



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGIA AVANZADA**

POSGRADO EN TECNOLOGIA AVANZADA

**ESTUDIO DE TERMOLUMINISCENCIA
TERMOTRASFERIDA EN FLUORUROS
DOBLES DE POTASIO DOPADOS EN TERBIO
Y SUS APLICACIONES.**

Tesis para obtener el grado de

DOCTOR EN TECNOLOGIA AVANZADA

Presenta:

M.T.A. ALAN AUGUSTO GALLEGOS CUELLAR.

Directores:

DR. AZORÍN NIETO JUAN

DR. DÍAZ GÓNGORA JOSÉ ANTONIO IRAN

México D.F. 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de MEXICO, D.F el día 22 del mes MARZO del año 2011, el (la) que suscribe ALAN AUGUSTO GALLEGOS CUELLAR alumno (a) del Programa de DOCTORADO EN TECNOLOGIA AVANZADA con número de registro B082003, adscrito a CICATA-LEGARIA, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de DR. AZORIN NIETO JUAN Y DR. DIAZ GONGORA JOSE ANTONIO IRAN y cede los derechos del trabajo intitulado ESTUDIO DE TERMOLUMINISCENCIA TERMOTRASFERIDA EN FLUORUROS DOBLES DE POTASIO DOPADOS CON TERBIO Y SUS APLICACIONES., al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección fa22gabo@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ALAN AUGUSTO GALLEGOS CUELLAR



Nombre y firma



SIP-14-BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 16:00 horas del día 16 del mes de Marzo del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-LEGARIA para examinar la tesis titulada:
ESTUDIO DE TERMOLUMINISCENCIA TERMO-TRANSFERIDA EN FLUORUROS DOBLES DE POTASIO DOPADOS CON TERBIO Y SUS APLICACIONES.

Presentada por el alumno:

GALLEGOS CUELLAR ALAN AUGUSTO
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)
Con registro:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 0 | 8 | 2 | 0 | 0 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|

aspirante de:

DOCTOR EN TECNOLOGIA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR JUAN AZORIN NIETO DR JOSE ANTONIO IRAN DIAZ GONGORA
DR JOSE ANTONIO CALDERON ARENAS DR TEODORO RIVERA MONTALVO
DRA. MARIA LUISA ROXANA LICONÀ IBARRA

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR JOSE ANTONIO IRAN DIAZ GONGORA
CICATA IPN
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional

DEDICATORIA.

**ESTE TRABAJO SE LO DEDICO A MI AMOR ISA Y A MI
RATITA BRENDA.**

Y NUEVAMENTE A MI NIÑO POR SIEMPRE BENJI.

THE LIFE IS A HIGHWAY....

¿Qué representan los obstáculos en tu vida?

Hace mucho tiempo, un rey coloco una gran roca obstaculizando un camino. Entonces se escondió y miro para ver si alguien quitaba la tremenda roca. Algunos de los comerciantes más adinerados del rey y cortesanos vinieron y simplemente le dieron una vuelta. Muchos culparon al rey ruidosamente de no mantener los caminos despejados, pero ninguno hizo algo para sacar la piedra del camino.

Entonces un campesino vino, y llevaba una carga de verduras. Al aproximarse a la roca, el campesino puso su carga en el suelo y trato de mover la roca un lado del camino. Después de empujar y fatigarse mucho, lo logro. Mientras recogía su carga de vegetales, el noto una cartera en el suelo, justo donde había estado la gran roca. La cartera contenía muchas monedas de oro y una nota del mismo rey indicando que el oro era para la persona que removiera la piedra del camino.

El campesino aprendió lo que los otros nunca entendieron.

CADA OBSTÁCULO PRESENTA UNA OPORTUNIDAD PARA MEJORAR NUESTRA CONDICION.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco su confianza, apoyo, platicas, guía sobre todo sus amistades brindadas en este tiempo que hemos convivido, a mis mentores y amigos:

Dr. Juan Azorín Nieto y Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora.

Agradezco al Dr. Teodoro Rivera Montalvo, por su amistad, apoyo y consejos en este tiempo que hemos convivido.

Agradezco muy en especial a la Dra. Ma. Luisa Roxana Liconá Ibarra, al Dr. Francisco Rivas Silva y al Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi, por el apoyo, dedicación incondicional y amistad brindados durante el desarrollo de este trabajo, así como la luz para borrar las sombras durante las discusiones. También agradezco al centro de cómputo del IFUAP por la realización de los cálculos.

Así como al Dr. Hernani Yee Madeira, y al M.C. Juan Antonio Jiménez Gallegos del laboratorio de Mössbauer y Técnicas complementarias, por la Espectroscopia de Difracción de RX de los materiales trabajados. A la M. C. Juana Deisy Santamaría Juárez del Laboratorio de Análisis instrumental, Facultad de Ing. Química, por la espectrografía en IR de los materiales trabajados. Al Dr. Mauricio Ortiz Gutiérrez, Profesor Investigador de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por el apoyo prestado en la Espectroscopia de UV-Visible. Al Fis. Matilde Zamora por su apoyo en la realización de este trabajo. Se agradece a la Dra. M. Puchalska, por el uso y guía del GlowFit v1.1.

Y sobre todo al Dr. N. M. Khaidukov por proporcionarnos los materiales utilizados en este estudio.

Agradecemos al CONACYT y al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) del IPN por su apoyo a este trabajo.

ABSTRACT

We present a study of first principles with experimental supporting the phenomenon of heat-transferred thermoluminescence observed in studies conducted by A. Gallegos¹ and reported by A. Gallegos et al in Rev. Mex. Fis. S (Feb. 2011)².

This study presents a first possible explanation for this phenomenon observed in materials such double potassium fluoride and lanthanides and yttrium, lutetium and gadolinium-doped rare earth, terbium, with Dosimetry use. This phenomenon is characterized by decreased peak intensity low thermal stability and subsequent increase in peak intensity of a higher thermal stability after being treated in a isothermal storage at temperatures above 100 °C, which is I call heat-transferred thermoluminescence basic. Well characterized in the past for the recovery of the intensity of the thermo-luminescent glow curve after the material being subjected to several subsequent heating ramps, this was called heat-transferred thermoluminescence recovery.

So to explain this thermal transfer which is observed during the final part of the stage of phase absorption of radiation, corresponding to the relaxation of the material after irradiation with ionizing radiation, used the theory of functional density (DFT) which is the latest theory to approximate the electronic band structure of a solid and allows us to characterize for the absorption stage, finding a strong hybridization of the orbital's corresponding to the meta-stable states characterized by catching brightness curve of the studied materials, as well as a possible strong contribution of vibration bands with the energy necessary and sufficient for the release and subsequent transfer of electrons from unintentional impurities OH, confirmed experimentally by infrared spectroscopy studies and spectroscopic simulations performed.

RESUMEN

Se presenta un estudio de primeros principios con sustentación experimental sobre el fenómeno de termoluminiscencia termo-transferida observado en estudio de realizado por A. Gallegos¹ y reportado por A. Gallegos y colaboradores en Rev. Mex. De Fis. S (Feb. 2011)².

En este estudio se presenta una primera posible explicación de este fenómeno observado en materiales de tipo fluoruro doble de potasio y lantánidos como itrio, gadolinio y lutecio y dopados con la tierra rara, terbio, con uso dosimétrico. Este fenómeno se caracteriza por la disminución de la intensidad un pico de baja estabilidad térmica y el subsecuente aumento de la intensidad de un pico de mayor estabilidad térmica después de ser sometidos a un tratamiento de almacenamiento isotérmico a temperatura mayor a 100 °C, al cual se le llamo termoluminiscencia termo-transferida básica. Así también se caracteriza en otras ocasiones por la recuperación de la intensidad termoluminiscente de la curva de brillo después de ser sometido el material a varias rampas de calentamiento subsecuentes, a este se le llamo termoluminiscencia termo-transferida de recuperación.

Por lo que para explicar esta transferencia termal la cual se observa durante en la parte final de la etapa de etapa de absorción de la radiación, correspondiente a la relajación del material después de la irradiación con radiación ionizante, se utilizo la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) la cual es la ultima teoría para aproximar la estructura de bandas electrónicas de un sólido y que nos permite caracterizarlas durante la etapa de absorción, encontrándose una fuerte hibridación de los orbitales correspondientes a los estados meta-estables atrapantes caracterizados mediante la curva de brillo de los materiales estudiados, así como también una posible muy fuerte contribución de bandas de vibración con la energía suficiente y necesaria para la liberación y siguiente transferencia de los electrones de las impurezas no intencionales de OH, confirmadas experimentales por estudios de espectroscopia infrarroja y simulaciones espectroscópicas realizadas.

ESTUDIO DE TERMOLUMINISCENCIA TERMO-TRANSFERIDA EN FLUORUROS DOBLES DE POTASIO DOPADOS EN TERBIO Y SUS APLICACIONES.

CONTENIDO GENERAL.

| | Pág. |
|---|------|
| Capitulo 1. Generalidades. | 17 |
| 1.1. Introducción | 17 |
| 1.2. Antecedentes | 20 |
| Capitulo 2. Teoría Básica. | 24 |
| 2.1. El fenómeno Luminiscente | 24 |
| 2.2. La Termoluminiscencia y Los centros de color | 34 |
| 2.3. Centros Ópticamente Activos | 45 |
| 2.4. Tierras Raras | 53 |
| 2.5. Teoría de los Funcionales de la Densidad. Una Introducción. | 59 |
| Capitulo 3. Metodología Del Trabajo. | 74 |
| 3.1. Primera Etapa. | 74 |
| 3.1.1. Metodología Experimental TL. K_2YF_5 : Tb. Radiación β . | 74 |
| 3.2. Segunda Etapa. | 76 |
| 3.2.1. Met. Experimental TL. K_2YF_5 : Tb y K_2LuF_5 : Tb. Radiación γ . | 76 |
| 3.2.2. Met. Computacional. K_2YF_5 , $K_2YF_5(OH)$ y $K_2YF_5(OH)_2$. | 77 |
| 3.3. Tercera Etapa. | 79 |
| 3.3.1. Metodología Experimental IRS. | 80 |
| 3.3.2. Metodología Experimental UV-Vis. | 80 |
| 3.3.3. Metodología Computacional K_2LuF_5 . | 81 |
| 3.3.4. Metodología Computacional K_2YF_5 : Tb. | 82 |
| Capitulo 4. Resultados. | 84 |
| Capitulo 5. Discusión. | 120 |
| Conclusiones. | 140 |
| Trabajo Futuro. | 142 |
| Apéndices. | |
| A. Conceptos Básicos de Luminiscencia. | 144 |
| B. Modelo Semi-clásico de Transferencia Energética. | 147 |
| C. Termoluminiscencia (TL). | 149 |

| | |
|--|------------|
| D. Modelo de Curva de Brillo Termoluminiscente. Espectro de Emisión TL. | 156 |
| E. La Cinética de la curva TL. | 159 |
| F. Foto-transferencia Termoluminiscente (PTTL). | 161 |
| Referencias. | 163 |

CONTENIDO DE FIGURAS

Capítulo 2.

1. Fosforescencia.
2. Termoluminiscencia Etapa de Irradiación.
3. Termoluminiscencia Etapa de Calentamiento.
4. Estados Meta-estables producidos por los defectos en la red.
5. Estados Meta-estables: Trampa electrón y trampa hueco originadas por lo defectos en la red cristalina.
6. Energía de Activación.
7. Curva de Brillo TL.
8. Picos TL. I: Primer orden cinético y re-atrapamiento despreciable. II. Segundo orden cinético y re-atrapamiento ya es considerado.
9. Transiciones ópticas.
10. Diagrama Configuracional.
11. Diagrama configuracional de un centro luminiscente.
12. Proceso de transferencia energética.
13. Proceso TL.
14. Tipos de defectos intrínsecos.
15. Procesos más importantes de la interacción de la radiación con la materia.
16. Dominio energético de procesos más importantes de la interacción de la radiación con la materia.
17. Centro V_k .
18. Ejemplo de Exciton.
19. Tipos de excitones en una red iónica.
20. Ejemplo de un Polaron.
21. Ejemplo de centro F_2 .
22. Ejemplo de centro F_3 .
23. Ejemplo de centro F_z .
24. Ejemplo simplificado de bandas de energía del proceso TL en una estructura cristalina.
25. Ejemplo de curva de brillo TL de un cristal iónico.
26. Orbitales externos en las tierras raras.
27. Diagrama de Dieke para TR^{+3} .
28. Modelo de Kroning-Penney para una red cristalina lineal.
29. Energía Potencial para a) ion, b) dos iones y c) N iones.
30. Construcción de una súper-celda alrededor de un defecto (vacancia).
31. Pseudo-potencial y Pseudo-función de onda.
32. Esquema de Vanderbilt para un pseudo-potencial.

33. Procedimiento para calcular la energía Total por un método de pseudo-potenciales en una técnica de diagonalización de matriz.

Capítulo 4.

34. Curvas de Brillo del K_2YF_5 : Tb 0.99% para irradiación con diferentes fuentes ionizantes.
35. a. Curvas de Brillo del K_2LuF_5 : Tb 0.99% para irradiación con radiación β y γ .
b. Curvas de Brillo del K_2LuF_5 : Tb 0.99% para irradiación con radiación UV.
36. a. Curvas de Brillo del K_2GdF_5 : Tb 0.99% para irradiación con diferentes fuentes ionizantes.
37. Curvas de Brillo del K_2YF_5 : Tb 0.8% para irradiación con $R\beta$, almacenadas a $100^\circ C$.
38. Curvas de Brillo del K_2YF_5 : Tb 0.8% para irradiación con $R\beta$, almacenadas a $125^\circ C$.
39. Curvas de Brillo del K_2YF_5 : Tb 0.99% para irradiación con $R\beta$, almacenadas a $125^\circ C$.
40. Curvas de Brillo del K_2YF_5 : Tb 0.99% para irradiación con $R\beta$, almacenadas a $150^\circ C$.
41. Pantalla de resultados de GlowFit V1.1 aplicado al K_2YF_5 : Tb 0.95%.
42. Curvas de K_2LuF_5 : Tb 0.99% para irradiación $R\gamma$ almacenado a $120^\circ C$.
43. Curvas de K_2LuF_5 : Tb 0.99% para irradiación $R\gamma$ almacenado a $140^\circ C$.
44. Pantalla de resultados de GlowFit V1.1 aplicado al K_2LuF_5 : Tb 0.99%.
45. Espectro de absorción UV-Vis de los materiales K_2YF_5 : Tb 0.99%, K_2LuF_5 : Tb 0.99% y K_2GdF_5 : Tb 0.99%.
46. Curvas de Brillo del K_2YF_5 : Tb 0.99% irradiada con RUV, en 284 nm de una lámpara de deuterio.
47. Curvas de Brillo del K_2LuF_5 : Tb 0.99% irradiada con RUV, en 284 nm de una lámpara de deuterio.
48. Curvas de Brillo del K_2GdF_5 : Tb 0.99% irradiada con RUV, en 284 nm de una lámpara de deuterio.
49. Celda Unitaria del K_2YF_5 . Se observan los Fluoruros en Naranja, los Potasios en Rosa y los Itrios en verde.
50. HOMO del K_2YF_5 .
51. LUMO del K_2YF_5 .
52. Densidad de estados electrónicos y estructura de bandas electrónicas del K_2YF_5 .
53. Absorción óptica simulada para el K_2YF_5 .
54. HOMO del K_2LuF_5 .
55. LUMO del K_2LuF_5 .
56. Estructura de bandas electrónicas del K_2LuF_5 .
57. Espectro de Difracción de RX del K_2YF_5 : Tb 0.99%, K_2LuF_5 : Tb 0.99% y K_2GdF_5 : Tb 0.99%.
58. Densidad Parcial de estados de los orbitales f .
59. Densidad Total de estados.
60. Densidad Parcial de estados para el Tb.
61. Estructura de bandas electrónicas del K_2YF_5 : Tb.
62. DRX del K_2YF_5 : Tb, experimental y simulado.

Capítulo 5.

63. Modelo de Thiel (2002) para la posición de estados f . TR^{+3} entre la banda de valencia y conducción de la red anfitrión.
64. Sustitución de un Flúor por un OH en la celda unitaria del K_2YF_5 .
65. Vista YX de la celda unitaria del K_2YF_5 (OH).
66. Espectro IR simulado del K_2YF_5 (OH).
67. IRS experimental.
68. Vista YX de la celda unitaria del K_2YF_5 (OH), después de relajar su geometría. Se observa que el enlace del OH se orienta perpendicular con el plano (001).
69. IRS simulado del K_2YF_5 (OH), donde el enlace del OH se orienta perpendicular con el plano (001). Se observa la aparición de dos banda de absorción en alrededor de 3750 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , posiblemente asociados al grupo funcional OH.
70. Espectro IR simulado del K_2YF_5 (OH), obtenido después de proceso de relajación de la geometría, en el se observa la aparición de la banda de transmisión en alrededor de 3750 cm^{-1} , además se observa la vista YX de la celda unitaria del K_2YF_5 (OH) correspondiente a este IRS simulado.
71. Espectro IR simulado del K_2YF_5 (OH)₂, en el paso de la relajación de la geometría, en el se observa el desdoblamiento de la banda alrededor de 3750 cm^{-1} y la observación de dos bandas alrededor de 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} ; además se observa la vista YX de la celda unitaria del K_2YF_5 (OH)₂ correspondiente a este IRS simulado.
72. Espectro IR simulado del K_2YF_5 (OH)₂, en el paso de la relajación de la geometría, en el se observa el desdoblamiento más marcado de la banda alrededor de 3750 cm^{-1} y la observación de dos bandas alrededor de 1000 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} y el desdoblamiento de la banda en 1000 cm^{-1} , además se observa la vista YX de la celda unitaria del K_2YF_5 (OH)₂ correspondiente a este IRS simulado.
73. Espectro IR simulado del K_2YF_5 (OH)₂, en el paso para la relajación de la geometría, en el se observa el fenómeno de interacción por resonancia de Fermi de la banda alrededor de 3750 cm^{-1} , causante del reforzamiento de esta banda, y además de la observación del desdoblamiento de la banda alrededor de 1300 cm^{-1} ; además se observa la vista YX de la celda unitaria del K_2YF_5 (OH)₂ correspondiente a este IRS simulado.
74. DOS del K_2YF_5 (OH).
75. Ejemplo de centro F_2 , en red iónica.

CONTENIDO DE TABLAS.

Capítulo 1.

1. Energía y Factores pre-exponenciales calculados por método de la forma del pico TL (diferentes modelos) para el K_2YF_5 : Tb 0.8%.
2. Energía y Factores pre-exponenciales calculados por método de decaimiento isotérmico para el K_2YF_5 : Tb 0.8%.
3. Energía calculada por el método de la forma del pico TL (diferentes modelos) para el K_2YF_5 : Tb 0.95% y 0.99%.

Capítulo 4.

4. Curvas de brillo TL del K_2YF_5 : Tb 0.8% y 0.95%
5. Energías de activación y temperaturas máximas calculadas por método de deconvolucion, usando GlowFit V1.1, para los materiales K_2YF_5 dopados con Tb en los siguientes porcentajes 0.8%, 0.95% y 0.99%.
6. Energías de activación y temperaturas máximas calculadas por método de deconvolucion, usando GlowFit V1.1, para K_2LuF_5 : Tb 0.99%.
7. Comparativa de parámetros cinéticos calculados usando GlowFit V 1.1 de los materiales K_2YF_5 : Tb 0.99% y K_2LuF_5 : Tb 0.99% irradiados con $R\beta$ y $R\gamma$.
8. Comparativa de diferencia de energía entre trampas activas contiguas calculadas mediante GlowFit V 1.1 de los materiales K_2YF_5 : Tb 0.8%, 0.95%, 0.99% y K_2LuF_5 : Tb 0.99% irradiados con $R\beta$ y $R\gamma$
9. Energías de activación y temperaturas máximas calculadas por método de deconvolucion, usando GlowFit V1.1, para los materiales K_2YF_5 : Tb 0.99%, K_2LuF_5 : Tb 0.99% y K_2GdF_5 : Tb 0.99%, irradiados con RUV de una fuente de luz de una lámpara de deuterio, en 284 nm.
10. Energías de activación y calculadas por método de deconvolucion, usando GlowFit V1.1, para los materiales K_2YF_5 : Tb 0.99%, K_2LuF_5 : Tb 0.99% , irradiados con RUV , $R\beta$ y $R\gamma$.

Capítulo 5.

11. Tiempo de vida media de un electrón en cada orbital atrapante en los materiales K_2YF_5 : Tb 0.99%, K_2LuF_5 : Tb 0.99% y K_2GdF_5 : Tb 0.99%, irradiados con RUV de una fuente de luz de una lámpara de deuterio.

CAPITULO 1: GENERALIDADES.

1.1 INTRODUCCIÓN

El problema científico que motivo este trabajo de investigación es responder el ¿Por qué? de la aparición de la transferencia térmica de los portadores de carga entre los diferentes picos termoluminiscentes característicos de la curva de brillo termoluminiscente observada en materiales trabajados para su caracterización dosimétrica $K_2YF_5: Tb\ 0.99\%$, $K_2LuF_5: Tb\ 0.99\%$ y $K_2GdF_5: Tb\ 0.99\%$, y también la aparente recuperación de la señal termoluminiscente (TL) después de la aplicación sucesiva de una rampa de calentamiento en estos mismos materiales.

Así pues, el presente trabajo de tesis de Doctorado tiene por objetivo dar una primera explicación teórica de los fenómenos observados en los fluoruros dobles mencionados: el de la termoluminiscencia termo-transferida (TL-TT) básica y el de la recuperación respectivamente. Reportados por A. Gallegos en su trabajo de tesis de maestría¹ y A. Gallegos y colaboradores reportaron en febrero 2011, en la Revista Mexicana De Física S². El fenómeno de TL-TT en sus modalidades se observan sus efectos en la curva de brillo obtenida posteriormente a la etapa de absorción de la radiación ionizante, durante la cual se le da un tratamiento térmico de almacenado, a temperatura mayor a la ambiente, al material, por lo que se asume que la transferencia de los electrones entre picos TL (la cual tiene un efecto visible en la curva de brillo TL) es posiblemente debida a las transiciones electrónicas entre niveles electrónicos de centros luminiscentes similares excitadas por resonancia térmica o bien debida a la interacción entre centros luminiscentes asociados a los picos TL de la curva de brillo TL por medio de efecto túnel, o bien posiblemente por el transporte de electrones en la dinámica de la red o también por la liberación y su transporte por puentes de hidrogeno durante las vibraciones de la red por resonancia térmicas, durante la etapa de absorción de la radiación ionizante y sus efectos los observamos después en la curva de brillo TL cuando el material ya fue estimulado térmicamente por una rampa de calentamiento.

Entonces para el mejor entendimiento de los procesos dinámicos entre centros luminiscentes y/o en la estructura electrónica de estos, que es asociada a fenómenos termoluminiscentes (TL) en cristales iónicos y la influencia de estos en la cinética TL hace necesario caracterizar la estructura electrónica de los materiales estudiados lo cual justifica el camino seguido en este trabajo, además tal aprendizaje nos permitirá “diseñar” y posiblemente crecer materiales con una aplicación específica.

Esto se hace utilizando la teoría actual de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos, para modelar computacionalmente esta estructura. Esto se realiza mediante cálculos llamados ab initio, como los que desarrollan en la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham. Ello requiere de herramientas computacionales tal como el software CERIU S con su programa CASTEP.

Aunque la teoría de la estructura electrónica tiene sus avances, también tiene sus propias limitaciones. Tal es el caso de los fenómenos a temperatura distinta de cero y otros. Eso impide que las implicaciones y explicaciones que se puedan dar de estos fenómenos no sean totalmente completas y suficientes, pero aún así, resultan no menos importantes para su entendimiento y posteriormente mejorar su explicación.

Tratar el caso en particular de las propiedades ópticas de los materiales en presencia temperatura, implica, además de encontrar la estructura electrónica a temperatura cero, de desarrollar la mecánica estadística, la teoría de campo cristalino y otras teorías necesarias para el fenómeno. Estas teorías hasta la fecha solo brindan explicaciones genéricas de las cosas, pero no particulares para cada material. Todo ello nos implica entonces, que el desear dar una explicación completa de un fenómeno como es la TL-TT es un trabajo formidable y que no es posible abarcarlo totalmente, si no solo parcialmente en un trabajo de tesis de doctorado como éste. Ello por los tiempos máquina y recursos de hardware requeridos para las simulaciones, y para encontrar entre otras cosas, la estructura de bandas a temperatura cero, las propiedades ópticas del sistema y otras, en especial para sistemas tan complejos como lo son los fluoruros dobles aquí mencionados.

Pero aun a pesar de las limitaciones de la teoría de estructura electrónica utilizada y de lo formidable del trabajo que implica este tipo de investigaciones, es importante realizar de todos modos este estudio por que las explicaciones que sí se puedan dar, hasta donde la teoría utilizada (y recursos utilizados) lo permita, no pueden encontrarse de otra manera, aun cuando las suposiciones empleadas sean algo imprecisas e inexactas. De todos modos nos dan una primera explicación que posteriormente pueda ser modificada, mejorada o rebatida.

En el proceso de la investigación se realizaron varios procedimientos de simulación de la estructura electrónica para cada material en donde se presentaba el fenómeno de TL-TT. Eso inicia tomando como base estructural la celda unitaria del material K_2YF_5 que está reportada en la base de datos del ICSD. Luego de ello, se realizan los cálculos computacionales para obtener la simulación de algunas propiedades básicas del sistema y éstas se comparan con las experimentales, para ver la confiabilidad de los resultados. Así, los tres fluoruros estudiados presentan la misma estructura cristalina de difracción de rayos X (DRX) experimental realizados a los materiales, que presenta una exactitud apreciable en sus máximos de difracción con los simulados en el caso del K_2YF_5 . Nuestro equipo también usó la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IRS-FT, por sus siglas en inglés) hecha para checar la precisión y exactitud de los IRS simulados por CASTEP para estos materiales.

