define la absorción  $\alpha$  por la relación

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln \frac{I}{I_0} \quad (\text{III-1})$$

en donde  $l$  es el grueso del cristal. En la mayoría de los casos, el grueso de la región coloreada del cristal no se conoce y se utiliza entonces la relación:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (\text{III-2})$$

en vez de la relación (III-1). Algunos autores utilizan lo que denominan densidad óptica, que se define como,

$$D.O. = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (\text{III-3})$$

calculando entonces, a partir de las gráficas, el valor para (expresión (III-1)) y sustituyéndolo en la relación (I-1) obtenemos la concentración de centros F para un cristal dado.

En una misma gráfica ( $\% \frac{I}{I_0}$  en función de  $\lambda$ ) se obtienen las curvas para la secuencia de irradiación X de 1, 2, 4, 8 y 16 minutos para un cristal dado. Como lo que nos interesa es la concentración de centros F a cada tiempo de irradiación sobre el cristal, es necesario obtener para cada una de estas curvas la absorción óptica (definida en la página anterior (III-1)). Los valores de absorción debidos a la irradiación X se calculan normalizando a 100% de transmitancia y eliminando la línea base para lo cual utilizamos el método discutido por Konitzer y Markham<sup>29</sup>. En la figura 6 se muestran para el cristal B las curvas de absorción para los diferentes tiempos de irradiación tal como se obtienen una vez que se ha realizado la corrección antes mencionada.

Termoluminiscencia.- En este caso el experimento con-

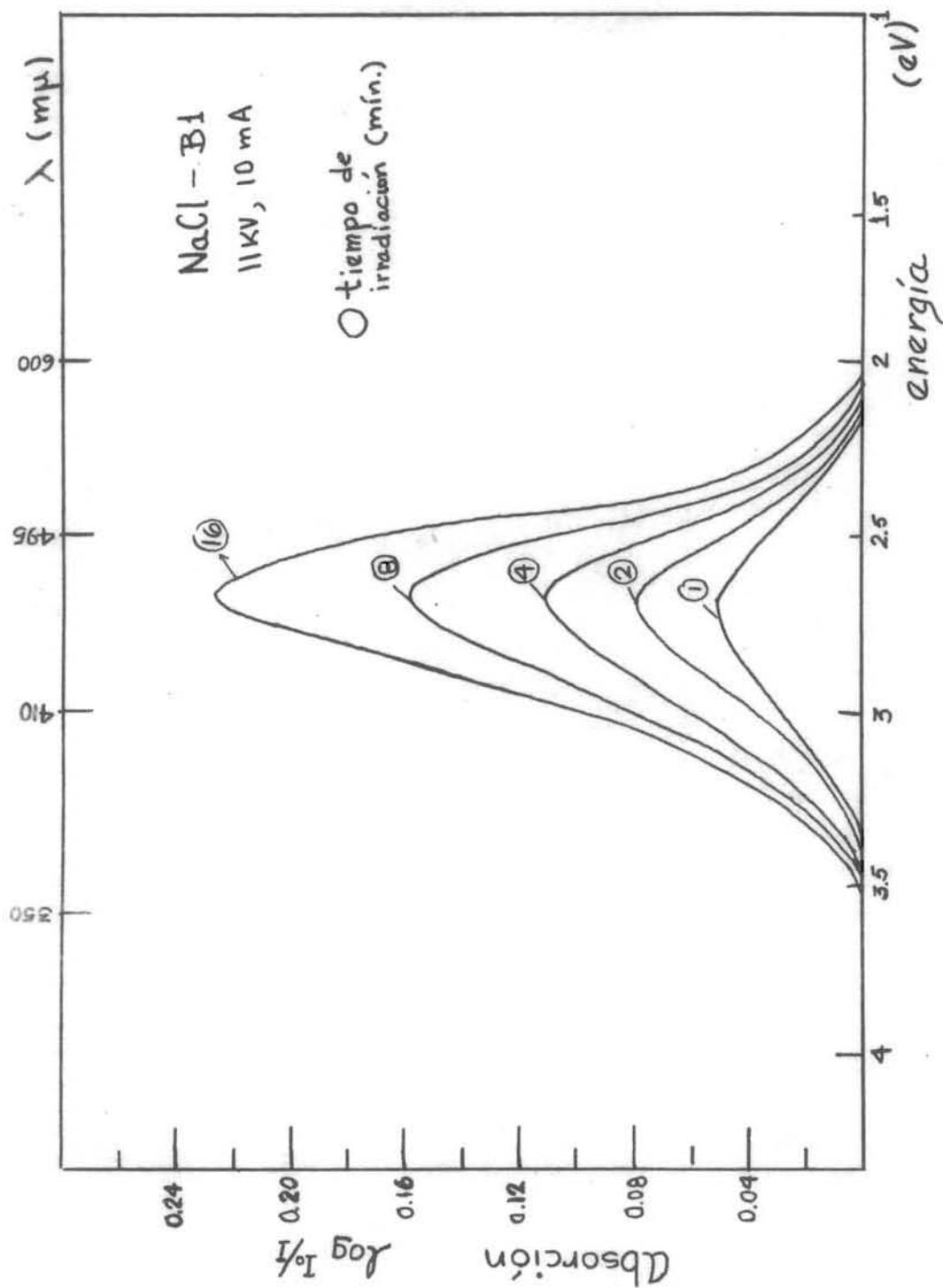


Fig. 6

siste en medir los cambios que ocurren cuando el cristal - previamente irradiado X se calienta gradualmente desde temperatura ambiente (al menos en nuestro caso) hasta una temperatura suficientemente alta.