Nótese que la IRS que se emplea en química, bioquímica y otras disciplinas acostumbra asociar a cada banda de absorción (o transmisión) un grupo funcional, pero no nos indica concretamente a que componente de la celda cristalina se debe tal vibración. En nuestro caso fue necesario replantear la estequiometría de la celda, pues al hacer la comparación de las bandas de absorción se determinó la falta de bandas de absorción en el espectro teórico debidas posiblemente (por el valor de las frecuencias presentadas) a grupos funcionales de compuestos de oxígeno e hidrógeno (como pueden ser OH y/o H_2O). Además confirmó los resultados de espectroscopia de resonancia paramagnética (EPR) y

doble resonancia electrónica nuclear (ENDOR) realizados por Zverev y colaboradores en 2008³. Nuestra simulación precisó las componentes vibracionales específicas de los componentes de la celda, que reproducen estas bandas del IRS experimental.

De igual manera que las bandas de vibración pueden asignarse a vibraciones de alguna componente específica de la molécula en la celda cristalina, las transiciones electrónicas provienen de estados electrónicos específicos inicial y final. En nuestro caso para poder encontrar una explicación al fenómeno de la TL-TT, primeramente se verificó su existencia repitiendo el experimento donde se observó primeramente y bajo las condiciones empleadas, y posteriormente se identificó que éste, no era un fenómeno exclusivo del material $K_2YF_5: Tb$, sino también aparecía en materiales tales como $K_2LuF_5: Tb$ y $K_2GdF_5: Tb$, siendo también no exclusivo del tipo de radiación utilizada. Las constantes entre los experimentos son el dopante utilizado, en este caso el terbio (Tb), el cual introduce orbitales “*f*” en la estructura electrónica del cristal puro (el cual se considera un aislante), y el procedimiento y tratamiento termal aplicado a los materiales antes de obtener la curva de brillo TL.

Debido al seguimiento realizado a la curva de brillo TL de los materiales en acuerdo al método experimental de decaimiento isotérmico de la curva de brillo, se observa que la transferencia de los portadores de carga aparentemente se presenta durante la etapa de almacenamiento isotérmico (a una temperatura $T \geq 100^\circ C$), ya que observamos los cambios en la curva de brillo TL obtenida en los diferentes instantes del seguimiento.

Por tanto se puede intuir que la transferencia termal corresponde a una transición electrónica entre niveles electrónicos “*f*”, es permitida por la relajación de la norma, es decir transiciones prohibidas por las reglas de selección.

Aunque para el modelado de la estructura electrónica se utilizó la teoría de estructura electrónica DFT actual, ésta teoría tiene la limitante de que no calcula correctamente los estados excitados, si acaso los involucrados en el proceso de absorción. Para la termoluminiscencia éste corresponde a las etapas anteriores a la estimulación termal, donde se obtiene la curva de brillo TL, pero no para el proceso de emisión. Esto genera un problema evidente para estudiar cualquier problema de luminiscencia.

Entonces es por ello que en este trabajo se brinda la explicación del fenómeno de la TL-TT que se presenta principalmente en la etapa de absorción y su relación con las curvas de brillo TL, observadas.

En relación a esto, la diferencia en energía de los niveles que se notan en la densidad de estados (por sus siglas en inglés, DOS) se asocian con la posible absorción del sistema y por tanto con las profundidades de las trampas luminiscentes, las cuales están relacionadas con las curvas de brillo TL. Aunque la curva de brillo TL nos muestra varias transiciones asociadas a los picos de la absorción, no nos indica de qué estados específicos provienen, aún así, las DOS nos sirven para asociar algunos o los más importantes. Ahora, si se introdujera la temperatura en el experimento, se esperaría que las bandas electrónicas (y sus DOS) se abrieran en energía pero manteniendo el esquema original. De allí el hecho de que

las conclusiones que obtengamos serán de todos modos de gran utilidad para la explicación del fenómeno de TL-TT.

1.2. ANTECEDENTES

L. O. Faria y colaboradores⁴ reportan en 2004 haber trabajado con $K_2YF_5: Tb^{+3}$ dopado en concentraciones de 0.2, 10 y 50% fueron irradiados con rayos gama y X observando una buena sensibilidad y respuesta a la energía en dependencia con la concentración de dopaje de Tb. También reportan que el máximo de respuesta TL se encuentra en el material dopado al 10%, en el pico a 269 °C con una respuesta a la dosis prácticamente lineal y una buena reproducibilidad de las dosis medidas. El pico dosimétrico principal después de una deconvolución mostró estar compuesto de dos picos: 210 y 269 °C, ambos presentan una buena linealidad a la respuesta a la dosis absorbida. También se reportó que la señal TL del material dopado a 10 % de concentración es 10 veces mayor que la del TLD-100 irradiado con una misma fuente (^{137}Cs) de gammas bajo las mismas condiciones. Nuevamente se considera que es un material promisorio para dosímetro de radiación.

J. Azorín y colaboradores⁵ reportan en 2004 haber trabajado con K_2YF_5 , K_2GdF_5 y $K_2LuF_5: Tb^{+3}$, donde el primero y el tercer material al estar dopados al 1% presentan una buena respuesta TL al irradiarlos con radiación beta y con luz UV. También reportan sus curvas de brillo al ser irradiados con una fuente ($^{90}Sr/^{90}Y$) radiación beta, UV y una fuente (^{137}Cs) radiación gamma. Además determinan los parámetros cinéticos para $K_2YF_5: Tb^{+3}$ dopado al 1% para los dos picos reportados: 187 y 283 °C, mediante el método de varias velocidades de calentamiento encontrando las energías de activación: 0.9 y 1.07 eV respectivamente para cada pico y un factor de frecuencia: 4.7×10^9 y $2.5 \times 10^9 s^{-1}$ respectivamente para cada pico.

En 2005 A. A. Gallegos y colaboradores⁶ reportan haber trabajado el $K_2YF_5: Tb^{+3}$ dopado al 0.8, 0.9 y 0.99, donde presentan las curvas de brillo de ellos. Además se reportó también los parámetros cinéticos para los picos encontrados en las curvas de brillo por el método de la forma de la curva de brillo.

Posteriormente también en 2006 J. Azorín, A. Gallegos y colaboradores reportaron los parámetros cinéticos del $K_2YF_5: Tb$ mediante el método de decaimiento isotérmico en la revista Nucl. Inst. & Met. In Ph. Res⁷.

En 2007 A. Gallegos reportó en la X Conf. Int. & XX Cong. Nac. Sobre Dosimetría del Estado Solido⁸ la observación del decaimiento anómalo de las trampas del $K_2YF_5: Tb$ durante la etapa de almacenamiento al caracterizarlo por el método de decaimiento isotérmico.

En 2007, A. Gallegos en la tesis para obtener el grado de Maestro en Tecnología Avanzada: "Estudio de las propiedades termoluminiscentes y ópticas de fluoruros dobles de potasio e itrio dopado con la tierra rara"¹ reporta los parámetros cinéticos del $K_2YF_5: Tb$ por diferentes métodos (Tablas 1, 2 y 3). Además del decaimiento anómalo denominado *como Termoluminiscencia Termo-Trasferida*.

| Método Experimental | Tratamiento Analítico | E (eV) | s (s ⁻¹) | T _m (°C), I _{max} (U.A.) | Tiempo de desvanecimiento (hrs.) |
|---|-------------------------|---|--|---|----------------------------------|
| Desvanecimiento Natural | Grossweiner (τ) | 1.46 | 1.6x10 ¹¹ | 275.875 °C, 2806 UA | 46 |
| | Lushchik (δ) | 1.106 | | | |
| | Primera Aprox. Chen (ω) | 1.268 | | | |
| | Chen Modificada | E _τ =1.653 E _δ =1.514 E _ω =1.57 | ■ 2.5x10 ¹⁶ ■ 1.2x10 ¹⁵ ■ 4.1x10 ¹⁵ | | |
| ESTIMULACION TERMAL PARA SUPRESION DE PICOS | Grossweiner (τ) | 0.942 | 5.1x10 ³ | 266.5, 1235 UA | 0.5 |
| | Lushchik (δ) | 1.109 | | | |
| | Primera Aprox. Chen (ω) | 1.01 | | | |
| | Chen Modificada | E _τ =0.887 E _δ =0.838 E _ω =0.867 | ■ 1.7x10 ⁹ ■ 5.7x10 ⁸ ■ 1.1x10 ⁹ | | |

Tabla 1. Energía y factores pre-exponenciales calculados por método de la forma del pico (diferentes modelos) para el K₂YF₅: Tb 0.8%.

| Temperatura del pico (°C) | E (eV) | s (1/s) |
|---------------------------|--------|--------------------------|
| 150.75 | 2.1 | 2.43 x 10 ²⁷ |
| 198 | 2.31 | 7.623 x 10 ²⁷ |
| 254 | 1.65 | 1.61 x 10 ²⁰ |
| 299.5 | 1.37 | 5.42 x 10 ¹⁶ |

Tabla 2. Energía y factores pre-exponenciales calculados por el método de decaimiento isotérmico para el K₂YF₅: Tb 0.8%.

| <i>Tratamiento</i> | K_2YF_5 : Tb 0.9% <i>E (eV)</i> | K_2YF_5 : Tb 0.99% <i>E (eV)</i> |
|---|--|--|
| <i>Grossweiner</i> | 1.516 | 1.459 |
| <i>Lushchik Corregida</i> | 1.105 | 1.193 |
| <i>Primera Aprox. Chen</i> | 1.249 | 1.305 |
| <i>Chen Modificada</i> | $E_\tau=1.734$ $E_\delta=1.406$ $E_\omega=1.521$ | $E_\tau=1.589$ $E_\delta=1.432$ $E_\omega=1.499$ |
| $I_{m\acute{a}x}$ (U.A.) | 5306 | 25976 |
| $T_{m\acute{a}x}$ ($^{\circ}C$) | 270.33 | 284.625 |
| <i>Tiempo de desvanecimiento natural (hrs.)</i> | 146 | 408 |

Tabla 3. Energía calculada por el método de la forma del pico (diferentes modelos) para el K_2YF_5 : Tb 0.95% y 0.99%.

En la datación de sedimentos de cuarzo utilizando la técnica de OSL⁹ se observa un fenómeno similar a llamada Termoluminiscencia Termo-Transferida (TLTT) este consiste en una recuperación de la señal luminiscente después de un blanqueamiento óptico y posterior tratamiento isotérmico, tal fenómeno es conocido como TT-OSL^{29,30,31} de recuperación (Wang et al, 2006^{a10}) y un incremento de la señal luminiscente, derivada de la liberación de electrones insensibles a la luz, por un tratamiento termal, ubicados en trampas termalmente más estables y su posterior re-atrapamiento en trampas sensibles a la luz, productoras de señal OSL, llamándose a este fenómeno de TT-OSL de transferencia básica (Wang et al, 2006b¹¹).

Se conoce otro fenómeno similar a los anteriores llamado foto-transferencia termoluminiscente (por sus siglas en ingles PTTL) es termoluminiscencia (TL) proveniente desde trampas superficiales resultado de la transferencia de cargas desde trampas profundas. Este fenómeno resulta después de irradiar el material en estudio, enfriarlo e iluminarlo con luz de alguna frecuencia específica.

Este fenómeno puede ser usado para construir el espectro de absorción UV-Vis por variar la longitud de onda en que es iluminado el material.

La PTTL ha sido observada y estudiada para una amplia variedad de materiales y se ha sugerido como una herramienta la dosimetría de radiación y en el fechado arqueológico. Para una breve revisión de este fenómeno véase el apéndice E de este trabajo. Para más detalle sobre este fenómeno revise la referencia 12 y 22.

CAPITULO 2: TEORÍA BÁSICA.

2.1. EL FENÓMENO LUMINISCENTE.^{34,46.}

La luminiscencia es la emisión de luz desde algún sólido llamado fosforescente. Esta emisión, es la liberación de energía almacenada dentro del sólido mediante algún tipo de excitación previa del sistema electrónico del sólido.

Esta habilidad de almacenar la energía radiante es importante en dosimetría luminiscente y es generalmente asociada con la presencia de activadores (i.e., impurezas y defectos estructurales).

La fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia están ligadas por la escala de tiempo sobre la cual la emisión de luz toma lugar. En la fluorescencia el tiempo de emisión es menor a 10^{-8} s, además es un proceso el cual persiste únicamente si la excitación continua, y el tiempo de decaimiento es independiente de la temperatura.

Mientras la fosforescencia la emisión tarda tiempos mayores a 10^{-8} s, pero a diferencia de la fluorescencia esta emisión continua aun después de retirar la fuente de excitación, y el tiempo de decaimiento es dependiente de la temperatura, esto se presenta cuando un electrón es excitado (por radiación ionizante) desde un estado base E_0 a un estado meta-estable E_m (trampa electrón), desde el cual no regresa al nivel base con la emisión de un fotón ($E_m \rightarrow E_0$) debido a que es completamente o parcialmente prohibida por las reglas de selección.

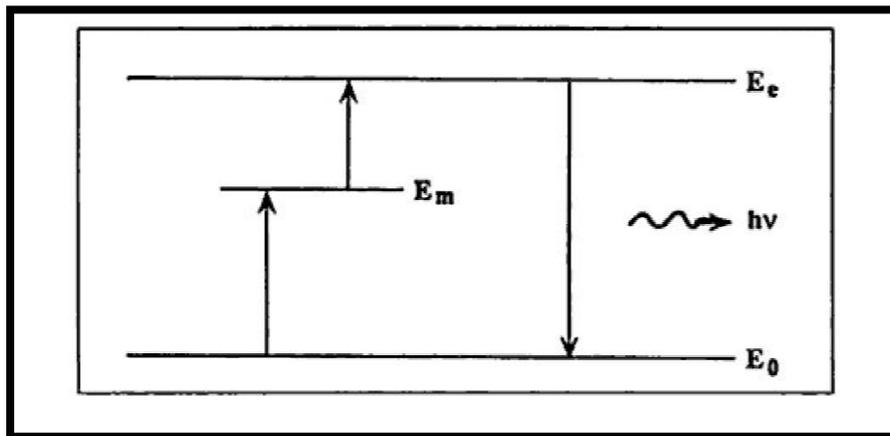


Fig.1 Fosforescencia.

Si se asume la existencia de un nivel más alto de excitación, E_e , al cual el sistema puede ascender por absorción de la energía $E_e - E_m$, tal que la transición $E_e - E_m$ es permitida por las reglas de selección, entonces se puede entregar esa misma energía de forma térmica, para realizarla. Entonces la emisión luminiscente, permanecerá aun después de retirar la fuente de excitación, además de seguir disminuyendo la intensidad de esta, hasta que no haya más cargas en estado meta-estable.

Si el sistema es elevado a una temperatura más alta, la transición desde E_m a E_e aparecerá al incrementarse la razón de calentamiento; consecuentemente la fosforescencia será más brillante y el tiempo de decaimiento será más corto debido a la rápida depoblación de los estados meta-estables.

La fosforescencia es entonces llamada termoluminiscencia (TL).

Los materiales de interés en dosimetría TL son principalmente aislantes en los cuales la conducción de electrones es enteramente debida a la absorción de energía de radiación.

Un cristal real posee defectos los cuales son básicamente tres:

1. Defectos Intrínsecos o nativos, tales como Vacancias (defectos de Schottky), Intersticiales (defectos de Frenkel), Sustitucional y Agregados (todo los anteriores juntos).
2. Defectos Extrínsecos o Impurezas Y en el cristal X, que pueden ser Sustitucionales e Intersticiales.
3. Defectos Producidos por Radiación Ionizante. Esos defectos son llamados centros de color los cuales son centros de absorción. Para estudiar los centros de color se usan varias técnicas luminiscentes, como la fotoluminiscencia y la foto transferencia TL.

En el fenómeno de TL, antes de la irradiación el cristal real contiene defectos de diferentes especies (defectos intrínsecos y extrínsecos), los cuales pueden actuar como trampas para electrones y Hoyos libres. Para una revisión de la teoría fundamental del fenómeno de termoluminiscencia referirse a los apéndices de este trabajo.

Durante la irradiación, los electrones y hoyos creados por la ionización se mueven libremente a través del sólido en la banda de conducción por un corto tiempo para después ser atrapados en los defectos o bien recombinarse con hoyos, probablemente sin emisión radiativa o bien ser capturados en centros luminiscentes (posiblemente trampas muy profundas) activadas por hoyos atrapados. Fig. 2.

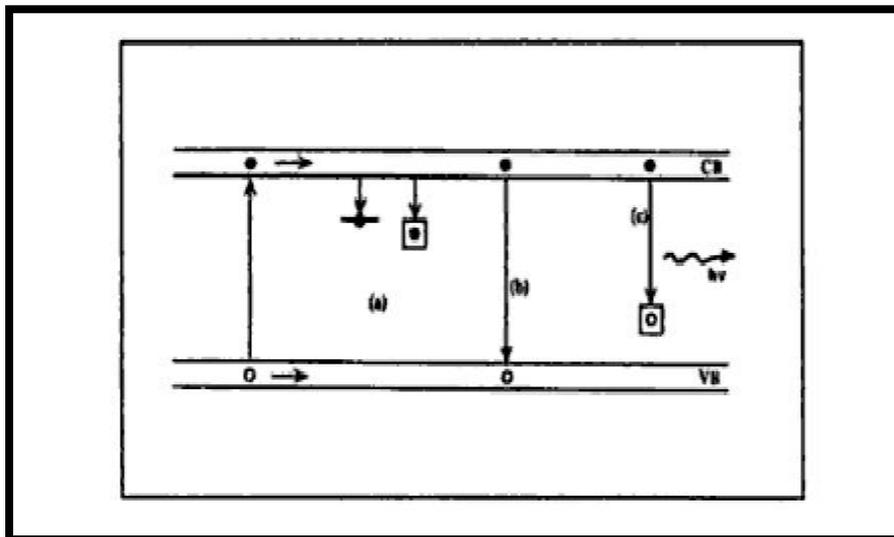


Fig. 2. Termoluminiscencia, etapa de irradiación.

Después de la irradiación las trampas activas pueden seguir diferentes mecanismos, de los cuales solo consideraremos por los alcances del trabajo al decaimiento termal descrito por las ecuaciones de la TL. Así que en la etapa de calentamiento los electrones en los estados meta-estables obtienen energía suficiente para escapar de las trampas a la banda de conducción, entonces los electrones pueden ser re-atrapados en defectos diferentes o regresar a las banda de valencia y recombinarse radiativamente con hoyos (emisión fluorescente) o no radiativamente con hoyos, o bien recombinarse radiativamente en hoyos activados por centros luminiscentes (Fig. 3). Algunas veces durante esta etapa un incremento de los centros de color, siendo esto posible si el material contiene dos o más tipos de trampas. Un centro crece a expensas de otro, si al ser liberadas las cargas de un centro y todas o parte de ellas pueden ser re-atrapadas por otra trampa.

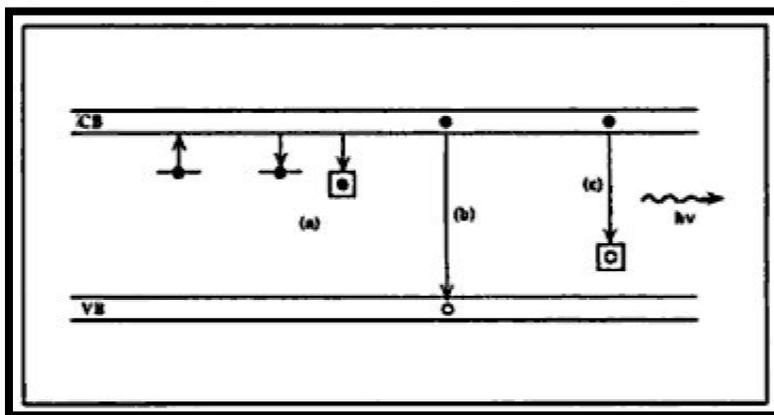


Fig.3. Termoluminiscencia; etapa de calentamiento.

Así pues desde un punto de vista teórico, la TL esta directamente conectada a la estructura de bandas del sólido y particularmente a los efectos de impurezas e irregularidades en la red. Es por tanto posible describir la estructura de banda en términos de las bandas de valencia y conducción, apartadas por una banda prohibida en la cual los defectos son representados como sitios localizados en diferentes profundidades Fig. 4, debajo de la banda de conducción, donde cargas libres (e^- y h) pueden ser atrapados. Entonces la energía de activación es la energía, E , expresada en eV, asignado a un estado meta-estable o nivel dentro de la banda prohibida del cristal real, esto son originados por los defectos en la estructura. Esta energía es también llamada profundidad de la trampa.

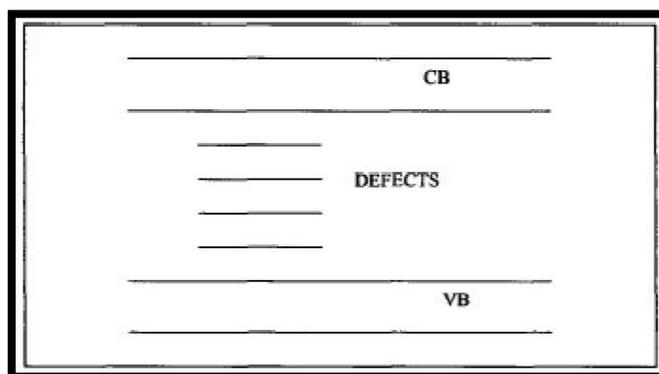


Fig.4. Estados meta-estables producidos por los defectos en la red.

El nivel meta-estable puede ser una trampa electrón, cercana a la banda de conducción, o una trampa hoyo cerca a la banda de valencia, o un centro luminiscente ubicado muy posiblemente alrededor de la mitad de la banda prohibida. Fig.5.

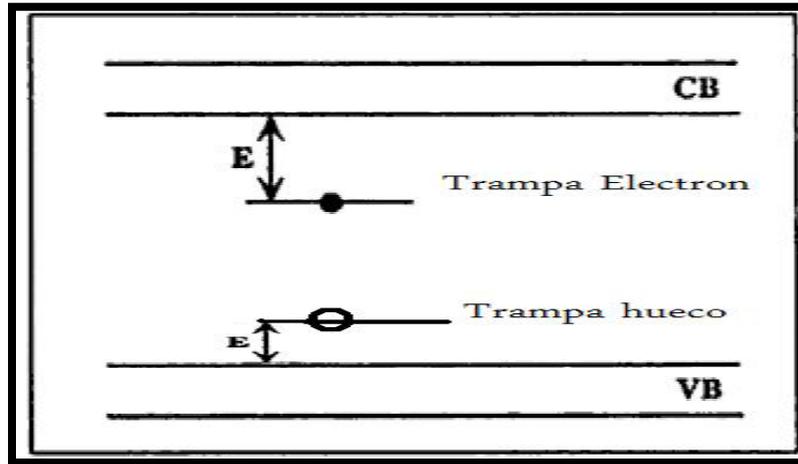


Fig. 5. Estados meta-estables trampa electrón y trampa hueco originados por los defectos en la estructura cristalina.

Los procesos termalmente estimulados, como la termoluminiscencia, son expresados mediante la ecuación de Arrhenius, la cual conduce al concepto de energía de activación, E, la cual es la barrera de energía necesaria para alcanzar el equilibrio, Fig. 6.

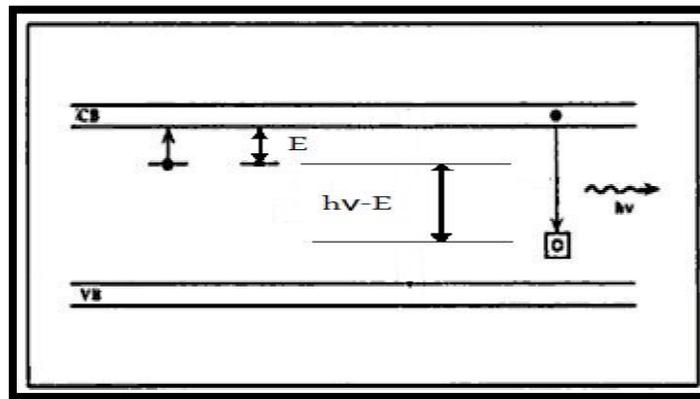


Fig. 6. Energía de activación.

La liberación de cargas durante el calentamiento está controlada por la probabilidad de escapar, p, la cual es función de la temperatura. Donde la probabilidad de tiempo de que un electrón atrapado escape desde la trampa o la tasa de probabilidad por segundo es

$$p = s \exp(-E/KT)$$

Donde E, es la energía de activación, para liberar la carga atrapada, y el tiempo de vida τ , de un carga en el estado meta-estable a temperatura T, es $\tau=p^{-1}$. Si la temperatura crece entonces p crece también y para una temperatura suficientemente alta, tal que $T=T_{\max}$ del pico TL, entonces $p=1$. En esta temperatura la trampa estará completamente vacía dado que

todas las cargas obtuvieron bastante energía termal para saltar a la banda de conducción y recombinarse radiativamente.

Aunque p crece continuamente con T hasta T_{max} , la velocidad de cambio del número de electrones atrapados a temperatura T , dn/dt , cambia también. Por lo que, n no es suficiente para soportar un adicional incremento de dn/dt , empezando a disminuir hasta hacerse cero. Por lo que al estudiar la variación de dn/dt contra la temperatura esta presenta un pico para una trampa característica.

Los eventos de recombinación resultan en la emisión de luz visible. Si la intensidad de la luz es graficada como una función de la temperatura la grafica resultante es llamada curva de brillo TL. La curva de brillo tiene uno o más máximos llamados picos de brillo y son función de diferentes niveles de energía (Fig. 7).

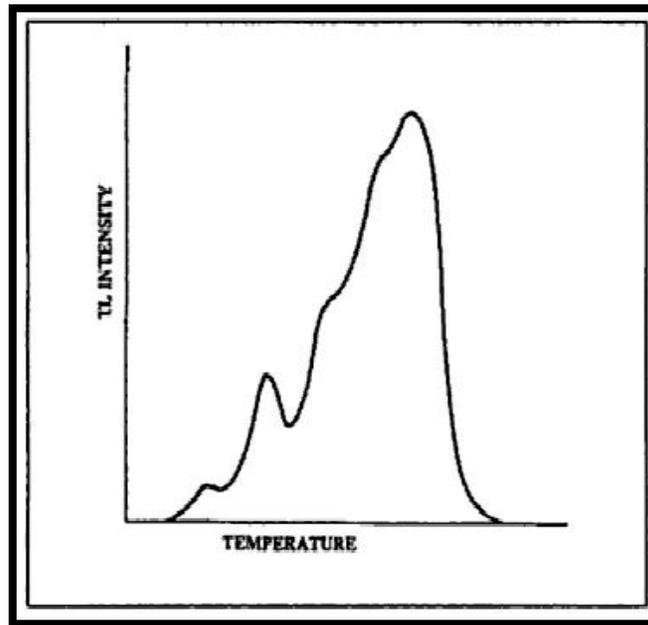


Fig. 7. Curva de Brillo TL.

Asumiendo que el electrón liberado de una trampa no es colectado nuevamente en otro estado meta-estable cercano, y este se recombina emitiendo luz entonces el proceso se dice como de primer orden cinético. Así que, si se considera que n es el número de electrones atrapados, a temperatura constante T , entonces n disminuye con el tiempo t , siguiendo

$$\frac{dn}{dt} = p \cdot n \Rightarrow n = n_0 \exp[-p \cdot t] = n_0 \exp\left[-t \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right]$$

Como la intensidad disminuye proporcionalmente a la velocidad de cambio de los electrones atrapados entonces la intensidad en un proceso de primer orden cinético puede representarse como:

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt} \right) = c \cdot p \cdot n = p \cdot n = n_0 s \cdot \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[-s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right]$$

Ahora cuando el re-atrapamiento deja de ser despreciable, el proceso se dice de segundo orden cinético, y entonces la velocidad de cambio de electrones atrapados es proporcional a la probabilidad de que un electrón escape de una trampa, p , por tanto la intensidad en este tipo de procesos se representa como:

$$I = -\frac{dn}{dt} = n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) = \frac{n_0 s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{\left[1 + s' \cdot t \cdot n_0 \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right]^2}.$$

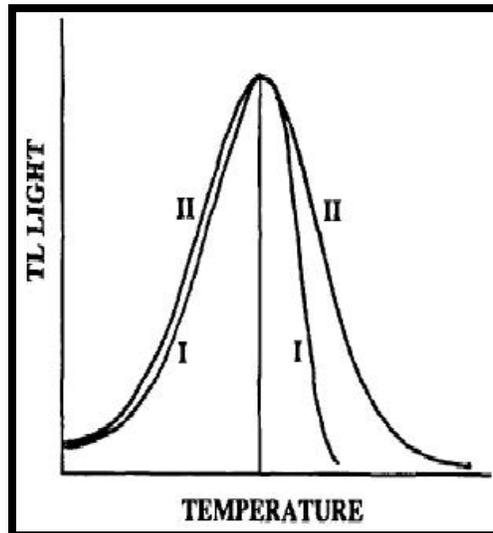


Fig.8. Picos TL. I: indica primer orden cinético y re-atrapamiento despreciable; II: indica segundo orden cinético y el re-atrapamiento ya es considerado.

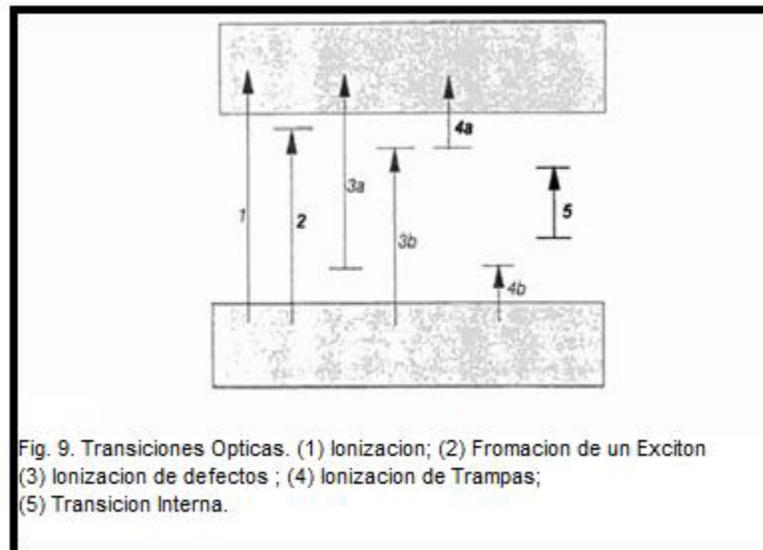
El espectro de longitud de onda de la luz emitida da información acerca de los centros de recombinación, así que las transiciones termales estimuladas desde un estado a otro, puede también tomar lugar ópticamente. Los procesos ópticos son importantes en la TL en tres formas:

1. Blanqueamiento Óptico; Aquí se expone una muestra irradiada a luz antes de calentarla, subsecuentemente a la medición de la TL, la que rebelará que la señal es más pequeña que lo esperado debido a que la luz induce transferencia de cargas fuera de las trampas.
2. Foto-transferencia TL; esta es la TL inducida por la transferencia de cargas desde trampas pobladas a trampas vacías. Para observar la FTTL se irradia la muestra en una temperatura T_{irr} , después de lo cual la temperatura de la muestra es disminuida a

una nueva temperatura, en la cual la muestra es expuesta a la luz. Alternativamente, la muestra puede ser precalentada a una temperatura t_{ph} para limpiar las trampas correspondientes a bajas temperaturas mientras se liberan las trampas más profundas que están aun pobladas. La muestra es entonces enfriada de regreso a T_{irr} en la cual es iluminada con luz.

Variando la longitud de onda y repitiendo los experimentos se puede construir un espectro de absorción que muestra la correspondiente λ_{abs} de los centros donadores inductores de la radiación.

3. TL inducida por luz; aquí una muestra sin irradiar se expone a luz y encuentra que la señal TL es inducida por iluminación. Fig. 9.



La radiación ionizante induce trampas cargadas que requieren fotones de energía igual o mayor que la energía de ionización del defecto (profundidad de la trampa).

En la figura 10 se muestra una representación del diagrama configuracional de las bandas de energía para un nivel profundo, el estado del defecto muestra fuerte acoplamiento fonónico a la red huésped.

El principio de Franck-Condon dicta que la ionización óptica de un electrón desde un nivel profundo a la banda de conducción aparece sin ajuste de la coordenada de la red Q y requiere absorción de una cantidad de energía E_0 . La profundidad óptica de la trampa E_0 puede ser mucho mayor que la profundidad de la trampa E_t por una cantidad

$$E_{ph} = S\hbar\omega_p, \hbar\omega_p \text{ es la energía fonónica y } S \text{ es el factor de Huang-Rhys.}$$

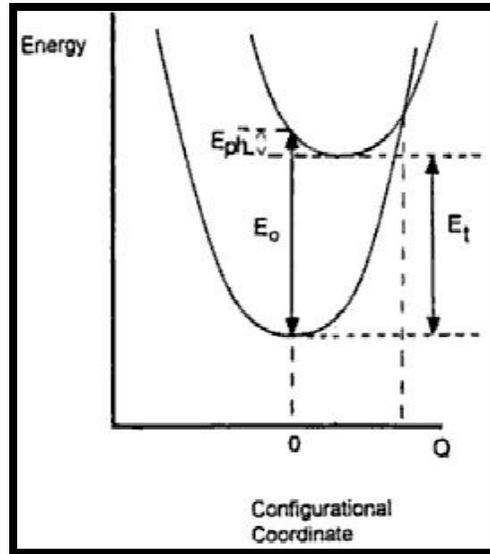


Fig. 10. Diagrama configuracional.

Mott estima que la razón $\frac{E_0}{E_t} \approx \frac{\epsilon_0}{\epsilon}$, donde ϵ_0 y ϵ son la frecuencia más alta y la constante dieléctrica estática, respectivamente.

Durante un transición entre dos estados electrónicos se presentan también cambios en los estados vibracional y rotacional, por lo que un transición electrónica debida a absorción de energía, se compone de un gran número de líneas, aunque la estructura fina rotacional no está resuelta, esta generalmente contribuye solo al ensanchamiento de cada sub-banda vibracional. Así pues la forma de la banda de absorción depende de la distribución espacial de las sub-bandas vibracionales y por la distribución de la intensidad total de la transición electrónica en éstas. Entonces la importancia de estas sub-bandas vibracionales en la distribución de la intensidad de una transición electrónica se fundamenta en el principio de Franck-Condon (basado en la aproximación de Born-Oppenheimer), por lo que la geometría de una molécula será prácticamente la misma antes y después de la transición electrónica; por lo que se puede considerar que las transiciones electrónicas en una molécula ocurren en tiempos de alrededor de 10^{-15} s, que son más rápidas comparadas con los movimientos vibracionales de los núcleos atómicos (10^{-10} - 10^{-12} s). De acuerdo al principio de Franck-Condon debe cumplir, primeramente con el hecho de que las transición electrónica se representa por una línea vertical en el diagrama configuracional y la energía cinética del movimiento nuclear se mantiene esencialmente constante. En la figura 11, se muestra el diagrama configuracional del estado base y su primer estado excitado de un centro luminiscente.

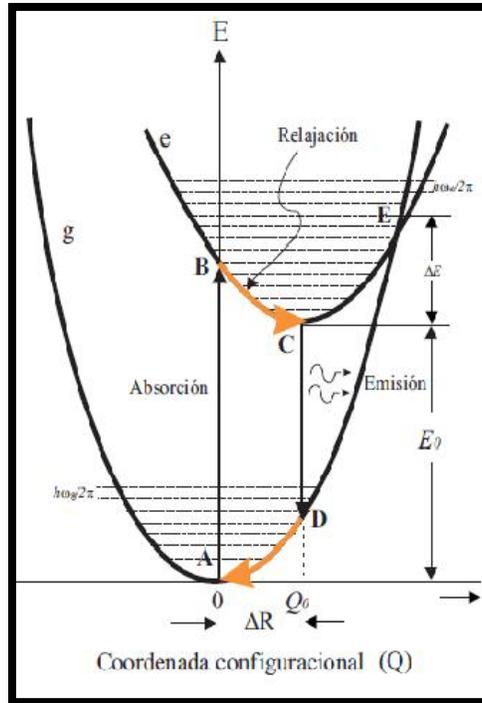


Fig. 11. Diagrama configuracional de un centro luminiscente.

La ordenada representa la energía del sistema para los estados del centro luminiscente (contribuciones iónicas y electrónicas), mientras la abscisa representa la coordenada configuracional, la cual especifica la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente, asumiendo que las fuerzas que unan al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la ley de Hooke. De ahí la forma cuadrática de la energía respecto de la posición de equilibrio. Considerando el punto A como la posición de equilibrio del centro luminiscente, cuando este absorbe energía suficiente como para excitarlo se da una transición electrónica desde el punto A al B, para después relajarse liberando el exceso de energía en forma vibracional a la red cristalina (forma de fonones) y después pasar a la posición de equilibrio C, entonces puede regresar al estado base en la posición D. Una vez en esta posición nuevamente se relaja hasta alcanzar A.

Teniendo en cuenta las exigencias del principio de Franck-Condon vemos que la transición A-B y C-D son permitidas, y como se puede ver en el diagrama configuracional, la energía emitida por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida. Esta diferencia en la energía se conoce comúnmente como corrimiento de Stokes.

En algunas ocasiones la energía se absorbe en un centro luminiscente y la emisión correspondiente ocurre en otro centro diferente al absorbedor. Por lo que la energía puede viajar dentro del material de un átomo a molécula a otro. A este proceso se le conoce como transferencia de energía. Existen tres tipos de mecanismos básicos de transferencia de energía: Fotoconductividad en el cual la radiación ionizante puede crear pares libres electrón-hueco que pueden viajar en el sólido y acarrear energía y carga (conductividad eléctrica), Reabsorción radiactiva en el cual un centro absorbedor A emite un fotón real absorbido por otro centro luminiscente idéntico al original o por otro diferente E, y Transferencia no radiativa, en cuyo caso la transferencia de energía A y E puede

visualizarse por un proceso de interacción multipolar entre dos centros A y E, o bien por una interacción de intercambio entre ellos. En algunos casos la transferencia no radiativa puede presentarse varias veces antes de transferirse al centro emisor E.

La condición para la transferencia radiativa y no radiativa de energía es el traslape de los espectros de emisión del centro absorbedor y emisor, así que cuanto mayor sea el traslape mayor será la probabilidad de que ocurra la transferencia y su eficiencia también. Aunque esto no es un factor determinante, la distancia de separación entre los centros es importante. Fig. 12.

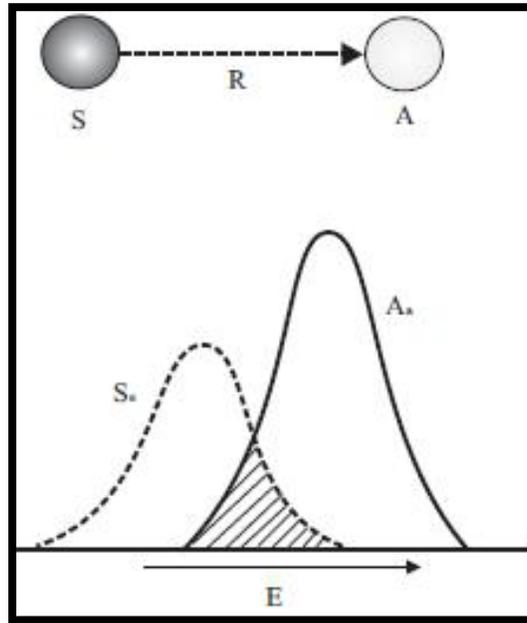


Fig. 12. Proceso de transferencia energética.

2.2. LA TERMOLUMINISCENCIA Y LOS CENTROS DE COLOR¹⁹, 20,46,47

El proceso termoluminiscente de un sólido cristalino se puede observar en la figura siguiente.

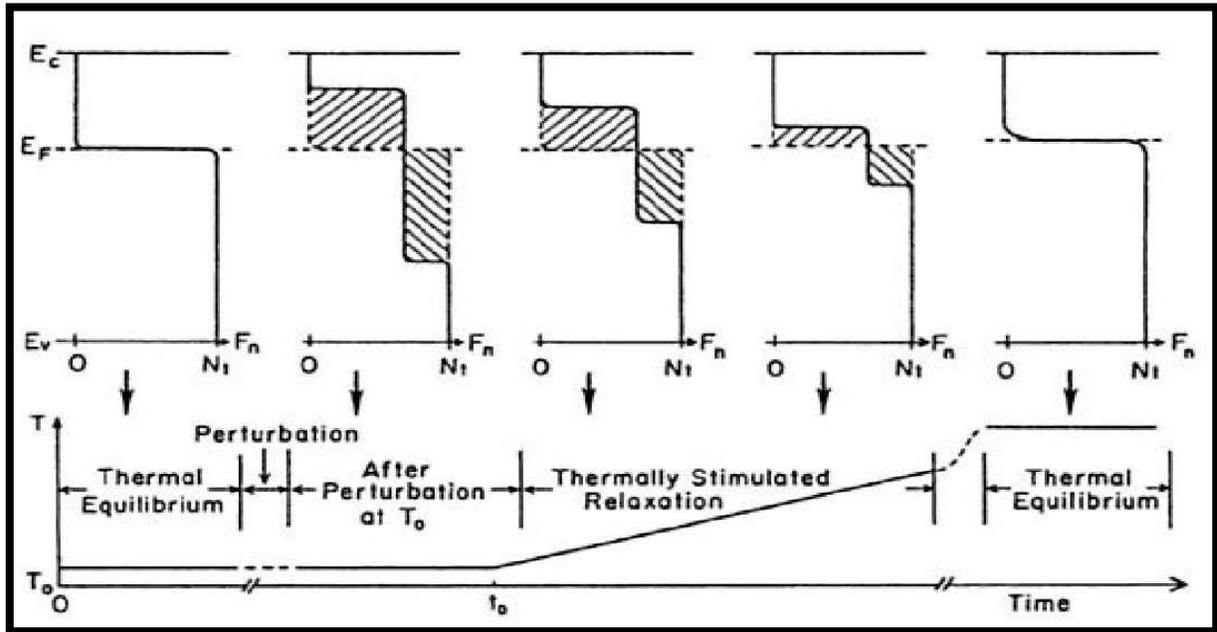


Fig. 13. Proceso TL.

En él se distinguen al menos cinco etapas bien definidas. Se analizará cada etapa desde un punto de vista cualitativo, asumiendo que trabajamos con un cristal iónico.

1. Equilibrio térmico; en esta etapa el material de estudio se caracteriza por una estructura cristalina no perturbada por factores externos. Por lo que si el sólido cristalino durante su crecimiento no fue dopado, muy probablemente posea una periodicidad perfecta y por consiguiente su estructura cristalina regular caracterizada por una celda unitaria.

Esta estructura cristalina es importante de estudiar, pues en ella se encuentra la información básica acerca de la distribución y cantidad de átomos que conforman la celda unitaria del sólido cristalino, además del tipo de enlace entre los átomos (que son exclusivamente Coulombianos). Aunque los cristales se clasifican en general por el tipo de fuerza que los mantiene unidos en: Iónica, covalentes, moleculares y metálicos.

Nuevamente en este caso se ocupará del análisis únicamente de los cristales iónicos, los cuales están formados por iones positivos y negativos unidos por fuerzas Coulombianas.

En un cristal iónico, al introducir una alteración en su estructura o red cristalina tiene entonces una imperfección. Las imperfecciones son puntuales, tal como impurezas químicas, sitios vacantes en la red y átomos extra que están ubicados fuera de las posiciones regulares de la red. Tales imperfecciones son responsables de muchas propiedades de los cristales como pueden ser: Color de los cristales, luminiscencia de los cristales, Propiedades mecánicas y plásticas y aceleración de la difusión de átomos en los cristales.

Al dopar el cristal base con alguna impureza con cierta valencia positiva [tal como las tierras raras, (TR)] automáticamente se generan vacancias de ion positivo para compensar la carga extra.

Aunque en general debe tener una neutralidad en la carga del cristal, por lo que no se puede tener un conjunto de defectos consistente únicamente de vacancias de ion positivo en cristal iónico, sin crear un desbalance de carga positiva y prohibida por la enorme energía Coulombiana. Tal exceso de carga debe ser balanceada por iones positivos intersticiales ó vacancias de ion negativo, ó bien una combinación de ambas.

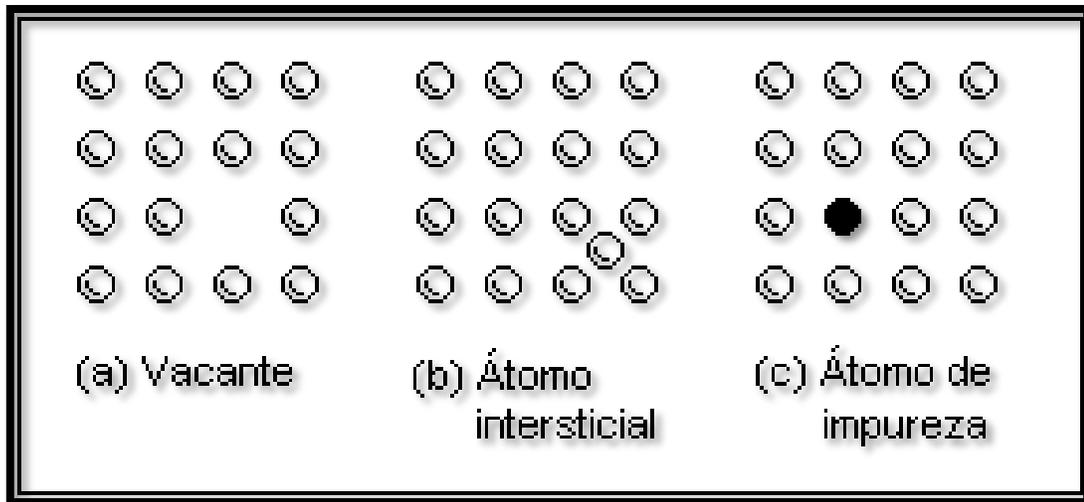


Fig. 14. Tipos de defectos intrínsecos

Cuando se crean las vacancias de ion positivo los átomos pueden ser transferidos desde un sitio interior de la red hasta un sitio en la superficie del cristal, entonces se crean los llamados defectos de Schottky. Así pues durante esta etapa el cristal se encuentra en equilibrio eléctrico.

- Una vez que el material es sometido a una perturbación externa, el cristal es irradiado con radiación ionizante (conocida como radiación primaria) la cual es capaz de liberar electrones (radiación secundaria) desde las orbitas mas externas, específicamente de la llamada banda de valencia. La interacción de la radiación ionizante con el cristal, puede ser darse de las siguientes formas: Efecto Fotoeléctrico, Efecto Compton y Creación de pares.

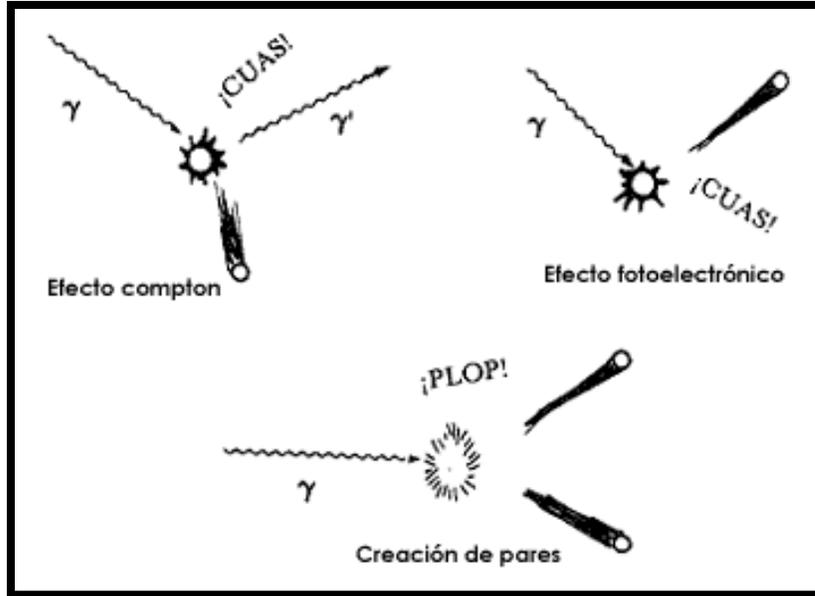


Fig.15. Procesos más importantes de la interacción de la radiación con la materia.

En muchos caso dependiendo de la energía del fotón él puede ser absorbido completamente, trasmitiendo su energía cinética a la red, apareciendo como productos secundarios fotones dispersos , electrones, positrones y fotoelectrones, como productos secundarios; tales productos secundarios son capaces de seguir interaccionando con los átomos de la red.

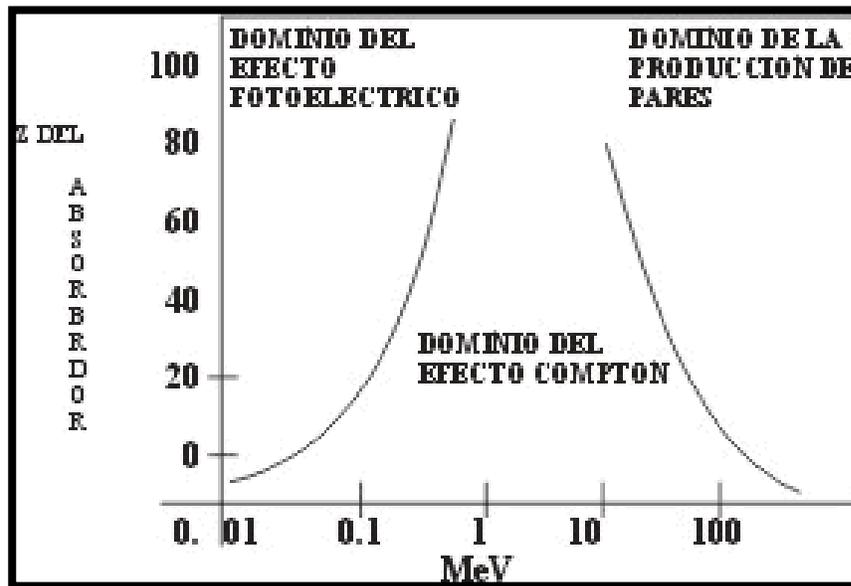


Fig. 16. Dominio energético de procesos más importantes de la interacción de la radiación con la materia.

En el caso de los electrones, estos interactúan más intensamente con la materia que los fotones, debido a su masa y carga eléctrica. Estas interacciones se dicen interacciones Coulombianas ó colisiones.

Las colisiones pueden ser de dos tipos, dependiendo de cómo se distribuye la energía cinética:

- Colisiones elásticas, donde el electrón incidente sufre una desviación de su trayectoria, a cambio de una pequeña cesión de energía.
 - Colisiones inelásticas, en este tipo de interacción el electrón primario cede parte su energía para liberar un electrón secundario de la corteza atómica, ionizando el átomo blanco y la restante energía cinética cedida total ó parcialmente al electrón secundario, el cual puede continuar ionizando, o excitando otros átomos.
3. En la etapa de post-irradiación, los átomos excitados, debido a que están oscilando en una frecuencia, ν , diferente de la frecuencia natural de oscilación de la red, probablemente debido a esta diferencia el átomo se difunde en la red tratando de armonizarse con su medio circundante, encontrándolo en los sitio intersticiales entre los átomos vecinos, creándose así los llamados defectos de Frenkel y una vacancia de ion positivo y/o negativo.