Las medidas de termoluminiscencia se realizaron con - un analizador Harshaw 2000.<sup>†</sup> Este dispositivo consiste - esencialmente de un detector de termoluminiscencia y un pico amperímetro integrador (digital). El detector consiste de una placa calefactora que es a su vez el portamuestras (platina), los circuitos asociados al calefactor (con los cuales puede usarse rapidez de calentamiento lineal para - la muestra desde temperatura ambiente hasta 400°C) y un tubo fotomultiplicador refrigerado y estabilizado térmicamente para asegurar baja corriente de fondo y alta estabili-dad en ganancia. El picoamperímetro tiene intervalo de cambio automático (escalas) e integración de corriente automática y, por medio de técnicas digitales, muestra directa - mente el área bajo el espectro de termoluminiscencia.

Los cristales que se utilizaron en esta parte del ex - perimento son los mismos, como ya se mencionó, que los utilizados para las mediciones de absorción óptica. Una vez - que se ha irradiado una muestra y se ha medido su absor - ción óptica, se coloca sobre la platina calefactora, te - niendo la precaución que la cara irradiada sea la que esté en contacto con la platina y se procede a calentar lineal-

<sup>†</sup> Facilitado por el Laboratorio Nuclear del Centro de Materiales de la U.N.A.M.

mente la muestra a razón de 4.3 grados/seg, desde temperatura ambiente hasta 255°C. Durante este proceso se obtiene una gráfica de la intensidad de termoluminiscencia en función de la temperatura. Este experimento se realiza para cada tiempo de irradiación y para cada muestra.

Haciendo el análisis de estas gráficas con el método desarrollado en el capítulo anterior, es posible obtener la energía de la trampa o centro asociado con cada pico de termoluminiscencia. Estos resultados se presentan y discuten en el siguiente capítulo.

Con el objeto de identificar, en el espectro de termoluminiscencia de una muestra dada, cual de los picos corresponde a los centros F presentes en el cristal, se realizaron experimentos de "borrado parcial" de los picos de termoluminiscencia. El experimento consiste en calentar linealmente la muestra irradiada hasta una temperatura ligeramente inferior a la que corresponde al máximo de un pico, de manera que este tratamiento disminuya apreciablemente el número de trampas ocupadas asociadas con ese pico, o bién, calentar la muestra a una temperatura suficiente para "vaciar" las trampas asociadas con un pico dado. Relacionando los resultados de estos experimentos con las medidas de absorción óptica, es posible saber cuál pico es el asociado con centros F y cuál es la energía de la trampa.

Los resultados que se obtienen utilizando este método se discuten en el siguiente capítulo.

## C A P I T U L O I V

### R E S U L T A D O S Y C O N C L U S I O N E S

En la figura 7 se muestran las curvas de crecimiento (densidad de centros F en función del tiempo de irradiación) para los cristales sin impurezas adicionadas, que hemos llamado B, E y R, y para los dos cristales con impurezas cuyo comportamiento difiere más del de estos. De esta figura se puede ver que los resultados confirman la dependencia de las curvas de crecimiento de centros F con las impurezas adicionadas<sup>14,16-18</sup>. Se observa que el cristal con impurezas de  $\text{Ca}^{2+}$  es al que corresponde la curva de crecimiento más alta, o sea, encontramos el resultado también conocido<sup>14,16,17</sup> que el  $\text{Ca}^{2+}$  favorece la formación de centros F. La curva más baja, con respecto a los cristales puros, corresponde al cristal con impurezas de  $\text{Cd}^{2+}$ , resultado también conocido<sup>16,18</sup>. En virtud de que la curva de