Por otro lado los productos secundarios pueden producir colisiones radiactivas, donde el electrón no interacciona directamente con el átomo, por lo que se acerca lo suficiente como para perder parte de su energía cinética por frenado emitiendo radiación de frenado, llamada rayos X (efecto Compton).

Tales productos secundarios a su vez pueden ser mecanismos para producir más fotones y/o electrones, o bien producir pares electron-positron (creación de par electron-positron) que son capaces de ionizar o excitar átomos. En algún caso estos últimos productos secundarios de la interacción de la radiación con la materia pueden aniquilarse y producir un fotón con energía aproximada de 1 MeV, que por consiguiente puede continuar interactuando con la materia.

Los átomos ionizados crean huecos de electrón, la carga de tales huecos se considera positiva, posiblemente dentro de zonas locales inafectadas por la radiación, es decir, cuando menos a los vecinos cercanos de primer y segundo orden mantienen la regularidad de la red, por lo que cuando un par de vecinos cercanos X de primer orden cuya electronegatividad es mayor que la de los restantes vecinos cercanos estos atrapan electrostáticamente al hueco, formando un centro V_k o \bar{X}_2 .

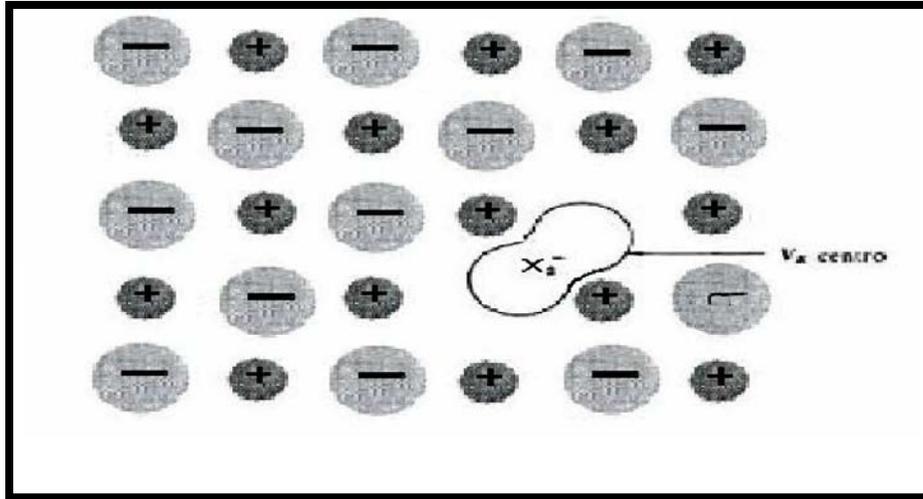


Fig. 17. Centro V_k .

Como durante esta etapa en el medio están apareciendo aun productos post-secundarios consecuencia de la irradiación, podemos encontrar electrones libres cuya energía es insuficiente para seguir ionizando o excitar átomos en su camino, por lo que son susceptibles de ser atrapados por los centros V_k , formando un exciton.

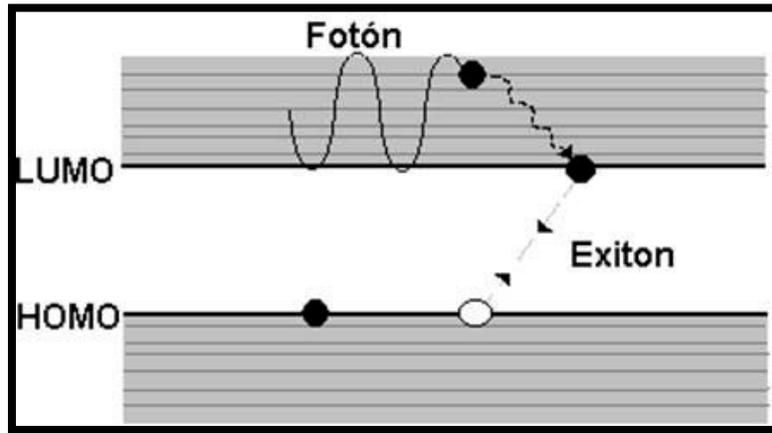


Fig.18. Ejemplo de Exciton.

El exciton se puede considerar un átomo hidrogenoide, pero con una energía de ligadura menor y un tamaño mayor a la de los sistemas hidrogenoides conocidos. Se conocen dos tipos de excitones: El exciton de Mott-Wannier y el de Frenkel, el primero cuya permitividad dieléctrica es grande, así que la interacción entre los huecos y los electrones tiende a reducirse, por lo que el radio de interacción es más grande que el parámetro de red del material; en el segundo la permitividad dieléctrica es pequeña, así que la interacción Coulombiana es más fuerte y por tanto el exciton es de menor tamaño que la celda unitaria y quedan emplazados dentro de ella.

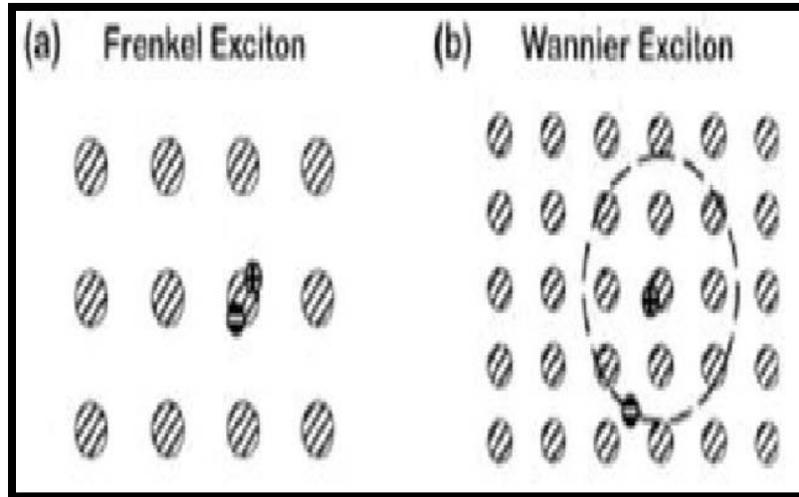


Fig. 19. Tipos de excitones en una red cristalina iónica.

Esta cuasi-partícula es importante en el transporte de energía ya que puede ser considerada como un átomo en estado excitado o ion en estado excitado, que se difunde a través de la red cristalina, intercambiándose por rotación con los vecinos más cercanos por lo que su carga neta durante la rotación es cero. Transportando entonces pura energía en esa operación. Así esta energía puede ser absorbida en otra de la red, cuando el exciton la libera ya sea por interacción con fonones, o bien cuando el electrón se recombina con el hueco y se libera en forma de un fotón. Los excitones son el principal mecanismo de emisión y absorción de luz a bajas temperaturas.

En otros casos los electrones libres post-secundarios cuya energía cinética es pequeña, ya sea por creación o interacción pueden ser atrapados también en la red cristalina, estos puede anidarse en lugares intersticiales, atrayendo electrostáticamente a los iones positivos más cercanos y repeliendo a los iones negativos también más cercanos, formando una nueva cuasi partícula llamada Polaron, que es muy común en cristales iónicos.

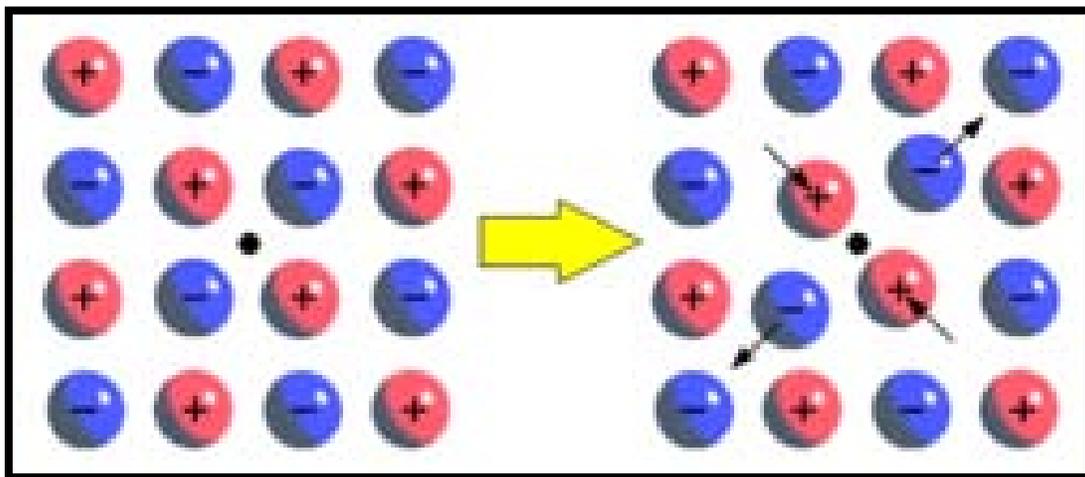


Fig. 20. Ejemplo de un Polaron.

Los polarones son de dos tipos: “Grandes” y “Pequeños”.

En los polarones grandes el electrón interactúa poco con la red, de forma que la masa efectiva del Polaron no es muy grande y puede fácilmente desplazarse por la red, así que la trampa se dice superficial.

En los pequeños la interacción electrostática es fuerte por lo que pasa la mayor parte del tiempo ligado a un solo ion de la red ya que no tiene energía para atravesar la barrera de potencial que separa los iones contiguos, en este caso la trampa se dice profunda. En este último caso el desplazamiento de una posición de la red a otra se puede dar por activación térmica a temperatura elevada o bien por tunelaje cuando la temperatura es baja.

Continuando con la etapa post-irradiación, como se menciona antes cuando el material es dopado con una impureza con cierta valencia positiva se crean vacancias de ion positivo, vacancias de ion negativo, iones positivos en sitios intersticiales en diferentes densidades por unidad de volumen, para compensar esa carga extra, y preservar la neutralidad de la carga.

Como en esta etapa se encuentran electrones libres, huecos, iones, vacancias e impurezas vagando por la red. Cuando un electrón es atrapado en una vacancia ion negativo, ya que se considera que su carga es positiva respecto a la carga de la red (conocido como centros F^+), entonces se forma centros F. Otro tipo de centros pueden aparecer cuando una vacancia de este tipo atrapa dos electrones, llamada centro F^- , o bien cuando se agregan centros F en sitios vecinos en el plano se pueden crear los centros F_2 (conocido como centro M), F_3 (conocido como centro R) y F_4 , centros F ligados entre sí.

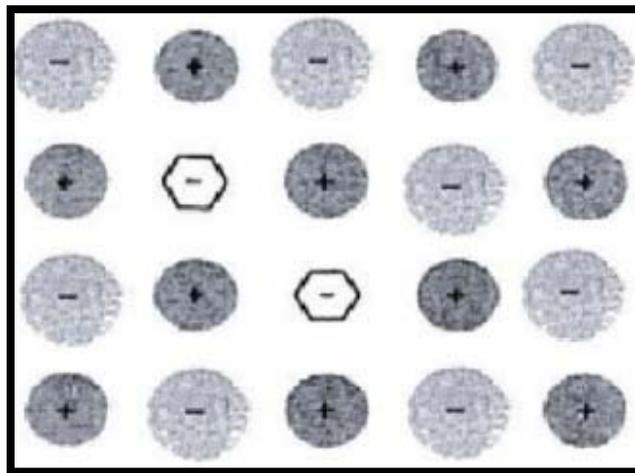


Fig.21.Ejemplo de centro F_2 .

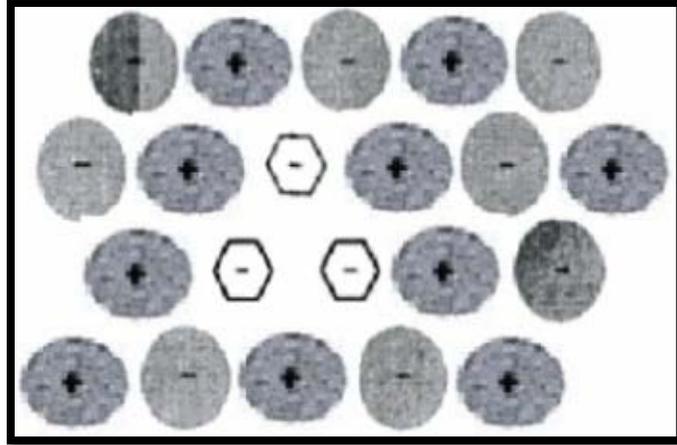


Fig. 22. Ejemplo de centro F_3 .

Cuando en un centro F uno de los seis vecinos es un ion diferente de los encontrados en la red iónica, se crea un centro F_A ; si además de tener un ion diferente se tiene que otro de los primeros vecinos cercanos es una vacancia se crea un centro F_z .

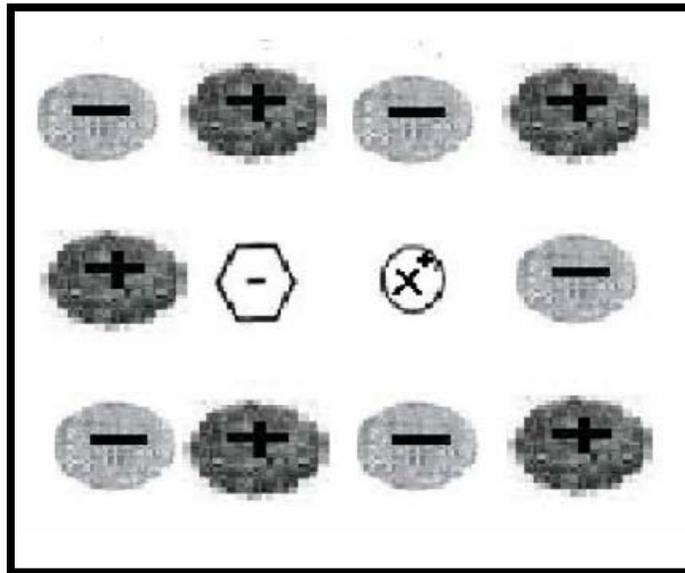


Fig. 23. Ejemplo de centro F_z .

Todos estos centros están asociados a una banda llamada banda F, cuyo ancho, y posición depende de la temperatura. Esta banda sigue la relación de Mollwo-Ivey para la posición del máximo de la banda con la constante de red:

$$\lambda_{Max}^o (\text{Å}) = 600d^2.$$

Todas estas trampas se ubican en el diagrama configuracional, sobre la energía de Fermi dentro de la banda prohibida, cerca de la banda de conducción.

Otro tipo de centros se crean, similares a los centros F en ellos una vacancia de ion positivo atrapa a un hueco, conocidos como centros V. Este tipo de centros se ubican en el diagrama configuracional debajo del nivel de Fermi dentro de la banda prohibida y muy cerca de la banda de valencia.

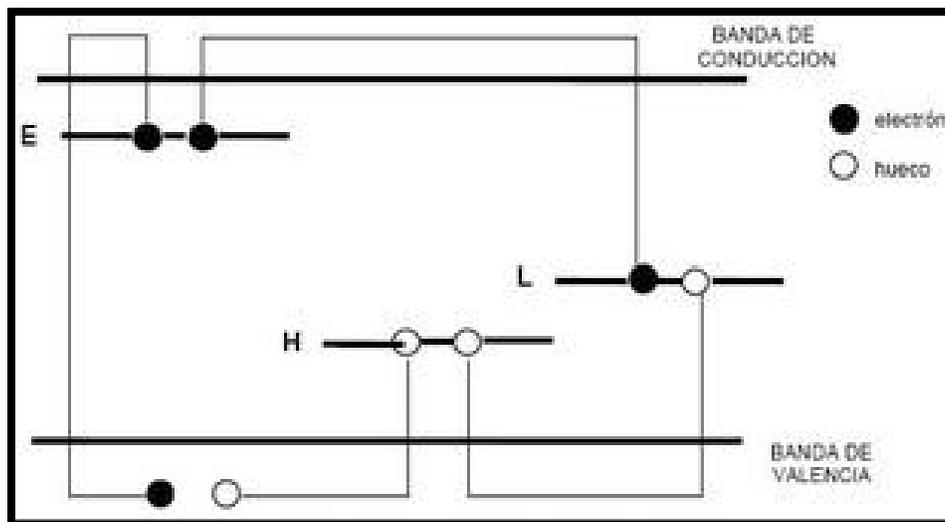


Fig. 24. Esquema simplificado de bandas de energías del proceso TL en una estructura cristalina.

Todos los centros de color creados y que se ubican sobre el nivel de Fermi son importantes ya que cada uno de ellos corresponden a las trampas termoluminiscentes donde se atrapan los electrones liberados durante la irradiación, y de donde se emitirá la luz que forma la curva de brillo termoluminiscente.

4. Así pues cuanto más fuerte sea la estructura interatómica más estable será el cambio. Cuando al cristal se le aplica calor durante la etapa de estimulación termal, siguiendo una rampa de calentamiento lineal, entonces como en la mayoría de los sólidos el principal medio de asimilación de la energía térmica es por el incremento de energía vibracional de la red.

Aunque los átomos en el cristal están continuamente vibrando, y estas vibraciones son acopladas entre átomos adyacentes en función de los enlaces atómicos, estas vibraciones solo afectan y se acoplan a los primeros vecinos.

Cuando se incrementa la energía vibracional por algún medio externo, este incremento se refleja sobre los electrones de la red ya que sienten instantáneamente las vibraciones de la red, debido a la atracción y/o repulsión de las cargas positivas como negativas que se acercan y alejan de los vecinos cercanos durante la vibración alrededor de su punto de equilibrio, cambiando instantáneamente su energía electrónica favoreciendo los estados de mayor energía vibracional, donde su energía depende básicamente de la energía potencial

total del sistema. Por lo que este cambio se puede “medir” mayormente en los centros de color por ser los responsables de la luminiscencia termalmente estimulada en muchos sólidos cristalinos, debido a su creación muchas veces electrostática esta puede llegar a debilitarse por el movimiento oscilatorio intenso, como en el caso de los centros V , V_k , polarones y los excitones ya que los electrones aquí involucrados al ser liberados de su trampa electrostática, estos pueden recombinarse directamente en muchos caso y emitir luz. En el caso de los centros F al favorecerse los estados de mayor energía vibracional entonces los electrones atrapados podrían utilizar esa energía y poder escapar del pozo de potencial creado por el centro F , esta corresponde a la energía de activación del centro de color, que resultado modificado por ese cambio en la energía potencial del sistema, y pasar a la banda de conducción y posteriormente recombinarse o re-atraparse.

La estabilidad de los centros de color específicamente, así como su ancho de banda y “posición” depende de la temperatura, es por esta razón que al ir incrementando la temperatura los electrones de las trampas menos estables son destrampados liberando el exceso de energía en forma de luz, esta luz contribuye a la parte a bajas temperaturas de la curva de brillo termoluminiscente en donde la intensidad de la luz en la curva es casi cero, lo que indica que son pocas las trampas de donde se libero esa luz, por tanto los centros de color y/o excitones aquí involucrados son los menos estables a esa temperatura y además los que menos se crean.

Al seguir incrementando la temperatura la intensidad en la curva de brillo también se incrementa por lo que la cantidad de trampas involucradas se incrementa, indicando que los centros de color son cada vez más estables y por tanto de mayor probabilidad de crearse durante la irradiación que los de baja temperatura, hasta que la curva de brillo se satura llegando a un máximo de intensidad a la temperatura marcada como T_{max} , marcando la mayor cantidad de trampas y de mayor probabilidad de crearse.

Posterior a esta temperatura, aunque se continua incrementando la temperatura del medio la intensidad de la luz disminuye por lo que la cantidad de trampas disminuye, aun cuando estas sean más estables, así que la probabilidad de su creación o activación es menor hasta hacerse prácticamente cero, para temperaturas mayores a T_{max} . El proceso antes descrito puede repetirse en una sola curva de brillo más de una vez, por lo que esta curva puede presentar dos o más picos que resaltan en ella, presentando en cada pico una temperatura de máxima emisión de intensidad de luz coincidente con las energías de activación de los centros de color más probablemente creados y activados para cada pico.

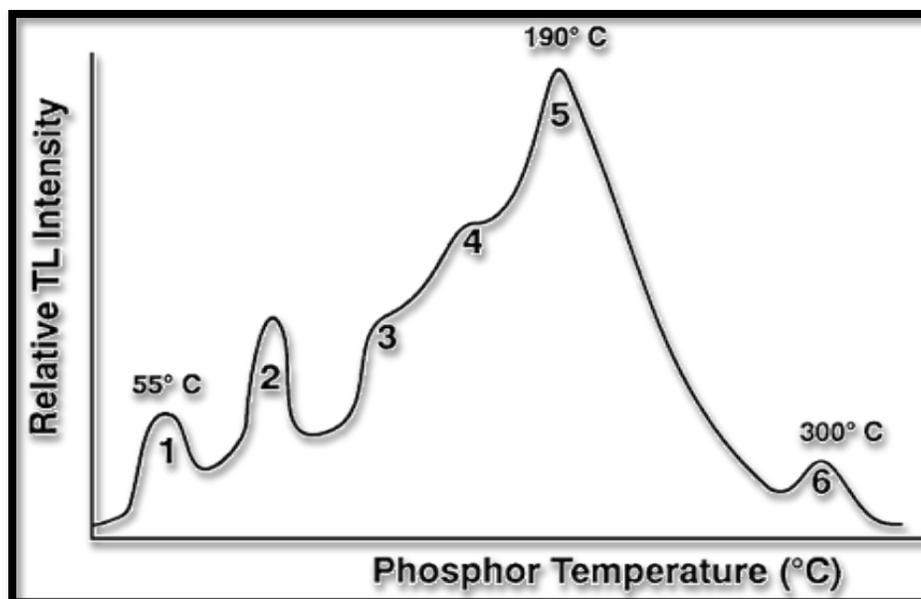


Fig. 25. Ejemplo de curva de brillo termoluminiscente de un cristal iónico.

5. Una vez que se finalizó el aumento de la temperatura del material por una velocidad de calentamiento β durante un tiempo t , el material está a una temperatura $T_{\text{final}} > T_{\text{inicial}}$ de calentamiento y entonces todos los electrones atrapados han sido liberados por lo que el material regresa a su estado inicial, pero a una temperatura más alta.

2.3. CENTROS ÓPTICAMENTE ACTIVOS^{19, 20}.

Las propiedades ópticas y aplicaciones de materiales inorgánicos están en relación directa con los llamados centros ópticamente activos.

Un tipo de centro de color extrínseco creado por introducir una impureza es un centro ópticamente activo, los cuales se forman de iones dopantes introducidos en la red cristalina durante su proceso de crecimiento, por varios métodos.

Como se menciona antes estos centros introducen niveles de energía en la banda prohibida característica del material, de tal forma que estos permiten la aparición de transiciones ópticas en frecuencias menores que la absorción fundamental, correspondiente al tamaño de la banda prohibida. Considere al centro ópticamente activo como una pseudo-molécula AB_x conformada por un ion dopante A (ion central) localizado en un sitio de la red, rodeado por un arreglo regular de iones B de la red (iones ligantes), separados por una distancia “a” del ion A.

Asumiendo la situación ideal de una red rígida (no vibrante), de tal forma que la distancia “a” permanece fija y esta corresponde a la posición promedio para el caso vibracional. Los niveles de energía de A son modificados (corriéndose y desdoblándose) por la influencia de los iones ligantes B, considerando que ellos producen en A un campo eléctrico estático, llamado Campo Cristalino.

Tomando en cuenta las bandas de absorción y emisión ópticas del centro AB_x para determinar los niveles de energía E_i se resuelve la ecuación de Schrödinger:

$$H\psi_i = E\psi_i$$

Donde el hamiltoniano incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia en el centro AB_x y ψ_i son las eigen-funciones del centro. Dependiendo del tipo particular de centro las dos principales metodologías usadas para resolver esta ecuación son la Teoría de Campo Cristalino y la Teoría de Orbitales Moleculares.

En este trabajo sólo se revisará la teoría básica del campo cristalino.

En la teoría de campo cristalino se asume que los electrones de valencia están localizados en el ion A y que la carga de los iones B no penetra en la región ocupada por esos electrones de valencia. Así que el hamiltoniano del sistema se puede escribir como:

$$H = H_{FI} + H_{CF}$$

Donde H_{FI} es el hamiltoniano de ion libre, donde se considera la situación ideal en la cual los iones A están aislados, mientras H_{CF} es el hamiltoniano de campo cristalino, el cual considera la interacción de los electrones de valencia de A con el campo electrostático cristalino creado por los iones B,

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$

$eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ es la energía potencial creada por los iones B en las posiciones $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ del i -ésimo electrón de valencia de A, y la sumatoria se extiende sobre los N electrones de valencia.

Aplicando la teoría de perturbación mecánico cuántica, el hamiltoniano de ion libre se puede escribir como

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO}$$

Donde H_0 es el hamiltoniano de campo central, el cual refleja el campo eléctrico actuando sobre los electrones de valencia debida al núcleo y los electrones de la estructura interna y externa, H_{ee} representa cualquier perturbación debida a la interacción Coulombiana entre electrones de valencia, y H_{SO} representa la interacción espín orbita agregada sobre esos electrones.

Dependiendo de la magnitud del campo cristalino el término H_{CF} en comparación con los términos de ion libre, varias aproximaciones pueden considerarse para resolver el hamiltoniano para el centro AB_x por el método de perturbaciones:

- Campo Cristalino débil, $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$.

En este caso, los niveles de energía del ion libre A están ligeramente perturbados (corridos y desdoblados) por el campo cristalino. Las funciones de onda de ion libre son usadas como funciones base para aplicar teoría de perturbaciones, H_{CF} será el hamiltoniano perturbado sobre los $^{2s+1}L_J$ estados. Esta aproximación es generalmente aplicada para describir los niveles de energía de iones de tierras raras trivalentes (TR^{+3}), dado que para esos iones los electrones de valencia 4f están apantallados por los electrones externos $5s^2 5p^6$. Esos electrones protegen parcialmente del campo cristalino creado por los iones B.

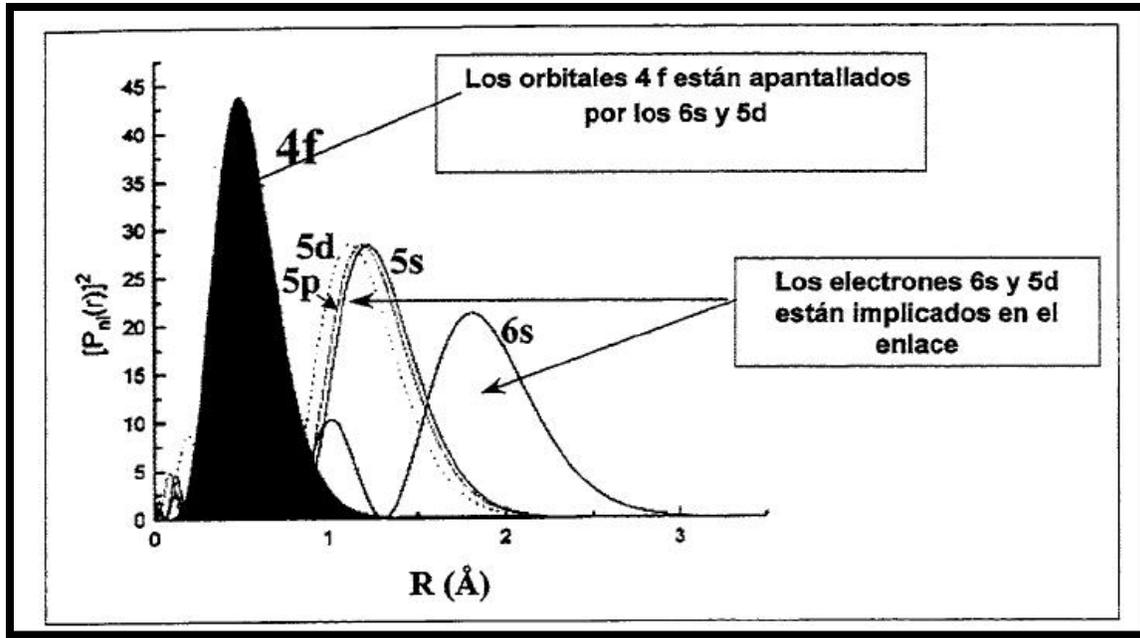


Fig.26. Orbitales externos en las tierras raras.

- Campo Cristalino intermedio, $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$.
Aquí el campo cristalino es considerado una perturbación en el término ^{2S+1}L . Esta aproximación es aplicada para centros iónicos de metales de transición en algunos cristales.
- Campo Cristalino Fuerte, $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$.
En esta aproximación, el campo cristalino domina sobre las interacciones espín-orbita y electrón-electrón. Esto se aplica a iones de metales de transición en un medio ambiente cristalino.

El espectro óptico de un centro ópticamente activo resulta de transiciones entre su nivel base y los diferentes niveles de energía excitados. La probabilidad P_{ij} de inducir una transición óptica desde un estado inicial i a un estado final j es proporcional a

$$\left| \langle \psi_f | H | \psi_i \rangle \right|^2$$

Donde H es la interacción entre la radiación incidente y el sistema (i.e. los electrones de valencia del centro). En general

$$H = H^0 \text{sen } \omega t$$

Svelto, 1986¹³ aplico la teoría de perturbación dependiente del tiempo y determino que la probabilidad P_{if} es dada por

$$P_{if} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |H_{if}^0| \delta(\Delta\omega)$$

Donde $H_{if}^0 = \langle \psi_f | H^0 | \psi_i \rangle$ y $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$ indican que la transición solo puede realizarse para radiación monocromática de frecuencia apropiada $\omega = \omega_0$.

Si la transición es de naturaleza dipolar eléctrica, el hamiltoniano de la interacción se escribe como $H = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$, donde \mathbf{p} es el momento dipolar eléctrico y \mathbf{E} es el campo eléctrico de la radiación.

Donde $\mathbf{p} = \sum_i e \mathbf{r}_i$, donde \mathbf{r}_i es la posición del i-esimo electrón de valencia (medido desde el núcleo del centro) y la suma es sobre todos los electrones de valencia. Generalmente únicamente un electrón se considera que cambia de estado en la transición óptica, tal que $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}$ y $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$.

En el caso, que el campo eléctrico no varíe dentro el volumen atómico y $\mathbf{E} \cong \mathbf{E}(0, t) = \mathbf{E}_0 \sin \omega t$, así que

$$|H_{if}^0|^2 = |\mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu}_{if}|^2 = E_0^2 |\boldsymbol{\mu}_{if}|^2 \cos^2 \theta$$

Donde \mathbf{E}_0 es el valor en el núcleo y

$$\boldsymbol{\mu}_{if} = \langle \psi_f | e \mathbf{r} | \psi_i \rangle = e \int \psi_f^* \mathbf{r} \psi_i dV$$

Es el elemento de matriz del momento dipolar.

Al tomar el promedio sobre todas posibles orientaciones, entonces el $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ y por tanto la probabilidad de absorción de los dos niveles del centro se puede escribir

$$P_{if} = \frac{\pi}{3n\epsilon_0 c_0 \hbar^2} I |\boldsymbol{\mu}_{if}|^2 \delta(\Delta\omega)$$

Donde $I = \frac{1}{2} n c_0 \epsilon_0 E_0^2$ es la intensidad de la radiación incidente. Y $|\boldsymbol{\mu}_{if}| = |\boldsymbol{\mu}_{fi}| = |\boldsymbol{\mu}|$, entonces la probabilidad de absorción entre dos diferentes niveles i y f es igual a la probabilidad de emisión entre f e i:

$$P_{if} = P_{fi} = P.$$

Las transiciones inducidas por interacciones del momento dipolar eléctrico con el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Por tanto, transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando $\mu \neq 0$.

Así cuando el operador \mathbf{r} tiene paridad impar (i.e. $\mathbf{r} = -(-\mathbf{r})$), entonces el elemento de matriz μ es cero cuando ψ_i y ψ_f tienen la misma paridad. Por tanto las transiciones dipolares eléctricas son permitidas cuando el estado inicial y final tiene paridad opuesta, pero son

prohibidas cuando los estados tienen igual paridad. Donde la paridad de un estado u orbital esta dado por la regla de selección Laporte por el numero $(-1)^l$, donde l es el numero cuántico del momento angular.

Aunque una transición es prohibida dipolarmente hablando, aun se puede observar bandas de absorción o emisión inducidas por transiciones dipolares magnéticas.

En este caso, el proceso de transición es debido a la interacción del centro de color con el campo magnético de la radiación incidente. El hamiltoniano de la interacción se escribe entonces como

$$H = \mathbf{u}_m \cdot \mathbf{B}$$

Donde \mathbf{u}_m es el momento dipolar magnético y \mathbf{B} es el campo magnético de la radiación. Donde el momento dipolar magnético es una función de paridad par (esto puede verse aproximadamente al considerarse el punto de vista clásico, donde el electrón describe orbitas circulares alrededor del núcleo y $|\mathbf{u}_m| \propto r^2$ y $\mathbf{u}_m(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_m(-\mathbf{r})$) y las transiciones dipolares magnéticas son permitidas entre estados de igual paridad, mientras ellas son prohibidas entre estados de paridad diferente. Esto es rigurosamente cierto para centros específicos (i.e. iones en un ambiente cristalino específico) donde l es aun un “buen numero cuántico”, es decir donde l se conserva y en este caso la configuración electrónica puede ser representada aun por los números cuánticos orbitales s, p, d, f, ... para iones libres (como podría ser el caso de las tierras raras).

Aunque existen otras interacciones, tales como la interacción electrón – electrón cuyas reglas de selección para términos ^{2S+1}L (con S el espín total y L el momento angular total como buenos números cuánticos), las transiciones permitidas cumplen $\Delta S=0$ y $\Delta L \neq 0$, y la interacción espín - orbita para estados $^{2S+1}L_J$ (donde $J = L+S$ es un buen numero cuántico), la regla de selección es $\Delta J = \pm 1, 0$, pero $J=0 \rightarrow J=0$ es prohibida.

En algunas ocasiones el sistema después de ser excitado puede regresar espontáneamente al estado base emitiendo un fotón con energía correspondiente a la energía de separación entre los dos niveles de energía. La probabilidad por segundo para este espontaneo decaimiento, o la tasa radiativa se define por

$$A = \frac{n\omega_0}{3\pi\hbar\epsilon_0c_0^3} |\mu|^2$$

Donde ω_0 corresponde a la frecuencia de transición del sistema.

Las probabilidades de absorción y emisión fueron derivadas para un centro en un medio diluido. En medio denso tal como un cristal, una corrección debe ser introducida tomando en cuenta el campo eléctrico real local \mathbf{E}_{loc} actuando sobre los electrones de valencia del centro absorbente debido a la onda electromagnética incidente. Este campo eléctrico puede ser diferente del campo eléctrico promedio en el medio \mathbf{E}_0 , tal que debe ser remplazado el factor $|\mu|^2$ por $(\mathbf{E}_{loc}/\mathbf{E}_0)^2 |\mu|^2$ en la probabilidad de absorción y/o emisión. Así la probabilidad de emisión espontanea se escribe como

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega_0^3}{3\hbar c_0^3} \left(\frac{E_{loc}}{E_0} \right)^2 |\mu|^2$$

Un segundo efecto debe ser considerado para centros en cristales es que las eigen-funciones ψ_i y ψ_f del estado base y del estado excitado deben ser evaluadas para ion en el cristal y no considerarla como las de un ion libre. Así que las reglas de Laporte pueden ser fuertemente afectadas, ya que l ya no es un buen número cuántico. Afortunadamente las reglas de selección pueden ser establecidas por consideraciones de teorías de grupo. Sin embargo, en general se puede decir que la regla de Laporte es aun satisfecha en entornos locales al cumplirse la inversión de la simetría, ya que al cumplirse esas simetrías las eigen-funciones aun preservan la característica de paridad de eigen-funciones de ion libre. Sin embargo en centros que no cumplen la operación de inversión de la simetría de algunos términos del hamiltoniano de campo cristalino, producen mezclado de estados de diferentes configuraciones electrónicas; las eigen-funciones no tiene una paridad definida y la regla de selección de Laporte deja de ser válida.

Hasta el momento se ha considerado que los centros ópticos se encuentran incrustados en una red estática, es decir que los iones A y B están fijos en la posición de equilibrio. Sin embargo en un cristal real, el centro es parte de una red vibrando y tal entorno de A se considera que esta vibrando también y no se encuentra estático. Por otra parte, el ion A puede participar en los posibles modos colectivos de vibración de la red. Así para entender los efectos dinámicos sobre el espectro óptico se debe considerar que el ion A esta acoplado a la red vibrante. Esto significa que los iones vecinos B pueden vibrar alrededor de una posición promedio y esto afecta los estados electrónicos del ion A. Además, el entorno puede ser afectado por cambios en el estado electrónico del ion A, ya que cuando el ion A cambia su estado electrónico, los iones ligantes B pueden adoptar nuevas posiciones promedio y la naturaleza de sus vibraciones alrededor de esas nuevas posiciones puede no ser las mismas como para el estado electrónico inicial.

Tomando en consideración el acoplamiento ion – red, el hamiltoniano debe ser modificado y reescrito como

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_L$$

Donde H_L es el hamiltoniano de la red (descrita por las energías cinéticas y potencial de la red) y $H_{CF} \equiv H_{CF}(\mathbf{r}_l, \mathbf{R}_l)$ es el hamiltoniano del campo cristalino, el cual depende de \mathbf{r}_l (las coordenadas de los electrones valencia del ion A) y \mathbf{R}_l (las coordenadas de los iones B). Consecuentemente, en diferencia con el caso estático, el término de campo cristalino empareja el movimiento electrónico e iónico.

Así que la solución de la ecuación de Schrödinger, $H\psi = E\psi$, es mucho más complicado y algunas aproximaciones deben ser consideradas:

Acoplamiento Débil entre el ion A y la red, el campo cristalino es muy débil ($H_{CF} \approx 0$) y entonces el movimiento electrónico y el movimiento iónico son prácticamente

independientes entre sí. En consecuencia la banda de absorción o emisión presenta además de una parte de transición puramente electrónica conocida, presenta una parte débil de bandas acompañantes, no siempre observables, debidas a la participación del ion A en el movimiento vibracional de la red.

Acoplamiento fuerte, en este la forma de la banda es fuertemente afectada, ya que una banda que corresponde a una simple transición en la red estática, aparecerá fuertemente ensanchada como resultado del acoplamiento fonónico.

En este modelo se invoca la aproximación de Born–Oppenheimer, para considerar que el movimiento nuclear y electrónico puede resolverse independientemente y así la energía electrónica puede escribirse como una función de la distancia:

$$\psi = f(r_i, R_l) \bullet \chi(R_l)$$

Donde $f(r_i, R_l)$ son las funciones electrónicas para el caso estático (en las coordenadas \mathbf{R}_l) y $\chi(\mathbf{R}_l)$ son las funciones de onda vibracionales relacionadas al movimiento de los iones.

Considerando simplifícadamente que el movimiento vibracional sigue un modo pulsátil, en el cual los iones ligantes B pulsán radialmente “entrando y saliendo” alrededor del ion central A, por lo que se sustituye las coordenadas \mathbf{R}_l únicamente por una coordenada nuclear llamada coordenada configuracional Q , la cual corresponde a la distancia A – B. Así que

$$\psi = f(r_i, Q) \bullet \chi(Q)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger del centro fue resuelta por Henderson e Imbusch, en 1989, llegando a curvas de energía potencial para el estado base y estado excitado representadas por el diagrama de coordenada configuracional, figura 12.

En esta aproximación, los iones B pulsán en oscilaciones armónicas alrededor de la posición de equilibrio, por lo que las energías potenciales inter-iónicas, $E_i(Q)$ y $E_f(Q)$, del estado base y excitado son dadas por

$$E_i(Q) = E_i + \frac{1}{2} M \Omega_i^2 (Q - Q_0)^2$$

$$E_f(Q) = E_f + \frac{1}{2} M \Omega_f^2 (Q - Q'_0)^2$$

Donde M es la masa efectiva oscilando y Ω_i y Ω_f son las frecuencias características vibracionales para el estado base y excitado, respectivamente. Para cada oscilador armónico en la frecuencia Ω , las energías fonónica permitidas están dadas por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega$$

Donde $n = 0, 1, 2, \dots$ y cada estado vibracional es descrito por una función de oscilador armónico $\chi_n(Q)$, y la probabilidad de encontrar un electrón en Q en el n -ésimo estado vibracional dado por $|\chi_n(Q)|^2$.

Así asumiendo que el sistema solo tiene dos estados electrónicos (inicial, i y f final) descritos por osciladores armónicos de igual frecuencia Ω y posiciones de equilibrio Q y Q_0' y además se encuentra en el cero absoluto de temperatura, de tal forma que solamente el estado base fonónico $n = 0$ está poblado en el estado base, así que todas las transiciones donde se absorbe energía el electrón parte del nivel fonónico $n = 0$ del estado base a un nivel fonónico m del estado excitado. Entonces la probabilidad de absorción desde el estado n al estado m varía como:

$$P_{if}(n = 0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q) | H_{\text{int}} | i(Q) \rangle \right|^2 \times \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2.$$

Considerando que las funciones electrónicas i y f no varían significativamente comparadas a sus valores Q_0 , entonces

$$P_{if}(n = 0 \rightarrow m) \propto \left| \langle f(Q)_0 | H_{\text{int}} | i(Q)_0 \rangle \right|^2 \times \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2$$

Donde el término $\langle f(Q)_0 | H_{\text{int}} | i(Q)_0 \rangle$ corresponde al elemento de matriz del caso estático o red rígida, y al $|\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2$ da la probabilidad de absorción relativa debida traslape entre las funciones vibracionales $\chi_0(Q)$ y $\chi_m(Q)$.

Por lo que para calcular la probabilidad de absorción total P_{if} a 0K se debe sumar sobre todas las probabilidades desde el estado base, $n = 0$, a todos los estados excitados m , y también considera que las funciones $\chi_m(Q)$ forman un conjunto orto-normal, así que

$\sum_m |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle| = 1$ entonces:

$$P_{if} \propto \sum_m \left| \langle f(Q)_0 | H_{\text{int}} | i(Q)_0 \rangle \right|^2 \times \left| \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle \right|^2 = \left| \langle f(Q)_0 | H_{\text{int}} | i(Q)_0 \rangle \right|^2$$

Por tanto, de acuerdo a este modelo simplificado, la probabilidad de absorción entre los estados electrónicos i y f es igual al del caso de una red estática. El único efecto de la dinámica de la red es el cambio de la forma de la banda pero no en la probabilidad total de absorción, esto es verdadero para los modos de vibración que presentan inversión de la simetría pero no para transiciones vibronicas.

2.4. TIERRAS RARAS (TR)²¹.

La mayoría de las aplicaciones están basadas en la incorporación de impurezas iónicas en cristales. Los iones impurificantes son deliberadamente incorporados en la red huésped durante el proceso de crecimiento o por otro procedimiento, tal como difusión o implantación iónica. Tal introducción de impurezas crea centros ópticamente activos. El principal efecto de esos centros es introducir nuevos niveles de energía dentro de la banda prohibida del cristal, tal que las transiciones entre esos niveles produce nuevas bandas ópticas que no están presentes en el cristal puro.

En principio, todos los elementos de la tabla periódica pueden ser usados para incorporarse como iones impurificantes en cristales. En realidad, únicamente un número de elementos han sido utilizados para centros ópticamente activos en cristales, ya que introducen niveles de energía dentro del gap separados por energías ópticas. Las más relevantes impurezas utilizadas para crear esos centros con aplicaciones tecnológicas son los iones de metales de transiciones y la serie de tierras raras.

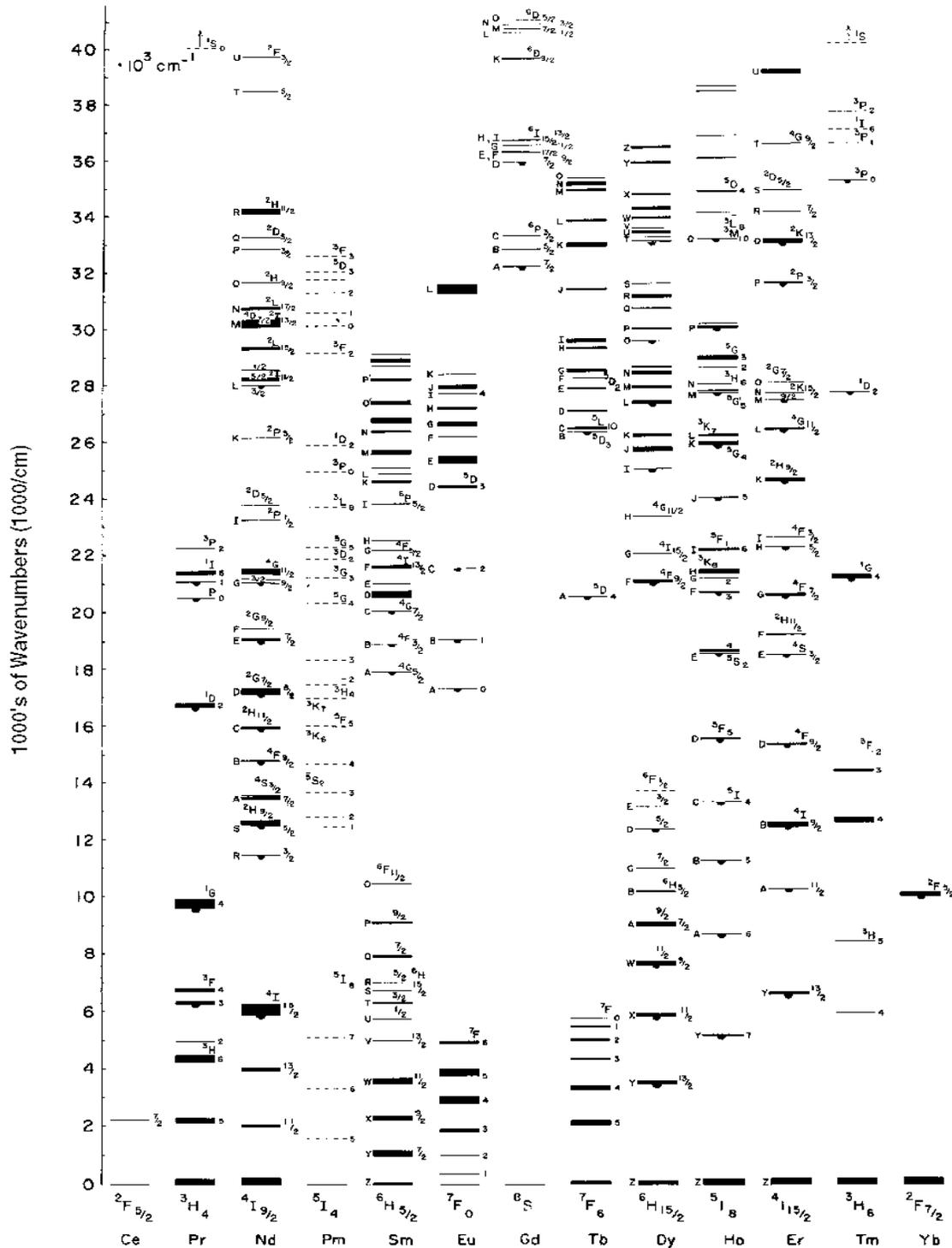
El análisis de los espectros ópticos de iones de tierras raras y de los metales transición, presentan características diferentes entre ellos debido a sus configuraciones electrónicas: los iones de metales de transición tienen capas externas sin llenar 3d ópticamente activas, mientras los iones de tierras raras tienen capas sin llenar 4f ópticamente activas apantalladas por capas externas llenas. Debido a esas capas sin llenar, ambas especies de iones son usualmente conocidos como *iones paramagnéticos*.

Los iones de tierras raras más comúnmente utilizados para aplicaciones tecnológicas son los llamados *iones lantánidos*. Esos átomos son usualmente incorporados en cristales como cationes divalentes o trivalentes. En los iones trivalentes electrones 5d, 6s y algunos 4f son removidos y así iones (TR)³⁺ tienen transiciones entre subniveles energéticos de la configuración electrónica 4fⁿ. Los lantánidos divalentes tienen un electrón f más (por momentos el ion de Eu²⁺ tiene la misma configuración electrónica como la del ion Gd³⁺, el siguiente elemento en la tabla periódica), pero a diferencia con los iones trivalentes, ellos tienden a mostrar transiciones ópticas inter-configuracionales f → d.

Los iones de lantánidos trivalentes tienen una configuración electrónica externa 5s² 5p⁶ 4fⁿ, donde n varía desde 1 (Ce³⁺) a 13 (Yb³⁺) e indica el número de electrones en la capa sin llenar 4f, responsables de las transiciones ópticas. Los electrones de valencia 4f para TR³⁺ están protegidos por los electrones externos 5s y 5p de las configuraciones menos energéticas 5s² 5p⁶. Debido a este efecto protector, los electrones de valencia de los iones de TR³⁺ son débilmente afectados por los iones ligantes en los cristales; tal caso corresponde a campo cristalino débil. Por lo que, el término de interacción spin – orbita del hamiltoniano de ion libre domina sobre el término del hamiltoniano de campo cristalino. Esto provoca que los estados ^{2S+1}L_J de los iones de TR³⁺ sean ligeramente perturbados cuando esos iones son incorporados en cristales. El efecto del campo cristalino provoca un ligero corrimiento en la energía de esos estados y causa además un desdoblamiento. Tales efectos a menudo son más pequeños que el desdoblamiento espín – orbita, que el espectro óptico es muy parecido al esperado para iones libre de TR³⁺. Por tanto las características del espectro de iones de TR³⁺ es muy similar de un cristal a otro.

Tal hecho fue basado en medidas espectrales sistemáticas realizadas por Dieke y colaboradores en 1968¹⁴, donde obtuvo el llamado diagrama de Dieke para TR^{3+} , figura 27. Este diagrama muestra la energía de los estados $^{2S+1}L_J$ para iones de TR^{3+} en LaCl_3 .

Classic 'Dieke Diagram' for Rare Earth Ions



G. H. Dieke. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals (Interscience Publishers, New York, 1968)

Fig. 27. Diagrama de Dieke para TR^{3+} .

El ancho de cada estado indica la magnitud del desdoblamiento por el campo cristalino, mientras el centro de gravedad de cada multiplete, J , da la localización aproximada correspondiente al nivel energético del ion libre $^{2S+1}L_J$.

De Acuerdo a esta degeneración, el número máximo de componentes partidas para cada multiplete $^{2S+1}L_J$ es $(2J+1)$ para J entero, o bien $(J+1/2)$ para J semi-entero, ya que el teorema de Kramer establece que todos los niveles electrónicos conteniendo un número impar de electrones están al menos doblemente degenerados. Sin embargo, el número real de componentes está determinado por la simetría local alrededor del TR^{3+} .

En el diagrama de Dieke se pueden observar también algunos estados de energía marcados con semicírculos debajo de ellos. Esos estados marcados corresponden a niveles emisores de luz, es decir, niveles desde los cuales una depoblación directa produce luminiscencia. Actualmente la emisión de luz directa desde niveles desmarcados con semicírculos no ha sido observada.

En general el diagrama de Dieke es utilizado como una guía para predecir aproximadamente la longitud de onda promedio para cada transición $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$ de un ion de TR^{3+} en un cristal huésped. Esta misma notación puede ser usada para representar tanto para un grupo de líneas de absorción y/o emisión, particular.