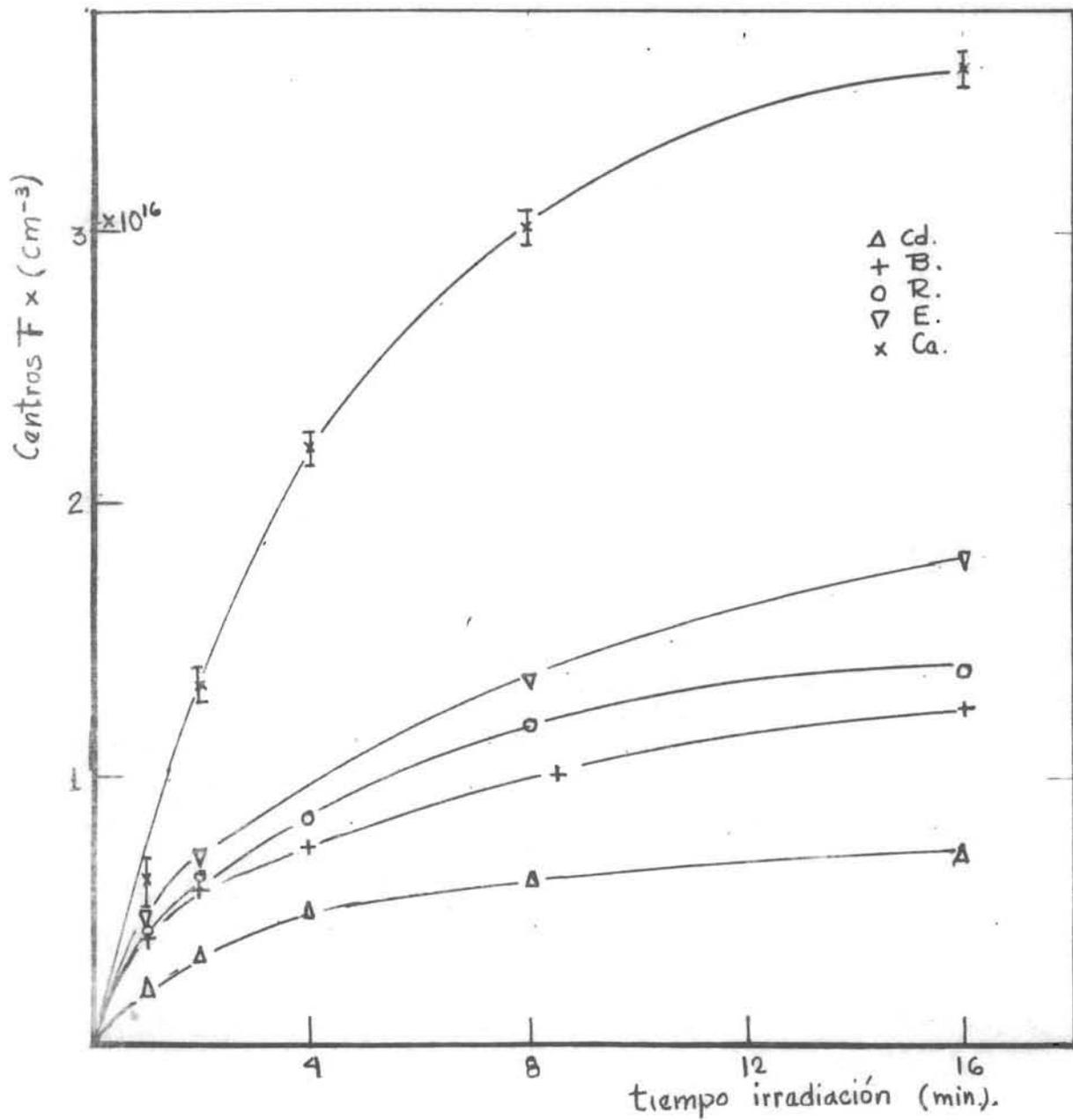


Fig. 7

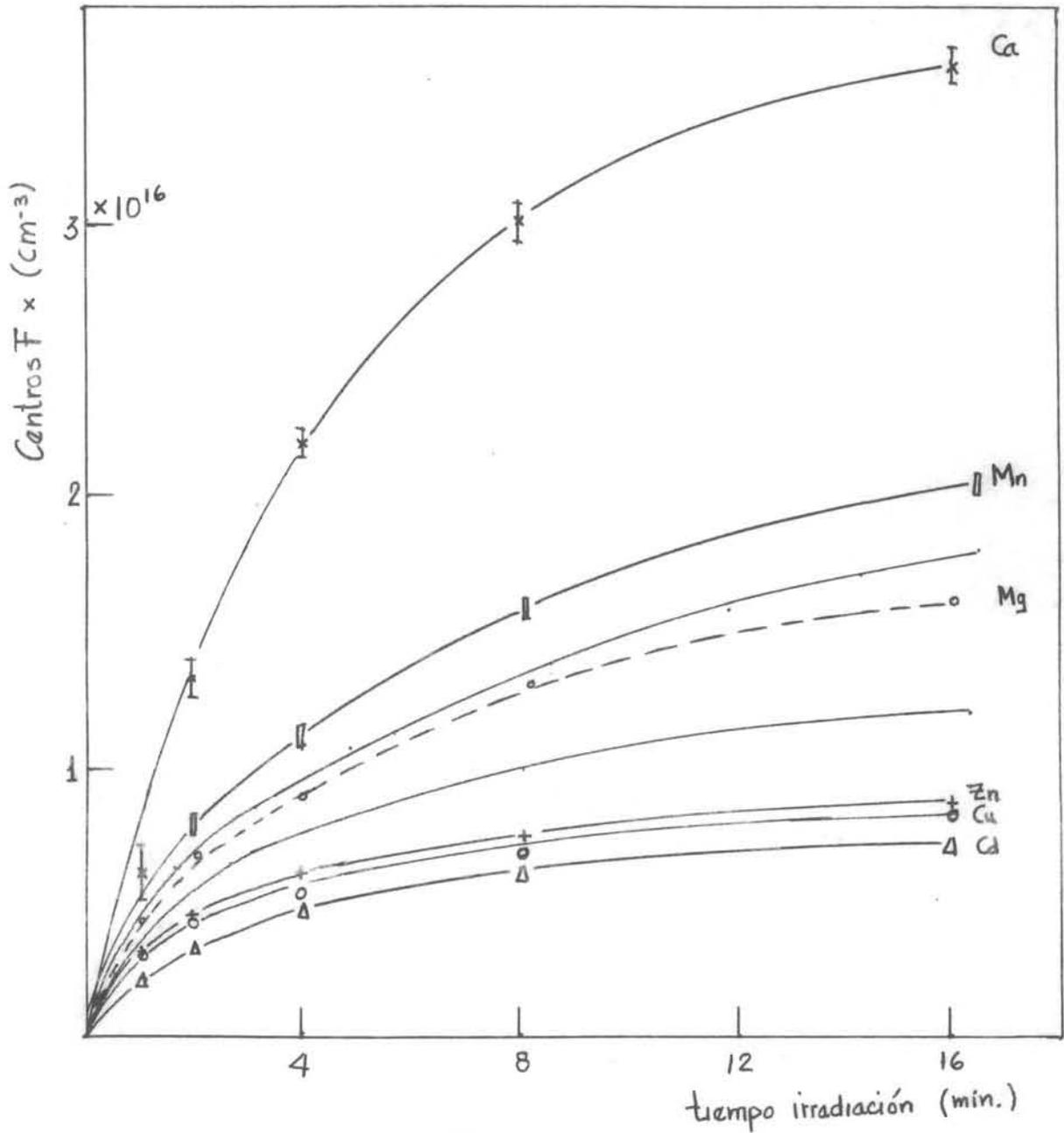


Fig. 8

crecimiento para el cristal con impurezas de  $\text{Cd}^{2+}$  está por debajo de los correspondientes a los cristales puros, se puede afirmar que esta impureza inhibe la formación de centros F.

En la figura 8 se presentan las curvas de crecimiento para las seis impurezas divalentes estudiadas. Con el objeto de comparar con los cristales sin impurezas adicionadas, la región obscura corresponde a la que estos ocupan. De estos resultados es posible establecer el orden en que aparecen las curvas de crecimiento, tomando ahora como referencia el cristal con  $\text{Cd}^{2+}$ . La secuencia, de menor a mayor producción de centros F, es : Cd, Cu, Zn, B, R, Mg, E, Mn y Ca.