Aunque el diagrama de Dieke es usado para interpretar el espectro de iones de TR^{3+} una inspección de él, muestra una variedad de niveles no emisores de luz, donde la tasa de transición no radiativa es dominante sobre la tasa radiativa. La probabilidad de emisión radiativa directa desde un particular nivel excitado de un ion de TR^{3+} es fuertemente relacionada a la energía de separación entre este nivel y el nivel justamente debajo, tal separación se llama energía gap. Revisando el diagrama de Dieke revela en general que los niveles de energía con una baja energía gap la de-excitación es en su mayoría no radiativa, mientras niveles de energía con una gran energía gap son niveles emisores de luz. Así pues la tasa de transición no radiativa, A_{nr} , para niveles de iones de TR^{3+} es fuerte relacionada a la energía gap.

Se debe recordar que las transiciones $f \rightarrow f$ son prohibidas por la regla de paridad de Laporte. Sin embargo serán parcialmente permitidas en orden dipolar eléctrico debido al mezclado de estados $4f^n$ con otros orbitales con estados excitados con paridad opuesta $4f^{(n-1)} 5d$, como resultado de la falta de simetría de inversión del campo cristalino. Así, una apropiada elección del cristal anfitrión (o sitio de simetría) puede causar una variedad de transiciones en TR^{3+} que serán transiciones dipolares eléctricas forzadas.

Judd (1962)¹⁵ y Ofelt (1962)¹⁵ demostraron que, para transiciones dipolares $f \rightarrow f$ y bajo ciertas aproximaciones:

- i. La configuración electrónica excitada $4f^{(n-1)} 5d^1$ se considera están degenerados.

- ii. Hay iguales diferencias de energía entre la energía de los estados J y J' y las configuraciones electrónicas excitadas.
- iii. Todos los subniveles Stark del estado base J son igualmente pobladas.

Que el cuadrado de la matriz de elemento $|\mu|^2$ en la ecuación para la intensidad del oscilador, f , para bandas de absorción $J \rightarrow J'$ se puede estimar usando la expresión de Smakula:

$$f = \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2(2J+1)} \times |\mu|^2$$

Se puede escribir como:

$$|\mu|^2 = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \times \left| \langle \alpha J | U^{(t)} | \alpha' J' \rangle \right|^2$$

Donde el Ω_t ($t = 2, 4$ y 6) son los llamados *parámetros de intensidad de Judd – Ofelt* y $\left| \langle \alpha J | U^{(t)} | \alpha' J' \rangle \right|$ son los elementos de la matriz reducida del operador tensor de rango t (α y α' simbolizan todos los números cuánticos necesarios para definir los estados J y J'). Los parámetros de Judd – Ofelt, Ω_t caracterizan la intensidad y la naturaleza de la paridad impar del campo cristalino actuando sobre el ion de TR^{3+} . Los elementos de la matriz reducida en la ecuación para $|\mu|^2$ pueden ser calculados de los datos publicados y son generalmente independientes de la red cristalina anfitrión. Ellas fueron tabuladas por Carnall et al, 1968¹⁶. Por tanto la intensidad de oscilación para cualquier absorción o emisión puede ser determinada si el parámetro Ω_t es conocido. Usando la formula de Smakula, la intensidad de oscilación, f_{exp} , para cada absorción $J \rightarrow J'$ puede ser experimentalmente determinada, midiendo el área de absorción en el espectro de absorción. Entonces por un ajuste por mínimos cuadrados de los valores experimentales de f_{exp} se puede calcular el valor correspondiente f_{cal} , para diferentes absorciones $J \rightarrow J'$, el parámetro Ω_t puede ser determinado.

La principal aportación de la teoría de Judd – Ofelt es que, una vez que los parámetros Ω_t son conocidos, la intensidad de oscilación puede ser calculada para cualquier transición (absorción o emisión) entre cualquier par de estados, incluso en esos que no involucran el estado base.

De la teoría de Judd – Ofelt, algunas reglas generales han sido derivadas para transiciones dipolares eléctricas entre estados $4f^n$ de iones de TR^{3+} en cristales:

- $\Delta J \leq 6$; $\Delta S = 0$, y $\Delta L \leq 6$.
- Para iones con numero par de electrones:
 - i. $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ es prohibida;
 - ii. $J = 0 \leftrightarrow J'$ impar son transiciones débiles;
 - iii. $J = 0 \leftrightarrow J' = 2, 4, 6$ pueden ser transiciones intensas.

Esas reglas pueden ser útiles para establecer predicciones iniciales, aunque las reglas reales que gobiernan una transición particular deben ser determinadas por consideraciones de teoría de grupos.

Mientras los iones de tierras raras divalentes también tienen una configuración electrónica externa de $4f^n$ (n incluye un electrón más que las TR^{3+}). Sin embargo a diferencia de los iones de TR^{3+} , la configuración excitada $4f^{(n-1)} 5d$ de iones de tierras raras divalentes no está lejos de la configuración fundamental $4f^n$. En consecuencia, las transiciones $4f^n \rightarrow 4f^{(n-1)} 5d$ pueden aparecer en el rango óptico para tierras raras divalentes.

2.5. TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD. UNA INTRODUCCIÓN^{17, 18, 23, 24,25}.

Aunque el enfoque que se puede utilizar para encontrar las energías permitidas de los electrones en sólidos, es el de considerar el efecto de formar un sólido al ir aproximando los átomos que lo constituyen, aunque alternativamente se puede empezar por modelar el potencial periódico que experimenta un electrón en la red cristalina, por una serie de pozos cuadrados y barreras de potencial, entonces si se resuelve la ecuación de Schrödinger para ese potencial, se encuentra que las soluciones son ondas senoidales en ciertos intervalos de energías, llamadas bandas permitidas, y ondas exponenciales decrecientes, en otros intervalos de energías, llamadas bandas prohibidas. La forma real del potencial determina la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para un electrón en la red cristalina. La característica más importante del potencial es su periodicidad.

Entonces en general como el modelo de electrón libre que se ha utilizado hasta ahora para modelar una red cristalina, ignora los efectos debidos a interacciones de los electrones con la red cristalina. Por lo cual debe considerarse que los electrones se mueven en una red periódica, y por tanto hay una variación periódica en el potencial. Así que puede considerarse que las funciones de onda para los electrones en una red infinitamente larga y periódica, presentan la periodicidad de la red cristalina en sus amplitudes, $u_k(x)$, y por uso del teorema de Bloch se pueden escribir

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

Donde
$$u_k(x) = \sum_i c_{ik} e^{iGx}$$

Con \mathbf{G} un vector de la red recíproca. Donde los electrones durante su movimiento en la red pueden ser dispersados por la red sufriendo reflexión de Bragg, donde el vector de onda cumple:

$$k = \frac{2\pi}{a} \Leftrightarrow -\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

Que corresponde a la primera zona de Brillouin. Una buena aproximación para $U(x)$ de un cristal es un arreglo de pozos y barreras rectangulares de potencial que tienen la periodicidad de la red. Cada pozo de potencial representa una aproximación al potencial producido por un ion. Este corresponde al modelo de Kronig-Penney. Figura 28.

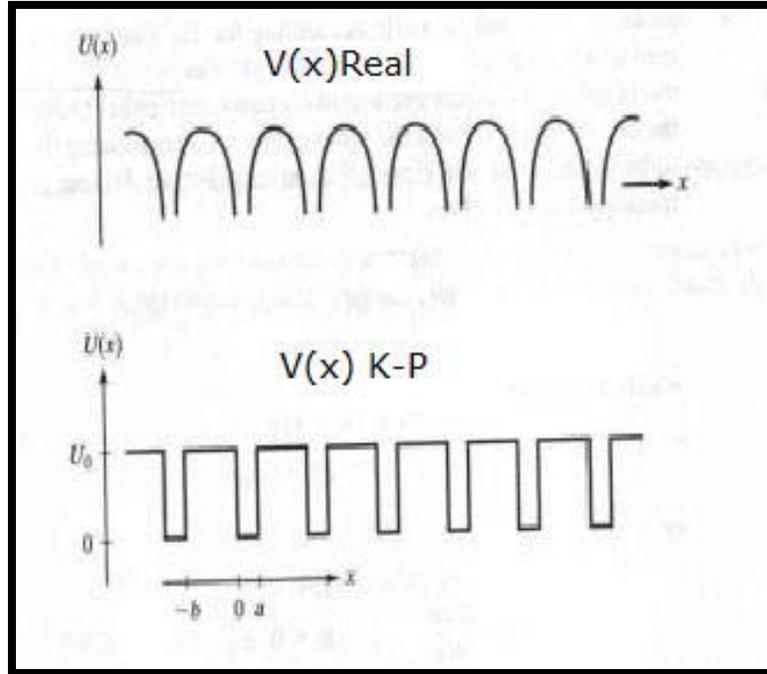


Fig.28. Modelo de Kroning-Penney para una red cristalina lineal.

Para pozos profundos y ampliamente separados, el electrón de no muy alta energía se encuentra prácticamente ligado dentro de un pozo, de modo que los eigen-valores más bajos son los correspondientes a un solo pozo. Para pozos más próximos, las eigen-funciones pueden penetrar las barreras de potencial más fácilmente. Esto produce ensanchamiento de lo que anteriormente era solo nivel para ser una banda de niveles de energía. A medida que la separación entre los pozos se reduce, la banda se vuelve más ancha. Figura 329.

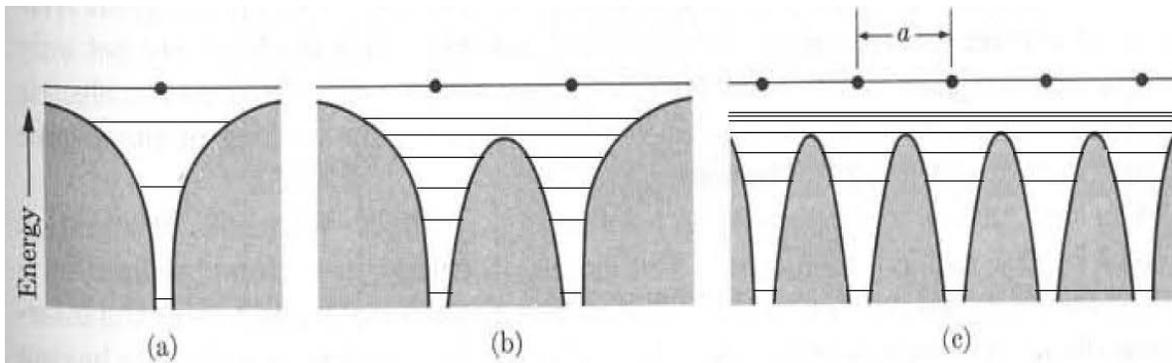


Fig. 29. Energía Potencial para: (a) ion simple, (b) dos iones, (c) N iones.

En el modelo Kroning-Penney, cada banda permitida corresponde a un nivel discreto de un pozo sencillo y las bandas prohibidas aparecen para energías ϵ mayores que U_0 .

El modelado mecánico cuántico entonces provee un correcto y fundamental entendimiento de las propiedades físicas de un sistema, que incluyen los niveles de energía de los átomos, los enlaces covalentes, y la distinción entre metales y aislantes, entre otros, a través de la

solución de las ecuaciones mecánico cuánticas, representadas por la ecuación de Schrödinger (ecuación de onda).

El hamiltoniano de un sistema de N electrones y K núcleos con carga Z_n es

$$H = \sum^N \frac{P_i^2}{2m} + \sum^K \frac{P_n^2}{2M_n} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum^K \sum^N \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum^K \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{|R_n - R_{n'}|}$$

En realidad, casi todas las propiedades físicas están relacionadas con las energías totales o diferencias entre ellas. Así que si las energías totales pueden ser calculadas, cualquier propiedad física puede ser relacionada a ellas o a la diferencia entre ellas que pueden ser determinadas computacionalmente. El modelado mecánico cuántico debe ser considerado donde el experimento es imposible o como una herramienta auxiliar para explicar resultados experimentales.

Los físicos han desarrollado varios métodos que pueden ser usados para calcular un amplio intervalo de propiedades físicas de materiales, tales métodos solo requieren especificar los iones presentes (por sus números atómicos), y se refiere a ellos como métodos ab initio (de primeros principios) para el cálculo de energías totales. Dentro de los métodos de primeros principios se encuentran el método de pseudo-potenciales para el cálculo de energías totales.

La teoría de funcionales de la densidad fue desarrollada por Hohenbeg & Kohn, 1964^{17,18} y Kohn & Sham, 1965^{17,18} este es un método para describir los efectos de intercambio y correlación en un gas de electrones. El intercambio de dos electrones, produce una separación espacial para reducir la energía de Coulomb del sistema electrónico. Ante el intercambio la función de onda total del sistema debe ser anti-simétrica. A la reducción en la energía del sistema electrónico debido a la anti-simétrica de la función de onda se le llama energía de intercambio. A esta aproximación se le conoce como aproximación de Hartree-Fock (H - F).

Cuando hay un intercambio de dos electrones del sistema, entonces la energía de Coulomb se reduce por la separación espacial los electrones de igual espín, pero como la energía debe conservarse, por tanto esta reducción se refleja en un incremento de la energía cinética de estos electrones. La diferencia entre la energía total del sistema electrónico y la energía calculada por H - F es la energía de correlación. A la energía de intercambio y correlación se representa como E_{xc} .

Hohenberg y Kohn provee la energía total incluyendo intercambio y correlación de un gas de electrones (incluso en presencia de un potencial estático externo) que es una única funcional de la densidad de electrones. El valor mínimo de la funcional de la energía total es la energía del estado base del sistema y la densidad que predice este valor mínimo es exactamente la densidad del estado base de una única partícula.

Los teoremas de Hohenberg – Kohn, hablan acerca de un sistema de electrones que se mueven bajo la influencia de un potencial externo, $V_{\text{ext}}(r)$:

- Teorema 1: El potencial externo $V_{\text{ext}}(r)$ es un funcional de la densidad y por tanto la energía total, es un funcional único de la densidad electrónica $n(r)$.
- Teorema 2: La energía total puede obtenerse variando la densidad del estado base, mediante su minimización.

Aunque los teoremas de Hohenberg – Kohn son muy poderosos, no ofrecen una manera de calcular la densidad del estado base.

Kohn y Sham (K-S) mostraron posteriormente como remplazar el problema de muchos electrones por un conjunto exactamente equivalente de ecuaciones auto-consistentes de un único electrón. Así el funcional de la energía total de Kohn- Sham para un conjunto de estados electrónicos ψ_i doblemente ocupados (misma parte espacial diferente espín), considerando la separación de las coordenadas electrónicas y nucleares de la función de onda de muchos cuerpos, debido a que la diferencia de masa entre núcleos y electrones, ya que estos últimos responden instantáneamente al movimiento de los núcleos (aproximación de Born-Oppenheimer) se puede escribir

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i \right] d^3 r + \int V_{\text{ion}}(r) n(r) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' + E_{\text{ion}}(\{R_I\}) + E_{\text{xc}}[n(r)]$$

Al aplicar la aproximación de Hartree-Fock la ecuación de movimiento se escribe como:

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i \right] d^3 r + \int V_{\text{ion}}(r) n(r) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' + E_{\text{xc}}[n(r)]$$

Es necesario determinar el conjunto de funciones de onda $\{\psi_i\}$ que minimiza el funcional de la energía total de Kohn-Sham, el cual está dado por las soluciones auto-consistentes a las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(r) + V_H + V_{\text{xc}}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$V_H = e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3 r'; V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(r)]}{\delta n(r)}$$

Las ecuaciones de K-S deben ser resueltas auto-consistentemente, de tal forma que los estados electrónicos ocupados generan una densidad de carga que produce el potencial electrónico que fue usado para construir las ecuaciones.

Una vez resueltas los eigen-valores de K-S las cuales no son las energías de los estados electrón de una partícula simple, son más bien las derivadas de la energía total respecto a los números de ocupación de esos estados

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

De acuerdo al teorema 1 de H-K se puede expresar la energía de intercambio y correlación como una funcional de la densidad electrónica, $E_{xc} = E_{xc}[n(r)]$.

Así la resolución de las ecuaciones de K-S permite modelar el problema de interacción del gas de electrones (en presencia de núcleos) sobre “una partícula” moviéndose en un potencial efectivo no local.

Entonces el método más simple para describir la energía de intercambio y correlación de un sistema electrónico es la aproximación de densidad local (LDA; 1965), que es utilizada en los cálculos de energía total de Pseudo-potenciales.

En LDA la E_{xc} de un sistema electrónico es construido bajo la suposición que la energía de intercambio-correlación por electrón en un punto r de un gas de electrones, $\varepsilon_{xc}(r)$, es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas homogéneo que tiene la misma densidad como la del gas en el punto r ,

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}^{hom} [n(r)].$$

Así que

$$E_{xc}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}(r)n(r)d^3$$

$$\frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\partial [n(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial n(r)}$$

En LDA se asume que $E_{xc}[n(r)]$ es puramente local.

Algunas de las parametrizaciones conocidas son: Wigner, 1938; Kohn-Sham, 1965; Hedin-Lundqvist, 1971; Vosko et al, 1980; Perdew-Zunger, 1981;... que conducen a resultados de energía total que son similares.

La LDA parece dar un simple y bien definido mínimo global para la energía de un sistema de espín no polarizado de electrones en un potencial iónico fijo, donde cualquier esquema de minimización de energía determinara el mínimo de energía global del sistema electrónico.

En general la aproximación de densidad local tiende a sobrestimar la energía de correlación y subestimar la energía de intercambio, así que una mejora al funcional de energía de correlación es hacer que dependa únicamente sobre el valor local de la densidad, pero en la que se extiende sobre la densidad cambiando localmente, i.e., el gradiente de la densidad. Como la primera derivada de una función en una sola posición es una propiedad local,

entonces el funcional de la energía de correlación depende tanto de la densidad como del gradiente de la densidad, esta es la corrección por el gradiente. Incluyendo la corrección del gradiente en la densidad se conoce como aproximación del gradiente generalizado, GGA. Entonces

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} [n(r)] = \varepsilon_{xc}^{LDA} [n(r)] + \Delta\varepsilon_{xc} \left[\frac{|\nabla n(r)|}{n^{4/3}(r)} \right]$$

Aunque se corrige la sobrestimación y subestimación de la energía de correlación e intercambio en GGA, esta no da una mejora tan espectacular.

LDA y GGA comparten la deficiencia que la corrección en la correlación intercambio, no cancela la auto-interacción presente en la energía de Hartree (por ejemplo del i-esimo electrón con el mismo).

Aunque el problema de muchos cuerpos puede mapearse en equivalentes observables en un problema efectivo de una única partícula. Aun resta el problema de transformar un infinito número de electrones no interactuante moviéndose en el potencial estático de un infinito número de núcleos o iones. Para ellos dos dificultades deben ser libradas:

1. Una función de onda debe ser calculada para cada uno de los electrones del número infinito de ellos en el sistema.
2. Dado que cada función de onda extendida sobre el sólido completo, el conjunto base requiere expandir cada función de onda al infinito.

Ambos problemas pueden ser sorteados por desarrollar cálculos sobre sistemas periódicos y aplicando el teorema de Bloch a las funciones de onda electrónica.

En un sólido periódico cada función de onda electrónica puede escribirse como el producto de una parte de celda periódica y una parte como una onda,

$$\psi_i = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] f_i(r)$$

La parte de la celda periódica de la ψ_i puede ser expandida usando un conjunto base consistente de un discreto conjunto de ondas planas cuyos vectores de onda son vectores de la red recíproca del cristal

$$f_i(r) = \sum_G c_{i,G} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{l}]$$

Con $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m$ para todo l , donde l es un vector de la red del cristal y m es un entero.

Por tanto

$$\psi_i = \sum_G c_{i,k+G} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]$$

Los estados electrónicos son permitidos únicamente en un conjunto de puntos k determinados por las condiciones de frontera que se aplican al bulk. La densidad de puntos k permitidos es proporcional al bulk del sólido. Aunque un número finito de estados electrónicos son ocupados en cada punto k .

El teorema de Bloch simplifica el problema de calcular un número infinito de funciones de onda electrónica al cálculo de un finito número de funciones de onda electrónica en un infinito número de puntos k . Como las funciones de onda $\psi_i(r)$ en puntos k son muy cercanos que son casi idénticas, por tanto es posible representar las funciones de onda sobre una región del espacio k por funciones de onda en un simple punto k . En este caso los estados electrónicos en un número finito de puntos k son requeridos para calcular el potencial electrónico y por tanto determinar la energía total del sólido.

Existen métodos para obtener el potencial electrónico y la contribución del llenado de bandas electrónicas por el cálculo de estados electrónicos en un conjunto especial de puntos k en la zona de Brillouin, para un aislante o un semiconductor.

El cálculo de la energía total convergerá conforme la densidad de puntos k se incrementa, y el error debido al muestreo de puntos k se aproxima a cero.

El teorema de estados de Bloch dice que las funciones de onda ψ_i en cada punto k pueden ser expresadas en términos de un conjunto discreto base de ondas planas. A menudo los

coeficientes $c_{i,k+G}$ para ondas planas con energía cinética pequeña $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$ son más importantes que aquellos con gran energía cinética. Así el conjunto base de ondas planas puede ser truncado por incluir únicamente ondas planas que tienen energía cinética menor que alguna energía de corte particular. El error en la elección de la energía de corte disminuye con el aumento de la energía de corte, o bien por el uso de un conjunto denso de puntos k .

Cuando ondas planas $\psi_i(r) = \sum_G c_{i,k+G} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]$ son usadas las ecuaciones de K-S pueden representarse como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i$$

entonces

$$\sum_G \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G') \right] c_{i,k+G'} = \epsilon_i c_{i,k+G}$$

$$\sum_G H_{k+G,k+G'} c_{i,k+G'} = \epsilon_i c_{i,k+G}$$

En esta forma, la energía cinética es diagonal, y los diferentes potenciales son descritos en términos de sus transformadas de Fourier, por lo que para solucionar la ecuación anterior, deben diagonalizarse la matriz hamiltoniana $H_{k+G,k+G'}$. El tamaño de la matriz es

determinado por la elección de la energía de corte $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$ que es intratiblemente grande para sistema que contienen electrones de valencia y del carozo. Este problema puede ser tratado por el uso de la aproximación de Pseudo-potenciales.

El teorema de Bloch no puede ser aplicado a sistemas que contienen defectos simples, ni en aplicarse en la dirección perpendicular a la superficie cristalina.

Cuando se tiene defectos en la red cristalina, tales como impurezas, un conjunto base de ondas planas se requiere para su cálculo únicamente puede ser desarrollado únicamente en esos sistemas si una súper-celda periódica es usada. La súper-celda contiene el defecto rodeado por una región del bulk del cristal. Figura 30.

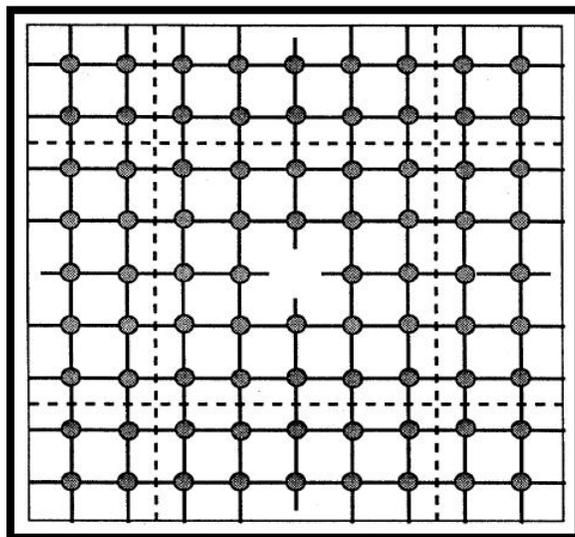


Fig. 30. Construcción de súper-celda alrededor de un defecto (vacancia).

Las condiciones de frontera periódicas son aplicadas a la súper-celda, tal que la súper-celda es reproducida a través del espacio. En la construcción de la súper-celda es necesario incluir bastante volumen del sólido en la súper-celda para prevenir que los defectos en celdas vecinas interactúen apreciablemente entre ellos.

Aunque el teorema de estados de Bloch permite expandir las funciones de onda ψ_i usando un conjunto discreto de ondas planas, se requiere desarrollar un cálculo de todos los electrones, lo cual aumenta el tiempo de cálculo.

La aproximación de Pseudo-potenciales permite que las funciones de onda electrónica sean expandidas usando un más pequeño número de estados base de onda plana. Dado que la mayoría de las propiedades físicas de los sólidos son dependientes de los electrones de valencia más que de los electrones del carozo. Entonces la aproximación de Pseudo-potenciales usa este hecho, removiendo los electrones del carozo y remplazándolos a ellos y a su fuerte potencial iónico por un más débil Pseudo-potencial que actúa sobre un conjunto

de Pseudo- funciones de onda más que sobre funciones de onda de valencia reales. Figura 31.

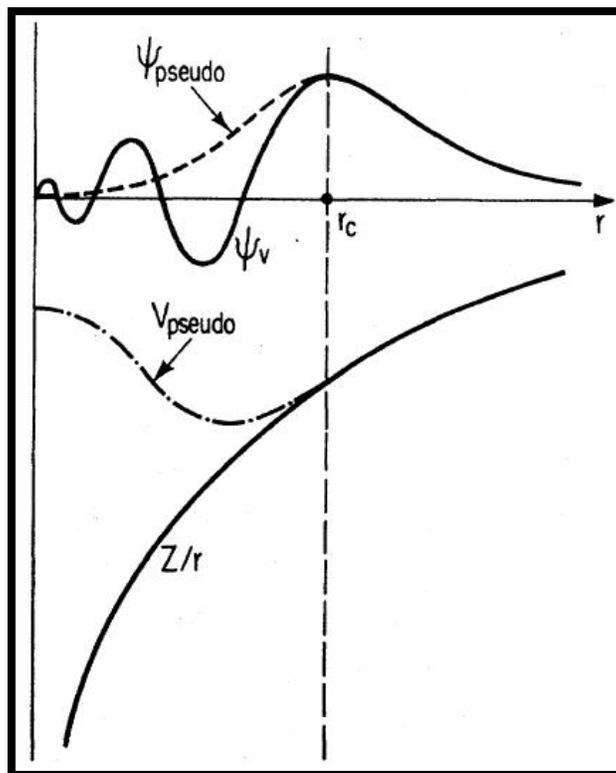


Fig. 31. Pseudo-Potenciales y Pseudo-Funciones de onda

La función de onda de valencia ψ_v oscila rápidamente en la región ocupada por los electrones del carozo debido al fuerte potencial iónico en esta región. Esas oscilaciones mantienen la ortogonalidad entre la función de onda del carozo y ψ_v , que es solicitado por el principio de exclusión.