Es importante mencionar que el cristal E se obtiene a partir de NaCl de grado espectroscópico, mientras que el cristal R se obtiene a partir de la misma sal que la que se usa para obtener el cristal B (al menos desde el punto de vista de impurezas de "fondo"); la diferencia es que el cristal R se obtiene con técnicas especiales para evitar contaminación durante el proceso de crecimiento. Desafortunadamente no nos fué posible conocer, cuantitativamente hablando, el contenido de todas las impurezas de "fondo" en estos cristales. De lo que podemos tener cierta seguridad, es que el cristal B es el menos puro de todos, puesto que no se usa ninguna técnica especial para eliminar o reducir el contenido de impurezas.

El análisis del contenido de impurezas se realizó por medio de espectrofotometría por absorción atómica<sup>30</sup>. El resultado para estos cristales se muestra en la tabla I, donde los números indican partes por millón (ppm). La concentración de impurezas adicionadas en las muestras de los otros cristales estudiados también se determinó por este método, el resultado se presenta en la tabla II.

TABLA I

Cristal	B	E	R
Impureza			
Ca	19.0	---	11.8
Cd	0.4	---	0.5
Cu	n.d.	---	---
Mg	5.3	1.0	1.9
Mn	0.3	---	0.3
Zn	n.d.	---	---

n.d. no detectado.

TABLA II

Impureza adicionada	Ca	Cd	Cu	Mg	Mn	Zn
Concentración	3500	2450	1100	20	390	45

Del resultado de estos análisis, impurezas de fondo en los cristales e impurezas intencionales, se puede ver que aún en la situación más desfavorable, las impurezas intencionales son mayores por un factor  $10^3$  (excepto el Mg) con respecto a las de fondo.

De los experimentos realizados para medir las caracte

rísticas termoluminiscentes de los cristales estudiados se observa (ver figuras 9 y 10) que, para los cristales R, E y B, se detectan dos picos de termoluminiscencia. Para el cristal E, el primer pico aparece a  $360^{\circ}\text{K}$  y el segundo a  $450^{\circ}\text{K}$ . El primero crece con el tiempo de irradiación hasta aproximadamente 8 mín. y después decrece. El segundo crece siempre con el tiempo de irradiación. Para el cristal R el primer pico aparece a  $355^{\circ}\text{K}$ , que crece hasta 3 minutos de irradiación y luego decrece. El segundo pico,  $447^{\circ}\text{K}$ , crece con el tiempo de irradiación. Por último para el cristal B se observa un comportamiento semejante al anterior. El primer pico aparece a  $355^{\circ}\text{K}$  y el segundo a  $461^{\circ}\text{K}$ .

Entonces, para los cristales E, R, y B el pico de termoluminiscencia de mayor temperatura (al menos para el intervalo estudiado en el presente trabajo) crece con el tiempo de irradiación mientras que los de baja temperatura alcanzan un máximo y luego disminuyen. Este comportamiento también ha sido observado por otros autores<sup>31,32</sup>. Otro punto importante es que para estos cristales, la temperatura a la que aparece el primer pico es aproximadamente la misma (dentro del error experimental  $\pm 5^{\circ}$ ).

Para los cristales con impurezas intencionales, el comportamiento de los picos está un poco menos definido. En el caso del cristal Ca, aparecen dos picos de termoluminiscencia, el primero a  $390^{\circ}\text{K}$  y el segundo aproximadamente a  $444^{\circ}\text{K}$ . El primero crece inicialmente y aparentemente se sa