El Pseudo-potencial es construido, de tal forma que las propiedades de dispersión o corrimiento de fase para las Pseudo-funciones de onda son idénticas para el carozo y la función de onda de los electrones de valencia, en un radio de corte r_c , además la Pseudo-función de onda construida no tendrá nodos radiales en la región menor a r_c , región de corte. Fuera de la región del carozo los dos potenciales son idénticos por lo que tienen iguales propiedades de dispersión y generan idénticas densidades de carga. El ajuste de los Pseudo-potenciales asegura que las integrales del cuadrado de las amplitudes de la red y la Pseudo-función de onda dentro de la región del carozo son idénticas, garantizando la igualdad de la función de onda y la Pseudo-función de onda fuera de la región del carozo.

En general la teoría de Pseudo-potenciales desarrollada por Phillips, en 1958 y Heine y Cohen en 1970, permite remplazar el fuerte potencial ion-electrón por un más débil potencial, que describe todas las características de un electrón de valencia moviéndose a través del sólido, incluyendo efectos relativistas. Así el sólido original es remplazado por Pseudo-electrones de valencia y un carozo de Pseudo-iones. Esos Pseudo-electrones

experimentan exactamente el mismo potencial dentro de la región del carozo, al igual que los electrones originales pero en un potencial mucho más débil en esta región.

El hecho de que el potencial sea más débil es importante ya que permite expandir las funciones de onda como soluciones de la ecuación de Schrödinger en conjunto relativamente más pequeño. Haciendo uso de ondas planas como funciones base hace exacto y sistemático el estudio de complejos sistemas, de baja simetría configuracional más tratable.

Sin un suave, y débil Pseudo-potencial es difícil expandir las funciones de onda usando un razonable número de estados base de onda plana. En general la dispersión proveniente de los iones del carozo es mejor descrita por un Pseudo-potencial no local que use diferentes potenciales para cada componente de momento angular de la función de onda. Redondo et al, en 1977, Hamann en 1979, Zunger y Cohen en 1979, Kerker, en 1980, Bachelet et al. En 1982, Shirley et al, en 1989, introdujeron potenciales no locales de este tipo que trabajaron bastante bien.

Hamann, Schluter y Chiang (1979) señalaron que la coincidencia de la función de onda real y Pseudo fuera de la región del carozo asegura que la dependencia a primer orden de la energía de la dispersión del carozo iónico es correcta, de tal forma que la dispersión es exactamente descrita sobre un amplio rango de energías. Los Pseudo-potenciales local y no local de este tipo son corrientemente llamados *ab initio o conservantes de la norma* y son capaces de describir la dispersión debida al ion en una variedad de ambientes atómicos, propiedad conocida como transferibilidad.

Con la aproximación de Pseudo-potenciales la energía total del sistema de electrones de valencia es típicamente unas mil veces más pequeña que la energía del sistema que incluye todos los electrones del sistema. Entonces la diferencia entre las energías electrónicas de diferentes configuraciones iónicas aparece casi totalmente en la energía de los electrones de valencia, de tal forma que la precisión requerida para determinar las diferencias de energía entre configuraciones iónicas en un cálculo de Pseudo-potenciales es mucho más pequeña que la requerida al incluir todos los electrones.

Continuando con los Pseudo-potenciales una de las propiedades que no incorpora esta aproximación en su construcción es el valor de la energía de corte requerida para el conjunto base de ondas planas, ya que un valor pequeño de esta, requiere de un conjunto base más pequeño y por tanto un cálculo más rápido. Un número de aproximaciones han sido adoptadas. Algunos autores como Trouillier-Martins, en 1991, agregaron limitantes en el proceso de construcción del Pseudo-potencial que haga que converja más rápido el cálculo de la energía total.

Una radical aproximación fue sugerida por Vanderbilt, en 1990, y Laasonen et al., en 1991, la cual involucra la relajación de la conservación de la norma del Pseudo-potencial, ya que en la mayoría de los casos una gran energía de corte se requiere para un conjunto base de onda plana cuando hay orbitales estrechamente ligados que tienen una fracción substancial de su peso dentro de la región del carozo del átomo, en esos caso la energía de corte no

puede ser reducida , debido a que habrá componentes de onda que tendrán una componente grande del vector de onda, permitiendo que la mayoría del peso de la función de onda se mantenga dentro del carozo.

Al relajar la regla de la conservación de la norma, entonces la función de onda resultante puede ser expandida usando un más pequeño conjunto base de ondas planas. Figura 32.

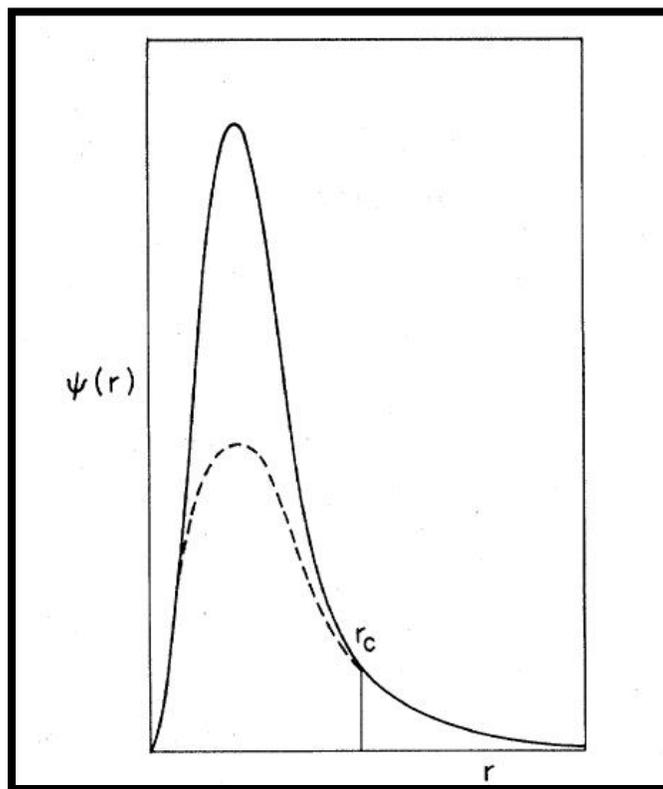


Fig. 32. Esquema de Vanderbilt para un Pseudo-potencial.

Este esquema también requiere una energía dependiente del potencial para asegurar que el correcto corrimiento de fase es generado sobre el rango completo de energías de los electrones en el sistema. Esta modificación puede ser incluida a un modesto costo computacional en cualquier método interactivo, aunque es desastroso en un convencional método de diagonalización de matriz, dado que cada matriz diagonalizada puede predecir únicamente una sola banda.

Al revisar el funcional de la energía total de K-S se debe especificar también el potencial iónico total. El potencial iónico total en un sólido es obtenido por ubicar un Pseudo-potencial iónico en la posición de cada ion en el sólido. La información acerca de las posiciones de los iones está contenida en el factor de estructura en el vector de onda \mathbf{G} para iones de especies α dado por

$$S_{\alpha} = \sum_I \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I]$$

Donde la suma se extiende sobre las posiciones de todos los iones de la especie α en una sola celda unitaria. Por tanto es necesario calcular el factor de estructura en el conjunto de vectores de la red recíproca.

Así que el potencial iónico V_{ion} es obtenido al sumar el producto del factor de estructura y el Pseudo-potencial sobre todas las especies de iones:

$$V_{ion}(G) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G) v_{\alpha}(G)$$

A grandes distancias el Pseudo-potencial es un potencial puro Coulombiano de la forma Z/r , donde Z es la valencia del átomo. Tomando la transformada de Fourier, se encuentra que el Pseudo-potencial diverge como Z/G^2 en vectores de onda pequeños. Entonces el Pseudo-potencial no es un potencial puramente Coulombiano y por tanto no exactamente proporcional a Z/G^2 para G pequeños. Hay una constante contribuyendo al Pseudo-potencial a G pequeñas, igual a la integral de la diferencia entre el potencial Coulombiano Z/r y el Pseudo-potencial. Esta constante por especie α es:

$$v_{\alpha,core} = \int \left[\frac{Z}{r} - v_{\alpha}^0(r) \right] 4\pi r^2 dr$$

Donde v_{α}^0 es el Pseudo-potencial para el estado de momento angular $l = 0$. Esta integral es diferente de cero únicamente dentro de la región del carozo debido a que los potenciales son idénticos en la región fuera del carozo.

No hay contribución a la energía total de la componente Z/G^2 del Pseudo-potencial en $G=0$ debido a la cancelación de la energía de interacción electrón-ion, ion-ion y electrón-electrón que se encuentran en "infinito". Sin embargo la parte no Coulombiana del Pseudo-potencial en $G=0$ contribuye a la energía total. Esta contribución es igual a:

$$N_{el} \Omega^{-1} \sum_{\alpha} N_{\alpha} v_{\alpha,core}$$

Donde N_{el} es el número total de electrones en el sistema, N_{α} es el número total de iones de especies- α , y Ω es el volumen de la celda unitaria.

Una vez que las interacciones ion-electrón son modeladas mediante la aproximación de Pseudo-potenciales y la construcción de súper-celda, es necesario modelar las interacciones ion-ion.

Aunque es extremadamente difícil calcular la energía Coulombiana del sistema de iónico usando una sumatoria directa en el espacio real debido a que la interacción es de largo alcance. Aunque esta también es de largo alcance en el espacio recíproco, el problema no es tampoco resuelto por desarrollar una sumatoria en el espacio recíproco. Ewald (1917a, b y 1921)²³ desarrollo un método rápido y convergente para desarrollar sumatorias de términos Coulombianos sobre redes periódicas. El método de Ewald está basado en la siguiente identidad:

$$\sum_l \frac{1}{|R_1 + l + R_2|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l \int_{\eta}^{\infty} \exp[-|R_1 + l + R_2|^2 \rho^2] d\rho + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_G \int_0^{\eta} \exp\left[-\frac{|G|^2}{4\rho^2}\right] \times \exp[i(R_1 - R_2) \cdot G] \frac{1}{\rho^3} d\rho$$

Donde l son los vectores de la red, G son vectores de la red recíproca, y Ω es el volumen de la celda unitaria. Esta identidad provee un método para reescribir la sumatorias de la red para energía Coulombiana debida a interacciones entre iones localizados en R_2 y un arreglo de átomos posicionados en los puntos $R_1 + l$. La identidad es válida para todos los valores positivos de η .

Recordando que la contribución a la energía total por interacciones electrón-ion, ion-ion y electrón-electrón en $G=0$ se cancela exactamente, y la contribución en $G=0$ a la energía Coulombiana del sistema iónico debe ser removida para calcular la energía total correcta. En la sumatoria de Ewald la contribución en $G=0$ a la energía Coulombiana ha sido dividida entre la sumatoria en el espacio real y el espacio recíproco, por lo que no es tan simple como omitir el término $G=0$ en el espacio recíproco de la sumatoria de Ewald. El término $G=0$ en la sumatoria del espacio recíproco puede ser omitido y dos términos agregados a la energía de Ewald para dar la correcta energía total. La forma correcta fue escrita por Yin y Cohen en 1982b, para la energía total:

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \sum_{I,J} Z_I Z_J e^2 \left\{ \begin{array}{l} \sum_l \frac{\text{erfc}(\eta|R_1 + l - R_2|)}{|R_1 + l - R_2|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\rho}} \delta_{IJ} + \\ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{G \neq 0} \frac{1}{|G|^2} \exp\left[-\frac{|G|^2}{4\eta^2}\right] \cos[(R_1 - R_2) \cdot G] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \end{array} \right\}$$

Donde Z_I y Z_J son las valencias de los iones I y J, respectivamente, y erfc es la función complementaria de error.

En general ya que se reviso a grandes rasgos los conceptos necesarios para calcular la energía total de un sistema de electrones y átomos distribuidos en una red, se requiere un conjunto de pasos para llevar a cabo cálculos de Pseudo-potenciales para energía total con técnicas convencionales de diagonalización de matrices, como se muestra en la figura 33.

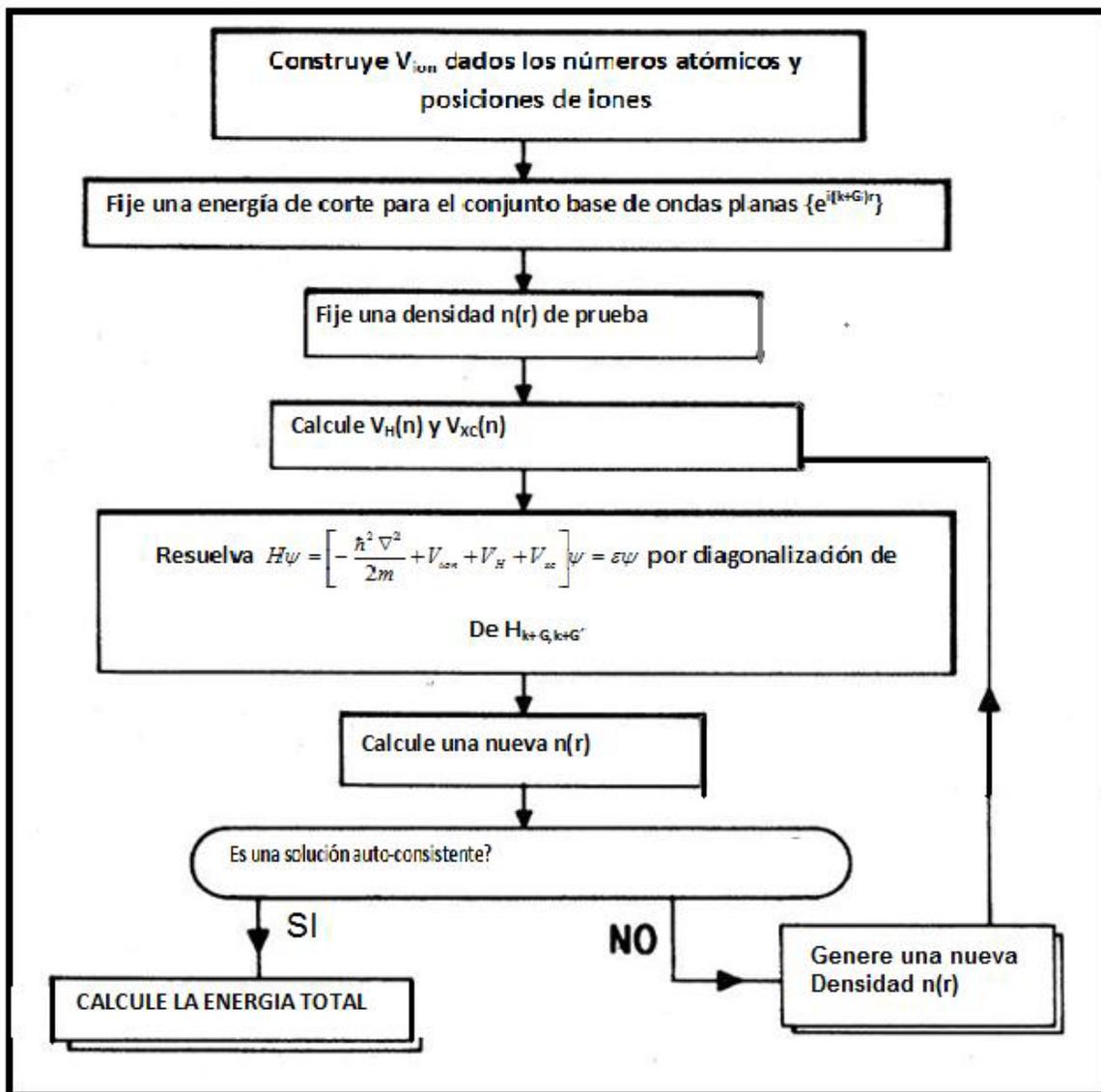


Fig. 33. Procedimiento para calcular la energía total por un método de Pseudo-Potenciales en una técnica de diagonalización de matriz.

CAPITULO 3: METODOLOGÍA DEL TRABAJO.

El estudio de la Termoluminiscencia termo-transferida, fue observado en un conjunto de materiales basados en fluoruros dobles de potasio y lantánidos, dopados con distintos porcentajes de terbio que fueron irradiados a tres distintos tipos de radiación, en ellos la constante aparente es el hecho que al ser sometidos al almacenamiento isotérmico después de la irradiación, el monitoreo temporal de la señal TL, en las curvas de brillo muestran intercambios en la intensidad de la señal entre los picos TL, de forma que aunque en general se observa un desvanecimiento general de la señal total de la curva, la señal TL por canales o máximo de un pico muestra una *recuperación o disminución* de esta, *correlacionada con la disminución o recuperación* de la señal de otro pico. Así como también una recuperación de la señal general después de la tercera lectura continua.

El proceso de trabajo experimental y cálculos teóricos, se realizó en varias etapas:

3.1. PRIMERA ETAPA.

3.1.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL TL. K_2YF_5 : Tb. R β .

Como continuación del trabajo de maestría desarrollado en el laboratorio de termoluminiscencia de la UAM-Iztapalapa, y presentado en el CICATA-IPN Unidad Legaría, lo primero era determinar la persistencia del fenómeno de Termoluminiscencia Termo-transferida descubierta en este trabajo previo. En este trabajo se irradiaron los materiales K_2YF_5 : Tb con dopajes de: 0.8 y 0.99%, con radiación beta proveniente de una fuente $^{90}Sr/^{90}Y$, posteriormente fueron almacenadas a temperaturas de 100 °C y 125 °C.

Así en esta primera etapa de este tema de tesis de doctorado, se trabajo con polvos del fluoruro doble de potasio e itrio dopado con terbio, K_2YF_5 :Tb, a tres diferentes dopajes, sean 0.8, 0.95 y 0.99%, los cuales fueron irradiados, todos las veces que se trabajo con ellos, con un fuente de radiación de $^{90}Sr/^{90}Y$ de partículas betas (cuya rapidez de dosis en la fecha utilizada fue 19.75395 Gy/min) durante 15 min, entregándosele 296.30905 Gy, para posteriormente ser leídas. Para estudiar los picos TL en las curvas de brillo mediante el método de decaimiento isotérmico de la curva de brillo, de cada material. El decaimiento isotérmico es una técnica experimental para caracterizar las propiedades cinéticas-termoluminiscentes de un sólido cristalino iónico, dentro de estas propiedades se encuentran las energías de activación de las trampas termoluminiscentes y sus factores pre-exponenciales, representativos de los picos termoluminiscentes en la curva de brillo, característica de cada material, y los cuales están relacionados con los centros de color activados en las impurezas durante la etapa de irradiación.

Primeramente se tomo una lectura estándar de la curva de brillo, tomando en consideración la posterior a la irradiación, marcadas con t=0 min de tiempo de almacenamiento, es decir no se le aplico tratamiento térmico en esta primera lectura. El tratamiento térmico consistía en almacenar las muestras inmediatamente después de ser irradiadas, durante varios

tiempos específicos bajo el control del observador. Y posteriormente al finalizar el tiempo de almacenamiento eran leídas en el TLD Harshaw 3500, con los siguientes parámetros de entrada preheat: $T=100^{\circ}\text{C}$, $t=0\text{sg}$. Acq: $T=400^{\circ}\text{C}$, $t=40\text{sg}$. Anneal: $T=400^{\circ}\text{C}$, $t=0\text{sg}$. Y velocidad de calentamiento de $\beta=10^{\circ}\text{C/s}$. Las siguientes lecturas posteriores se hicieron después del almacenamiento a $T=150^{\circ}\text{C}$, en diferentes intervalos de tiempo. Durante el trabajo de maestría se almacenaron los mismos materiales a las temperaturas de 100°C y 125°C .

También en esta etapa se realizó una aproximación de la energía de activación de los picos TL de las curvas de brillo de esos mismos materiales por el método de deconvolución de la curva de brillo, utilizando el software GlowFit v1.1²⁶, que realiza la Deconvolución de las curvas de brillo mediante el método de mínimos cuadrados de Levenberg-Marquardt, para determinar la energía de las trampas, representativas de los picos TL, en la curva de activación, respectiva. Las muestras fueron previamente leídas en el TLD Harshaw 4000, con los siguientes parámetros de entrada preheat: $T=100^{\circ}\text{C}$, $t=0\text{sg}$. Acq: $T=500^{\circ}\text{C}$, $t=200\text{sg}$. Anneal: $T=500^{\circ}\text{C}$, $t=0\text{sg}$. Y velocidad de calentamiento de $\beta=2^{\circ}\text{C/s}$. Estas muestras fueron previamente caracterizadas por el método de forma de la curva de brillo, durante el trabajo de maestría, las que se utilizaran como referencia, para las energías de activación.

Después de observar la persistencia del fenómeno, bajo estudio en los materiales antes mencionados, se procedió a repetir el tratamiento de decaimiento isotérmico al $\text{K}_2\text{LuF}_5:0.99\%\text{Tb}$.

3.2. SEGUNDA ETAPA.

3.2.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL TL. K_2YF_5 : Tb y K_2LuF_5 : Tb. $R\gamma$.

El material K_2LuF_5 : Tb 0.99% irradiado con una fuente de rayos gamma ($R\gamma$) procedentes de una fuente de ^{137}Cs (que entrega en promedio 0.6 mGy/hr) durante 87 horas, absorbiendo aproximadamente 522 mGy de dosis de radiación. Inmediatamente este fue sometido a un tratamiento termal de almacenamiento a temperatura constante mayor a 100 °C para poder aplicarle el método de decaimiento isotérmico, con la finalidad de determinar la energía de activación y temperatura máxima de las trampas asociadas a los picos TL. Este procedimiento se repitió a la temperatura $T_{almacenamiento} = 120$ °C en una primera corrida y a $T_{almacenamiento} = 140$ °C en otra corrida, las curvas de brillo fueron obtenidas mediante el equipo Harshaw TLD 4000, con parámetros de lectura $\beta = 10$ °C/s, $T_{anneal} = 100$ °C, $t_{anneal} = 0$ s, $T_{acq} = 500$ °C y $t_{acq} = 40$ s, el material fue almacenado en un horno cilíndrico.

Se realizó también la determinación de las energías de activación de los picos TL de las curvas de brillo de los materiales: K_2LuF_5 : Tb 0.99% y K_2YF_5 : Tb dopados: 0.8%, 0.95% y 0.99% mediante el uso del software GlowFit v 1.1²⁶, irradiada con aproximadamente 522 mGy, de radiación γ de una fuente de ^{137}Cs . Para ello se realizó la corrida en el lector Harshaw TLD 4000 con parámetros de lectura $\beta = 2$ °C/s, $T_{anneal} = 100$ °C, $t_{anneal} = 0$ s, $T_{acq} = 500$ °C y $t_{acq} = 200$ s.

De una comparativa de las intensidades máximas, temperaturas máximas y energías de activación de las trampas, determinadas por método de deconvolución de la curva de brillo mediante el uso del software GlowFit v 1.1²⁶, de los materiales K_2YF_5 : Tb 0.8%, 0.95% y 0.99% de la primera etapa y K_2LuF_5 : Tb 0.99% y K_2YF_5 : Tb dopados: 0.8%, 0.95% y 0.99%, de la segunda etapa.

También se realizaron imágenes de microscopia de barrido electrónico (MEB), en CICATA-Legaría, para observar la micro-estructura de los cristales trabajados en la primera y segunda etapas. Además se les realizó espectroscopia de dispersión de electrones para revisar las componentes químicas de los materiales antes mencionados.

Después se utilizó la celda cristalina del K_2YF_5 , estudiada mediante difracción de RX, y reportada en el ICSD, por Yu.A. Kharitonov, Yu.A Gorbunov y B.A. Maksimov²⁷. Cuyos parámetros de la celda utilizada son 10.791 Å, 6.607 Å y 7.263 Å, con ángulos rectos y cuyo grupo de simetría es PNA21 (33), se realizó la optimización de la geometría de la celda cristalina de tipo ortorrómbica y grupo espacial pna2. Además de los cálculos de la energía total, estructura electrónica, propiedades ópticas, IRS-simulado y DRX-simulado, mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Todos estos cálculos se realizaron en el centro de cómputo del Instituto de Física de la BUAP. Para ello se siguió la siguiente metodología de trabajo

3.2.2. Metodología Computacional. K_2YF_5 , $K_2YF_5(OH)$ y $K_2YF_5(OH)_2$.

Se realizó primeramente simulación utilizando CASTEP, que es un programa diseñado para estado sólido, que representa el estado del arte de la mecánica cuántica, para el K_2YF_5 . CASTEP emplea teoría de los funcionales de la densidad con un método de Pseudo-potenciales de onda plana, para desarrollar cálculos de primeros principios. Y es basado en un método de súper-celdas.

Las dimensiones de la celda utilizada para el K_2YF_5 son: $a= 10.877675 \text{ \AA}$, $b= 6.652311 \text{ \AA}$ y $c= 7.271296 \text{ \AA}$, con ángulos rectos para: α , β y γ . El número total de átomos utilizados fue 32, donde: 4 para Itrio, 8 para Potasio y 20 para Flúor.