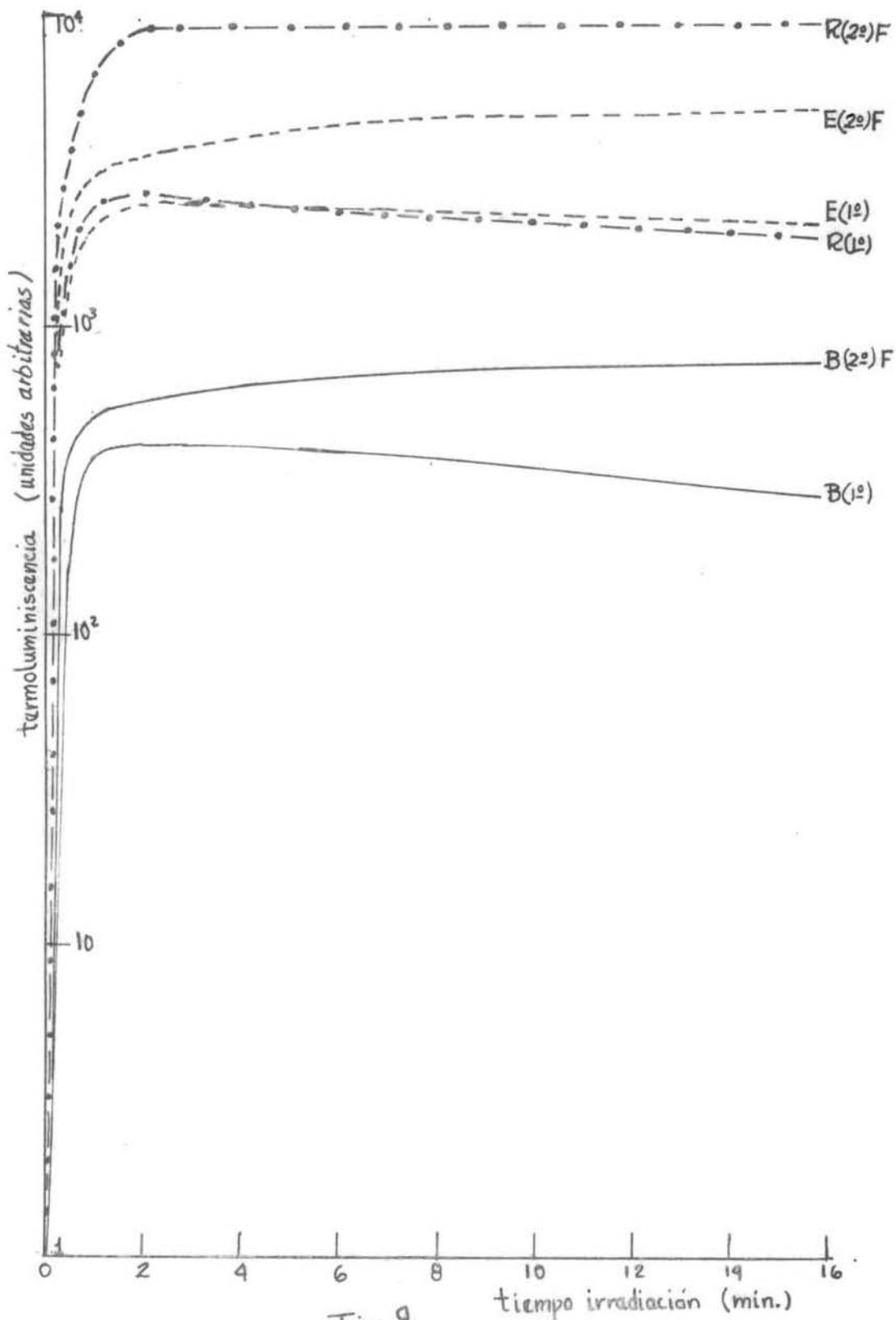


Fig 9

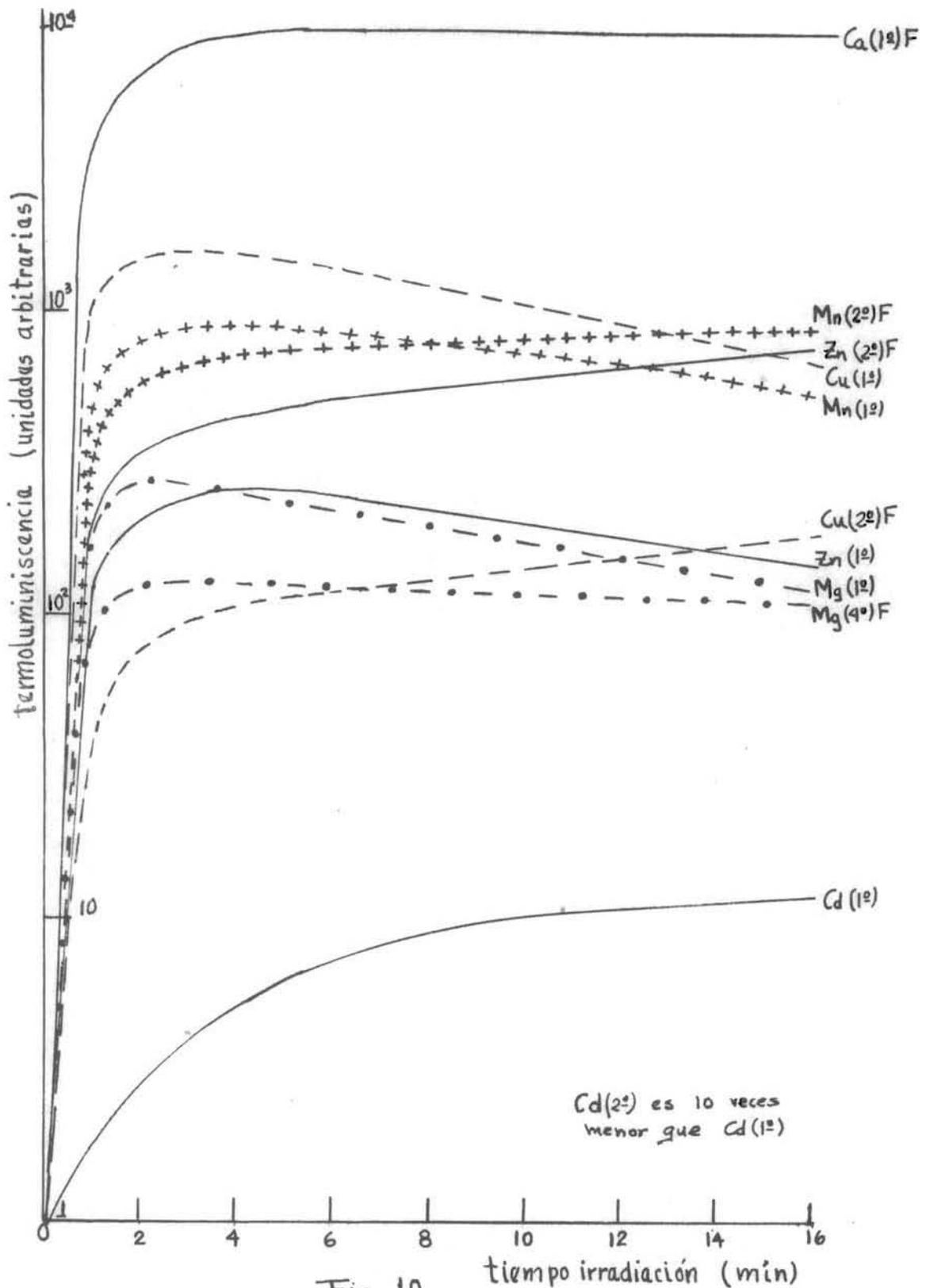


FIG 10

tura a partir de 4 minutos de irradiación; el comportamiento del segundo no se puede observar, puesto que no queda muy bien definido. Para el cristal Mn, el primer pico aparece a  $355^{\circ}\text{K}$  y decrece con el tiempo de irradiación; el segundo a  $395^{\circ}\text{K}$  aumenta con el tiempo de irradiación. En el caso del cristal Mg, aparecen 4 picos que en orden de temperatura creciente son:  $358^{\circ}\text{K}$ ,  $385^{\circ}\text{K}$ ,  $419^{\circ}\text{K}$  y  $461^{\circ}\text{K}$ . De estos picos, el segundo y el tercero no están muy bien definidos. De esta misma figura 10 se observa que el primero disminuye a partir de tres minutos y el de más alta temperatura tiende a saturarse. Para el cristal Zn el primer pico aparece a  $349^{\circ}\text{K}$  y decrece a partir de cuatro minutos; el segundo a  $429^{\circ}\text{K}$  crece con el tiempo de irradiación. El cristal Cu se comporta de manera muy semejante al Zn y los picos aparecen a  $355^{\circ}\text{K}$  y  $419^{\circ}\text{K}$ . El comportamiento del cristal Cd es diferente, aquí los dos picos están a  $338^{\circ}\text{K}$  y otro a  $368^{\circ}\text{K}$  y crecen con el tiempo de irradiación.

De estos experimentos podemos concluir que los cristales Mn, Zn y Cu se comportan, en cuanto al pico de mayor temperatura que se detecta, de manera muy semejante a los cristales sin impurezas adicionadas. Para los cristales Ca, Mg y Cd el comportamiento parece no tener un patrón definido.

Sin embargo, si relacionamos estos resultados, con los que se obtienen utilizando el método de borrado parcial (discutido al final del capítulo III) con el cual po-

demos identificar cual pico de termoluminiscencia, en cada cristal estudiado, corresponde o está asociado con centros F y además utilizando el método desarrollado en el capítulo II para calcular la energía de activación (profundidad de trampa) asociada con cada pico, es posible obtener información valiosa acerca de la influencia de impurezas divalentes para el proceso de formación y crecimiento de centros F.

Los resultados de los experimentos de borrado parcial y absorción óptica indican que, para todos los cristales estudiados, excepto Ca, el pico de termoluminiscencia que podemos asociar con centros F es el de mayor temperatura. Para el cristal Ca este pico es el de menor temperatura. - Esto se confirma observando que cuando se "borra" el pico de termoluminiscencia asociado con centros F el color en el cristal desaparece totalmente. Además, de esto último y los resultados de intensidad de termoluminiscencia mencionados anteriormente, vemos que en general el pico de termoluminiscencia que crece con la irradiación (excepto en el cristal Ca) corresponde al que podemos asociar con centros F.

En las figuras 11 y 12 se muestran las diferentes curvas de termoluminiscencia que se obtienen cuando la misma dosis se aplica a cada uno de los cristales estudiados. En la figura 11 se nota claramente como el primer pico del cristal Ca es el más prominente mientras que el Cd inhibe

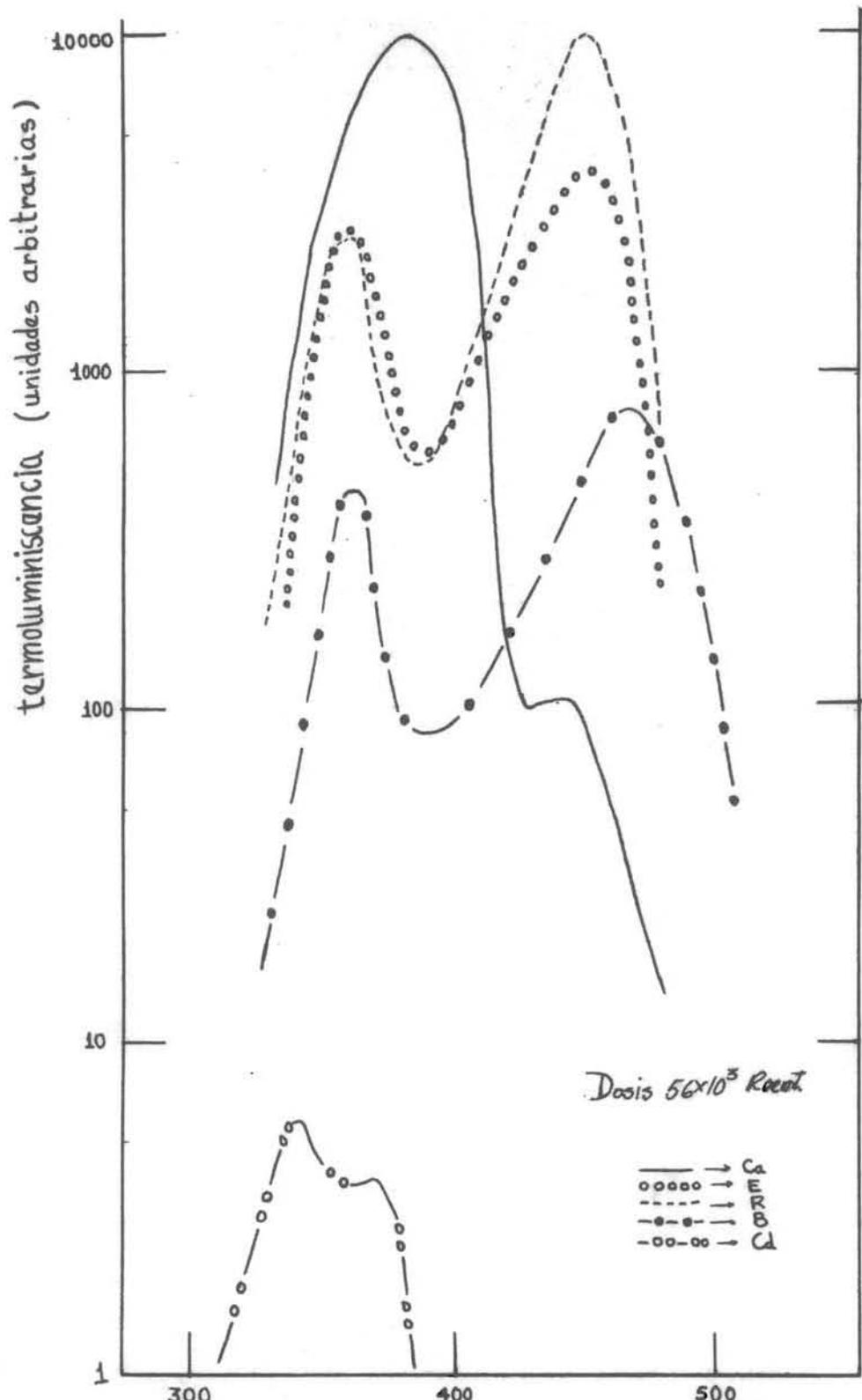


Fig. 11

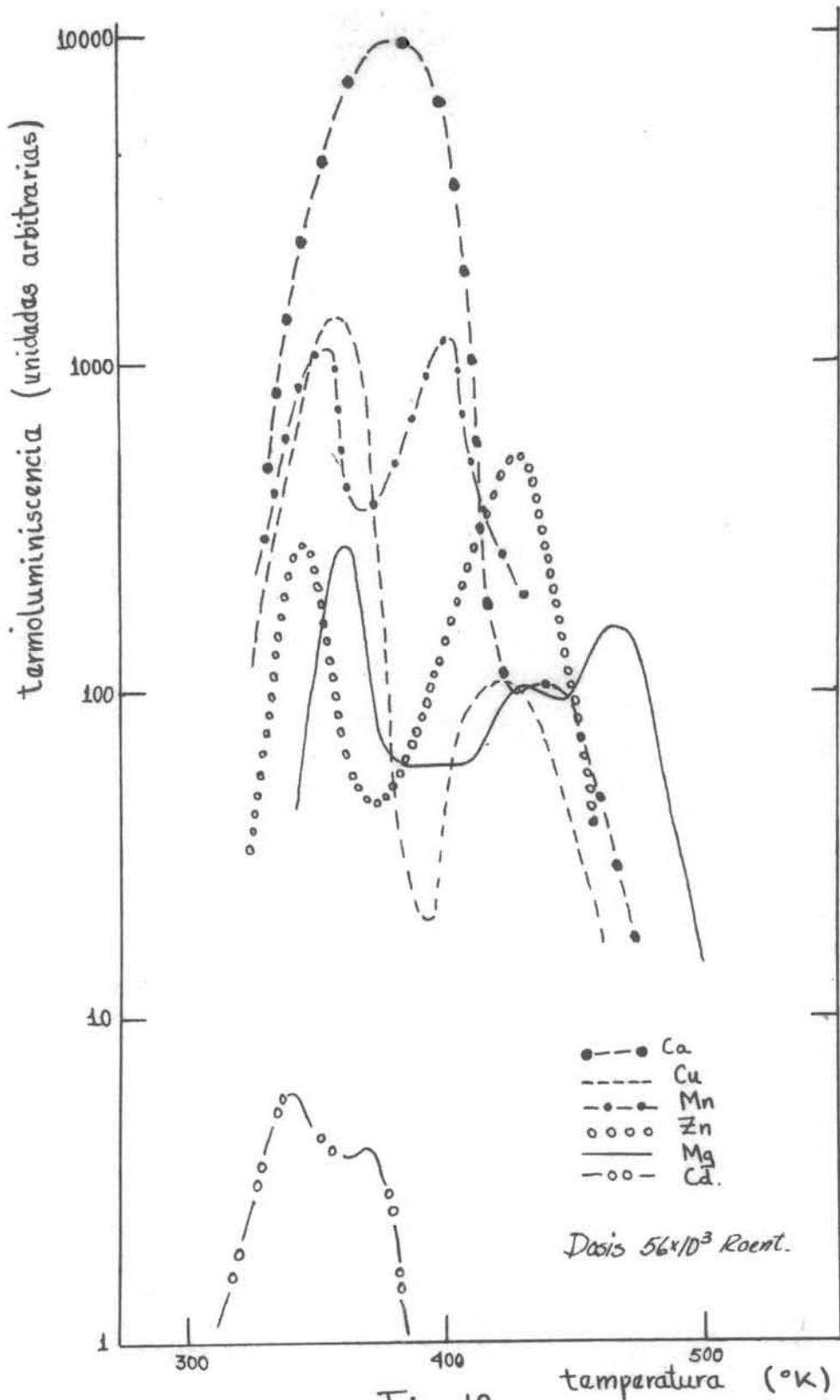


Fig. 12

la termoluminiscencia. De gráficas de este tipo, para todos los tiempos de irradiación, se determina la temperatura  $T_b$  y, siguiendo el método desarrollado en el capítulo II, se calculan las energías asociadas con estos picos. Los resultados se muestran en la tabla III en la cual los valores reportados indican la temperatura promedio para una serie de 10 medidas y la energía correspondiente. El error corresponde a una desviación estándar. Los valores de E subrayados corresponden al pico asociado con centros F.

TABLA III

	T(°K)	E(eV)	T(°K)	E(eV)	T(°K)	E(eV)
Cristal						
E	360	1.36±0.08			<u>419</u>	<u>1.22±0.16</u>
R	355	1.49±0.18			<u>447</u>	<u>1.22±0.10</u>
B	355	1.57±0.14			<u>461</u>	<u>1.22±0.15</u>
Ca			390	0.58±0.08		
Cd	338	1.26±0.13	<u>368</u>	<u>1.67±0.12</u>		
Cu	355	-----			<u>419</u>	<u>1.29±0.14</u>
Mg	358	1.54±0.12			<u>461</u>	<u>1.29±0.12</u>
Mn	355	1.77±0.12	<u>395</u>	<u>1.09±0.11</u>		
Zn	349	1.56±0.11			<u>429</u>	<u>1.29±0.10</u>

### CONCLUSIONES.

En conclusión, para la secuencia de formación de centros F que se había propuesto al principio del presente capítulo, en virtud de los resultados de absorción óptica y tomando en consideración los resultados presentados en la tabla III, podemos ahora asignar a cada cristal estudiado una energía para el pico de termoluminiscencia asociado -

con centros F de la siguiente manera: Cd (1.67), Cu (1.29), Zn (1.29), Mg (1.29), B (1.22), R (1.22), E (1.22), Mn (1.09), Ca (0.58). De aquí observamos que la trampa asociada con Ca, que es la que más favorece la creación de centros F, es la de menor energía, y la asociada con la impureza que más inhibe la formación de centros F es la que tiene mayor energía.

Debido a que la energía de activación del pico de termoluminiscencia que "borra" centros F, para todos los cristales estudiados, es siempre menor que la energía del primer estado excitado del centro F (las medidas de absorción óptica indican que este estado excitado tiene una energía de 2.7 eV con respecto al estado base) proponemos que estas energías de activación están asociadas con trampas de agujeros, las cuales al "vaciar" propiciarán, por recombinación, el aniquilamiento de centros F causando el decremento observado en la absorción óptica. De esto se sugiere la conclusión 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.

Aunque el modelo propuesto está respaldado por los resultados experimentales, el mecanismo no está del todo claro, y su esclarecimiento nos permitirá entender la razón por la cual algunos de los picos de termoluminiscencia que afectan la banda F se satura, mientras que otros, aparente

mente, crecen con el tiempo de irradiación. Es obvio que - para darle la mayor validez posible al modelo propuesto, - es necesario más trabajo experimental. Por ejemplo, un experimento podría ser tratar de identificar el signo de las partículas asociadas con las trampas. Posiblemente la utilización del efecto H all ayude a esto, aunque desde luego, la realizabilidad será función del tiempo de vida de los - portadores en las bandas y de las densidades de población en las trampas.

Sin embargo, el trabajo aquí presentado, permite esta blecer una correspondencia entre la energía de la trampa y su influencia en la formación y crecimiento de centros F, o sea, dado un pico de termoluminiscencia (el "borrado" - del cual inhiba la banda F) con una energía de activación bien definida, se puede predecir la influencia que este pi co tendrá en la formación y crecimientos de centros F re - sultando que, hasta ahora, no se ha reportado en la litera tura.

## A G R A D E C I M I E N T O S

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al --  
Dr. Edmundo de Alba por su interés y esclarecedoras dis--  
cusiones. Al Fís. Hector Riveros y al M. en C. Ariel A.  
Valladares les agradezco sinceramente su inestimable -  
colaboración, desde la planeación del trabajo, hasta la  
conclusión del mismo. Por último quiero agradecer a mi -  
Esposa su constante estímulo y su incansable labor meca-  
nográfica.

## REFERENCIAS

- 1.- J.H. Schulman y W.D. Compton, Color Centers in Solids Pergamon Press (1962).
- 2.- J.J. Markham, F Centers in Alkali Halides, Academic - Press (1966).
- 3.- C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (3a. Ed) J. Wiley (1967).
- 4.- F. Seitz, Revs. Mod. Phys. 26, 7 (1954).
- 5.- G.R. Cole y R.J. Friauf, Phys. Rev. 107, 387 (1957).
- 6.- W. Hayes y G.M. Nichols, Phys. Rev. 117, 993 (1960).
- 7.- J.H. de Boer, Recueil Trav. Chim Pays-Bas, 56, 301 (1937).
- 8.- A.F. Kip, C. Kittel, R.A. Levy y A.M. Portis, Phys. Rev. 91, 1066 (1953).
- 9.- G. Feher, Phys. Rev. 105, 1122 (1957).
- 10.-A. Smakula, Zeits. fur Physik, 59, 603 (1930).
- 11.-D.L. Dexter, Phys. Rev. 101, 48 (1956).

- 12.-R.B. Gordon y A.S. Nowick, Phys. Rev. 101, 977 (1956).
- 13.-P.V. Mitchell, D.A. Wiegand y R. Smoluchowski, Phys. -  
Rev. 121, 484 (1961).
- 14.-H.W. Etzel, Phys. Rev. 87, 907 (1952).
- 15.-M. Ikeya, N. Itoh, T. Okada y T. Suita, J. Phys. Soc.  
of Japan 21, 304 (1966).
- 16.-S.C. Jain y D.C. Parashar, Phys. Letters 4, 36 (1963).
- 17.-J.E. Caffyn y B.K. Ridley, Proc. Phys. Soc. (London)  
77, 153 (1961).
- 18.-S.C. Jain, G.D. Sootha y R.K. Jain, J. Phys. C (Proc.  
Phys. Soc. London) 1, 1220 (1968).
- 19.-J.H. Crawford y C.M. Nelson, Phys. Rev. Letters 5, 314  
(1960).
- 20.-J.T. Randall y M.H.F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (London)  
A184, 366 (1945).
- 21.-H.E. Klasens y M.E. Wise, Nature 158, 483 (1946).
- 22.-Ch.B. Luschik, Doklady Akad. Naak. SSSR 101, 641 -  
(1955).
- 23.-A. Halperin y A.A. Braner, Phys. Rev. 117, 408 --  
(1960).
- 24.-N.F. Mott y R.W. Gurney, Electronic Processes in Ionic  
Crystals, Oxford University Press, Pág. 108 (1948).
- 25.-G. Bonfiglioli, P. Brovotto y C. Cortese, Phys. Rev.  
114, 951 (1959).
- 26.-E. Muñoz P. Tesis Profesional, Fac. de Ciencias, UNAM  
(1962).

- 27.-Cristal cedido por el Prof. Rosenberger de la Universidad de Utah. Este cristal se obtiene a partir de la -  
substancia químicamente pura, utilizando métodos especiales para no contaminarlo durante el crecimiento.
- 28.-Cristal cedido por la Srta. E. de Laredo, crecido a partir de sal de grado espectroscópico en el I.V.I.C. Caracas, Venezuela.
- 29.-J.D. Konitzer y J.J. Markham, J. Chem. Phys. 32, 843 (1960).
- 30.-H.G. Riveros, Comunicación Personal.
- 31.-F. Urbach y G. Schwartz, Wien. Ber. (IIA) 139, 483 - (1930).
- 32.-J.J. Hill y P. Schwed, J. Chem. Phys. 23, 652 (1955).