Se realizó una tarea de Energía de un solo punto, y se trabajó con una metodología de Pseudo-potenciales ultra suaves de Vanderbilt para los elementos: itrio, potasio y flúor, con un esquema de optimización de Trouillier-Martins y una representación del Pseudo-potencial en el espacio recíproco. Se utilizó una parametrización de LDA de Perdew-Zunger para describir la energía de intercambio y correlación, con una energía cinética de corte para el conjunto de onda base de 240 eV. Se utilizaron 4 conjuntos de puntos k como base para generar las ondas planas, con conjuntos de: 4442, 4433, 4452 y 4451 ondas planas respectivamente por conjunto, con un criterio de convergencia auto-consistente de 0.5×10^{-5} eV/átomo, donde los puntos k fueron generados usando un esquema de Monkhorst-Pack con parámetros 2, 3, 3. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se utiliza un método de minimización electrónica de mezcla de densidades de carga de Pulay y con una simetrización de la matriz de Monkhorst-Pack, utilizando una red de $48 \times 30 \times 32$ elementos para la transformada rápida de Fourier, para la energía de corte utilizada .

Se repitió el procedimiento utilizando una parametrización de GGA de Perdew-Zunger para describir la energía de intercambio y correlación, con una energía cinética de corte para el conjunto de onda base de 370 eV.

Se realizó una tarea de Energía de un solo punto nuevamente, en un material tipo Metal y se trabajó con una metodología de Pseudo-potenciales ultra suaves de Vanderbilt para los elementos: itrio, potasio y flúor, con un esquema de optimización de Trouillier-Martins y una representación del Pseudo-potencial en el espacio recíproco. Se utilizaron 4 conjuntos de puntos k como base para generar las ondas planas, con conjuntos de: 8556, 8575, 8559 y 8586 ondas planas respectivamente por conjunto, con un criterio de convergencia auto-consistente de 0.5×10^{-5} eV/átomo, donde los puntos k fueron generados usando un esquema de Monkhorst-Pack con parámetros 2, 3, 3. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se utiliza un método de minimización electrónica de mezcla de densidades de carga de Pulay y con una simetrización de la matriz de Monkhorst-Pack, utilizando una red de $60 \times 36 \times 40$ elementos para la transformada rápida de Fourier, para la energía de corte utilizada .

Las dimensiones de la celda utilizada para el K_2YF_5 , para este caso son: $a= 10.891925 \text{ \AA}$, $b= 6.680698 \text{ \AA}$ y $c= 7.281829 \text{ \AA}$, con ángulos rectos para: α , β y γ .

Se realizaron varias simulaciones sustituyendo únicamente una formación OH en la posición de un flúor del centro de color YF_7 y en otra se sustituyeron dos flúores diametralmente opuestos de este mismo centro de color, por formaciones similares de OH. Para todos los casos se ubico el ángulo de enlace del OH de tal forma que se encontrara perpendicular al plano espejo (001) de la Pseudo-molécula YF_7 , formando un ángulo obtuso.

En algunos casos el número total de átomos utilizados fue 33, donde: 4 para Itrio, 8 para Potasio, 19 para Flúor y un átomo para hidrogeno y oxigeno, o bien 18 átomos de Flúor y dos átomos de hidrogeno y oxigeno.

Se trabajo con una metodología de Pseudo-potenciales ultra suaves de Vanderbilt para los elementos: itrio, potasio, flúor, hidrogeno y oxigeno, con un esquema de optimización de Trouillier-Martins y una representación del Pseudo-potencial en el espacio recíproco. Se utilizo una parametrización de LDA de Perdew-Zunger para describir la energía de intercambio y correlación, con una energía cinética de corte para el conjunto de onda base de 260 eV. Se utilizaron 9 conjuntos de puntos k como base para generar las ondas planas, con un criterio de convergencia auto-consistente de 0.5×10^{-5} eV/átomo, donde los puntos k fueron generados usando un esquema de Monkhorst-Pack con parámetros 2, 3, 3. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se utiliza un método de minimización electrónica de mezcla de densidades de carga de Pulay y con una simetrización de la matriz de Monkhorst-Pack, utilizando una red de $50 \times 30 \times 36$ elementos para la transformada rápida de Fourier, para la energía de corte utilizada.

Para el espectro IR/Raman, Cerius realiza el cálculo de las fuerzas en las moléculas por una aproximación cuasi-armónica, de la segunda derivada de la matriz (Hessiana) y mediante esta se puede calcular los modos de vibración y frecuencias.

3.3. TERCERA ETAPA.

En esta etapa se realizaron estudios de absorción infrarroja de los materiales antes mencionados, en el Laboratorio de Análisis instrumental Facultad de Ing. Química de la BUAP. Además de estudios de DRX en el Laboratorio de Espectroscopia Mossbauer y Técnicas Complementarias, en el Departamento de Física del ESFM-IPN.

Donde ambos estudios se utilizaron como comparativos para las simulaciones en IR y para los espectros de RX realizadas.

En el caso del IRS, la espectroscopia en IRM nos permite determinar agregados o sustitutos de formaciones introducidas durante el crecimiento de semiconductor, esta técnica nos proporciona información estructural y es no destructiva.

De acuerdo a Dmitry Zverev y colaboradores en el Physical Chemistry Chemical Physics (2008)^{3,28} quienes realizaron estudios de EPR, para el $K_2YF_5: Ce$ y $K_2YF_5: Tb$ determinaron la posible existencia de formaciones sustitucionales de OH, los cuales aparecen en la etapa de crecimiento.

Al realizar la sustitución en el modelo ab initio con DFT en la posición de un flúor de la centro de ópticamente activo YF_7 , se observa la aparición de bandas de absorción IR posiblemente debidas absorción de formaciones OH sustitucionales.

Además se realizo un estudio de la espectroscopia UV-Vis en el laboratorio de óptica de la facultad de física de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo a fin de caracterizar los centros luminiscentes en esta región del espectro electromagnético.

3.3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL IRS.

Para la espectroscopia IR Se prepararon la muestra de polvo cristalino de $K_2YF_5: Tb$ para realizar el estudio en MIR con un espectrómetro en IR (4000 a 200 cm^{-1}) con transformada de Fourier, marca Perkin-Elmer FTIR en el Laboratorio de Análisis instrumental de la Facultad de Ing. Química de la BUAP, Puebla.

3.3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL UV-Vis.

Para la caracterización de la absorción óptica los centros luminiscentes de los materiales $K_2YF_5: Tb$ 0.99%, $K_2LuF_5: Tb$ 0.99% y $K_2GdF_5: Tb$ 0.99% se prepararon las mascarillas las cuales fueron utilizadas en el espectrómetro Perkin-Elmer λ -35. Se ajusto el equipo en absorción, con un barrido suave de nivel 2, se barrió la muestra en la región entre 200 y 1100 nm del espectro electromagnético, a una velocidad de 240 nm por minuto.

Primeramente se coloco como blanco cinta transparente adhesiva que sirvió para preparar las mascarillas. Se realizaron dos corridas por cada material, en la primera corrida se obtuvo el espectro de absorción de la cinta transparente adhesiva, como estándar de absorción, no correspondiente al material cristalino. En la segunda corrida se barre el material cristalino.

En los materiales $K_2YF_5: Tb$ 0.99%, $K_2LuF_5: Tb$ 0.99% y $K_2GdF_5: Tb$ 0.99% presentan un mismo pico de absorción muy ancho en aproximadamente 283 nm, posiblemente correspondiente a varios centros de color.

Posteriormente se realizo una caracterización TL con la finalidad de determinar si los centros luminiscentes observados correspondían a trampas-electrón que se relacionaban con algún pico TL conocido para estos materiales; para ello se iluminaron estas mismas muestras con una lámpara de luz UV de deuterio (D_2) en 283 nm, entregándoseles una dosis de $0.25\text{ mW m}^{-2}\text{ nm}^{-1}$ y fueron posteriormente leídas en el TLD Harshaw 4000, con parámetros de lectura $\beta=10\text{ }^\circ\text{C/s}$, $T_{\text{anneal}}=100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{anneal}}=0\text{ s}$, $T_{\text{acq}}=500\text{ }^\circ\text{C}$ y $t_{\text{acq}}=40\text{ s}$.

3.3.3. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL. K_2LuF_5 .

Las dimensiones de la celda después de la optimización de la geometría después de sustituir los Y por Lu, fueron : $a= 10.903909 \text{ \AA}$, $b= 6.671898 \text{ \AA}$ y $c= 7.281878 \text{ \AA}$, con ángulos rectos para: α , β y γ .

El número total de átomos utilizados fue 32, donde: 4 para Lutecio, 8 para Potasio y 20 para Flúor.

Se realizó una tarea de Energía de un solo punto y se trabajo con una metodología de Pseudo-potenciales ultra suaves de Vanderbilt para los elementos: lutecio, potasio y flúor, con un esquema de optimización de Trouillier-Martins y una representación del Pseudo-potencial en el espacio recíproco. Se utilizo una parametrización de LDA de Perdew-Zunger para describir la energía de intercambio y correlación, con una energía cinética de corte para el conjunto de onda base de 280 eV. Se utilizaron 9 conjuntos de puntos k como base para generar las ondas planas, con un criterio de convergencia auto-consistente de $0.5 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}$. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se utiliza un método de minimización electrónica de mezcla de densidades de carga de Pulay y con una simetrización de la matriz de Monkhorst-Pack, utilizando una red de $54 \times 32 \times 36$ elementos para la transformada rápida de Fourier, para la energía de corte utilizada .

3.3.4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL. K_2YF_5 : Tb.

Se realizó otra simulación utilizando CASTEP, para el K_2YF_5 : Tb. Con la finalidad de simular el cristal puro “dopado” con el terbio, al sustituir algún Itrio en la celda.

Las dimensiones de la celda utilizada para el K_2YF_5 :Tb son: $a= 10.877675 \text{ \AA}$, $b= 6.652311 \text{ \AA}$ y $c= 7.271296 \text{ \AA}$, con ángulos rectos para: α , β y γ . El número total de átomos utilizados fue 32, donde: 1 para Terbio, 3 para Itrio, 8 para Potasio y 20 para Flúor.

Se realizó una tarea de Energía de un solo punto, en un material tipo Metal y se trabajo con una metodología de Pseudo-potenciales ultra suaves de Vanderbilt para los elementos: itrio, potasio y flúor, con un esquema de optimización de Trouillier-Martins y una representación del Pseudo-potencial en el espacio recíproco. Se utilizó una parametrización de LSDA de Perdew-Burke-Ernzerhof, con multiplicidad 7, es decir el número de electrones desapareados es 6, para describir la energía de intercambio y correlación, con una energía cinética de corte para el conjunto de onda base de 330 eV. Se utilizaron 12 conjuntos de puntos k como base para generar las ondas planas, con un criterio de convergencia auto-consistente de $0.1 \times 10^{-5} \text{ eV/átomo}$, donde los puntos k fueron generados usando un esquema de Monkhorst-Pack con parámetros 2, 4, 3. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se utiliza un método de minimización electrónica de mezcla de densidades de carga de Kerker y con una simetrización de la matriz de Monkhorst-Pack.

CAPITULO 4: RESULTADOS.

Las curvas de brillo de los materiales $K_2YF_5: Tb 0.99\%$, $K_2LuF_5: Tb 0.99\%$ y $K_2GdF_5: Tb 0.99\%$ al ser irradiado con radiación ionizante presenta las siguientes características que se pueden observar, en las figuras 34, 35.a 35.b y 36, respectivamente:

$K_2YF_5: Tb 0.99\%$

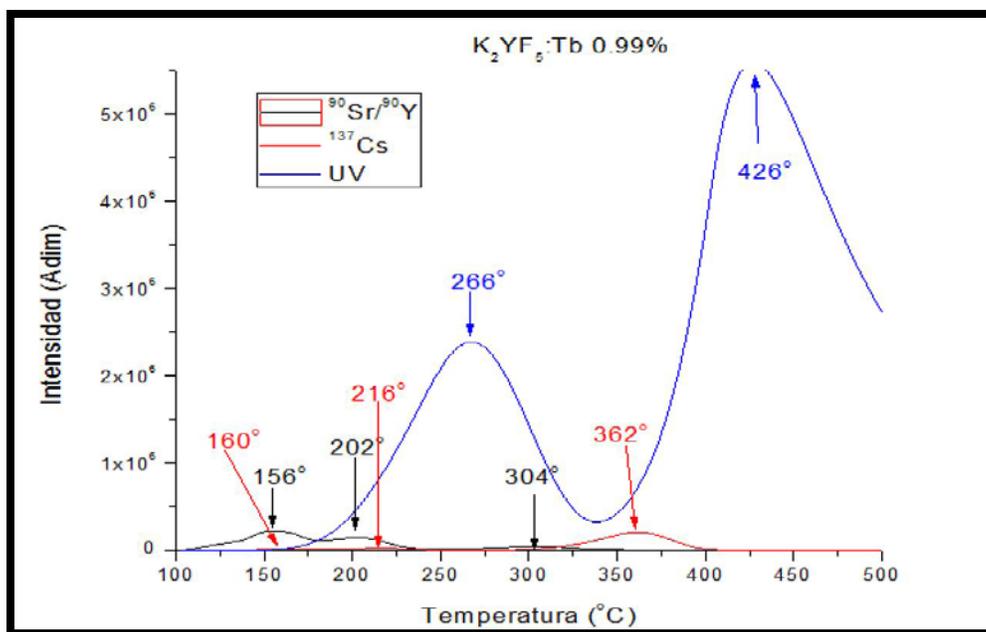


Fig.34. Curvas de Brillo del $K_2YF_5: Tb 0.99\%$ para irradiación con diferentes fuentes ionizantes.

Se observa que las curvas irradiadas con radiación β y γ presentan tres picos, donde los ubicados en 156 °C y 160 °C, es posible correspondan al igual centro luminiscente o trampa electrón, de igual forma para las trampas electrón en 202 °C y 216 °C corresponde a una mismo centro de color. Mientras las trampas electrón en 304 °C y 362 °C son diferentes, aunque más termalmente estables que las anteriores. Por otro lado al irradiar con UV de 284 nm se activan solo dos tipos de centros de color más termalmente estables ubicados en 266 °C y 426 °C.

Se observa también que este material tiene una mejor respuesta a radiación UV dada la intensidad de los picos TL.

$K_2LuF_5: Tb\ 0.99\%$

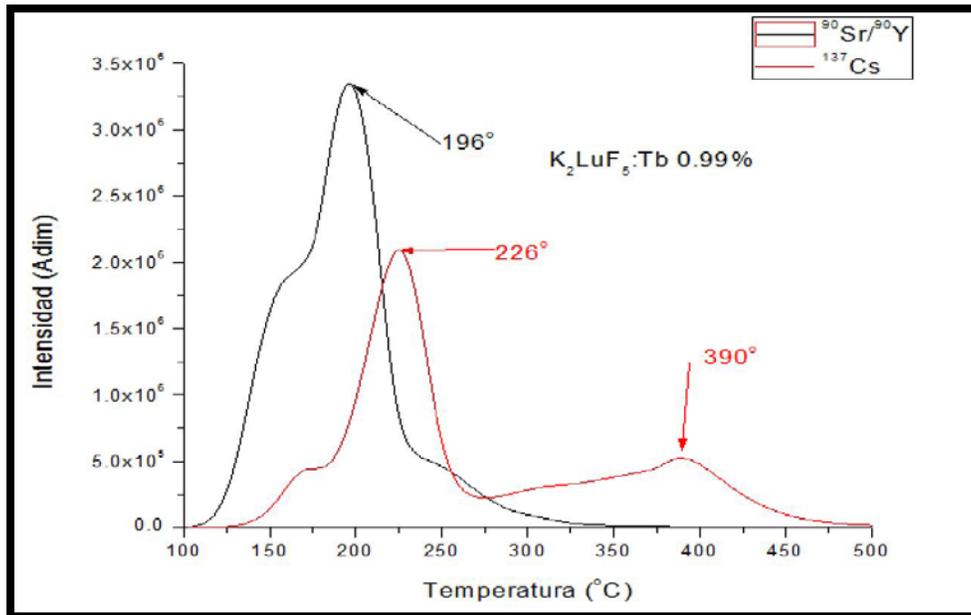


Fig.35.a. Curvas de Brillo del $K_2LuF_5: Tb\ 0.99\%$ para irradiación con Radiación β y Radiación γ .

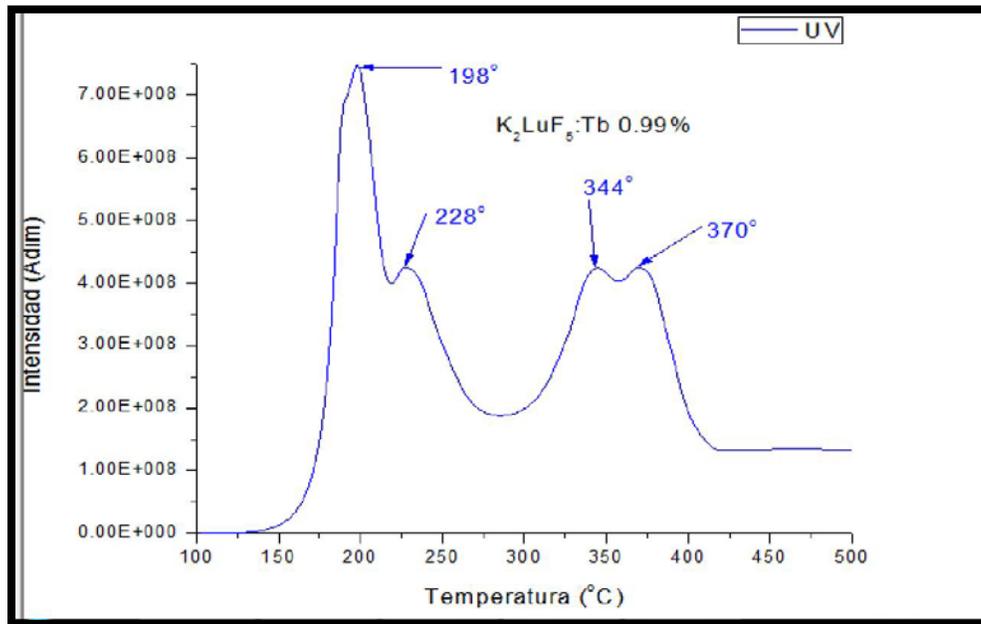


Fig.35.b. Curva de Brillo del $K_2LuF_5: Tb\ 0.99\%$ para irradiación con Radiación UV.

Se observa que las curvas irradiadas con radiación β y γ presentan tres picos, donde los ubicados en $196\ ^\circ C$, $226\ ^\circ C$ y $390\ ^\circ C$. Cuando se irradia con radiación UV a $284\ nm$ se activan picos TL en $198\ ^\circ C$, $228\ ^\circ C$, $344\ ^\circ C$ y $370\ ^\circ C$ es posible correspondan al igual centro luminiscente o trampa electrón, de igual forma para las trampas electrón en $196\ ^\circ C$, $226\ ^\circ C$ y $390\ ^\circ C$ activadas con radiación β y γ .

$K_2GdF_5: Tb\ 0.99\%$

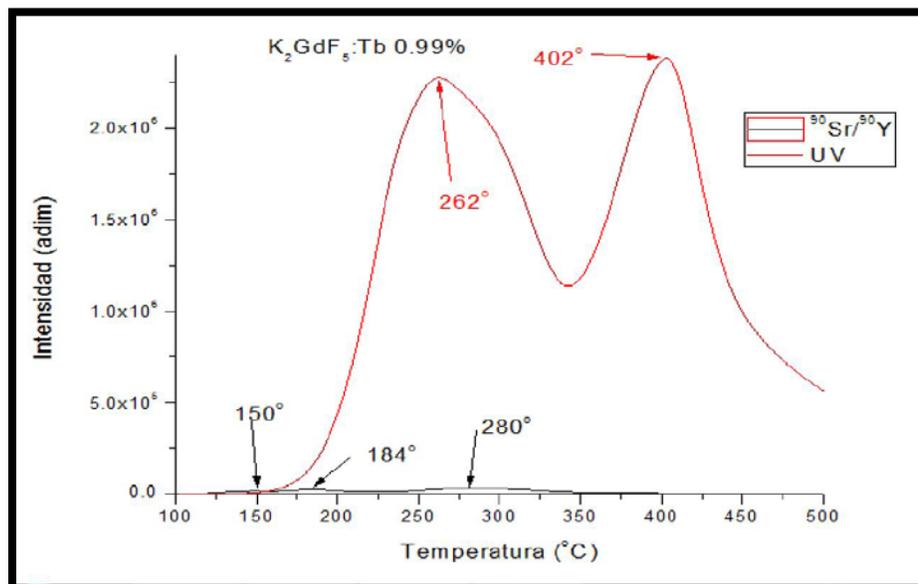


Fig.36. Curvas de Brillo del $K_2GdF_5: Tb\ 0.99\%$ para irradiación con diferentes fuentes ionizantes.

Se observa que las curvas irradiadas con radiación γ presentan tres picos, donde los ubicados en 150°C, 184°C y 280°C. Cuando se irradia con radiación UV a 284 nm se activan picos TL en 262 °C y 402 °C es posible que sean parte de la envolvente de pico activado en 262 °C con radiación UV

Se observa también que este material tiene una mejor respuesta a radiación UV dada la intensidad de los picos TL.

Se obtuvieron también las curvas de brillo de los materiales $K_2YF_5: Tb$ dopadas a tres diferentes porcentaje de dopaje, 0.8%, 0.95% y 0.99, después de ser irradiados y sometidos al tratamiento térmico a temperatura constante.

En la tabla 4 se muestran las curvas de brillo, después de ser almacenadas en la mufla a 150 °C, en la primera fila se indica el material, su dopaje y el tipo de radiación utilizada.

En ambas columnas los materiales fueron irradiados con partículas betas provenientes de una fuente de $^{90}Sr/^{90}Y$, entregándole 296.30905 Gy. En esta columna se encuentra también la siguiente información: Nombre del archivo que crea Winrem para cada lectura, Dosis total absorbida en nC, C1, C2, C3 y C4 son las dosis por rango de canal (C1 de 1-50, C2 de 51-100, C3 de 101-150, C4 de 151-200) en nC, donde solo se trabajará con los primeros tres canales, ya que en este la rampa de calentamiento tiene pendiente cero, y para los propósitos termoluminiscentes no tiene utilidad.

Durante el monitoreo se observa en general una disminución de la dosis total absorbida por la muestra, pero al revisar las dosis para un canal "x" (donde en cada canal podemos localizar en algunos casos picos definidos en la curva de brillo correspondiente a cada curva obtenida después de cada lectura), se encuentran variaciones en su dosis, ya sea una

disminución y posteriormente un aumento, o bien un aumento y después una disminución, los cuales coinciden algunas veces con el aumento o disminución de la dosis de alguno de los canales restante. Estas disminuciones ó aumentos de un canal o pico TL, como se ven en las figuras 38-41 y en la tabla 4, aparentemente están correlacionadas con los aumentos y/o disminución de los canales y/o picos TL restantes.

| K₂YF₅:0.8Tb; Irradiada con Rβ | | K₂YF₅:0.95Tb; Irradiada con Rβ | |
|---|---------------|---|--|
| Temp. Almacenado | 150 °C | 150 °C | |
| t_{Stored}=0min 3045nC C1:1184 C2:1495 C3:320.1 | | t_{Stored}=0min 28760nC C1:9260 C2:15740 C3:3696 | |
| t_{Stored}=1min 1313nC C1:127.3 C2:938.9 C3:211.3 | | t_{Stored}=1min 18090nC C1:551.0 - - C2:13690 - - C3:3795 ++ | |
| t_{Stored}=3min 1155nC C1:92.4 C2:34.6 C3:197.3 | | t_{Stored}=3min 12740nC C1:68.0 - - C2:7883 - - C3:4719 ++ | |
| t_{Stored}=7min 973.1 nC C1:53.19 - - C2:701.7 ++ C3:186.9 - - | | t_{Stored}=11min 12290nC C1:250.0 ++ C2:9919 ++ C3:2068 - - | |
| t_{Stored}=11min 887.7 nC C1:32.07 C2:622.8 C3:196.0 | | t_{Stored}=17min 8222nC C1:70.7 C2:6956 C3:1159 | |
| t_{Stored}=17min 664.8 nC C1:18.16 C2:446.2 C3:164.9 | | t_{Stored}=21min 7179nC C1:45.2 C2:6011 C3:1086 | |

| | | | |
|--|--|---|--|
| <p>$t_{\text{Stored}}=21\text{min}$</p> <p>535.1 nC**</p> <p>C1:23.50 C2:361.1 C3:121.4</p> | | <p>$t_{\text{Stored}}=41\text{min}$</p> <p>4.821 μC</p> <p>C1:0.0196 C2:3.666 C3:1.084</p> | |
| <p>$t_{\text{Stored}}=31\text{min}$</p> <p>532 nC**</p> <p>C1:16.47 C2:322.3 C3:147.8++</p> | | <p>$t_{\text{Stored}}=51\text{min}$</p> <p>3.075 μC</p> <p>C1:0.0130 C2:2.343 C3:0.6567</p> | |
| <p>$t_{\text{Stored}}=41\text{min}$</p> <p>452.3 nC</p> <p>C1:11.41 C2:285.8 C3:127.8</p> | | <p>$t_{\text{Stored}}=61\text{min}$</p> <p>2.301 μC</p> <p>C1:0.0079 C2:1.679 C3:0.5757</p> | |
| <p>$t_{\text{Stored}}=51\text{min}$</p> <p>510.6 nC</p> <p>C1:6.523 C2:280.2 C3:186.9</p> | | <p>$t_{\text{Stored}}=77\text{min}$</p> <p>1.250 μC</p> <p>C1:0.0092 C2:0.9928 C3:0.2223</p> | |
| <p>$t_{\text{Stored}}=61\text{min}$</p> <p>301.5 nC</p> <p>C1:2.120 C2:130.2 C3:140.3</p> | | <p>$t_{\text{Stored}}=107\text{min}$</p> <p>845.3 nC</p> <p>C1:5.399 C2:628.2 C3:172.8</p> | |

Tabla 4. Curvas de brillo del $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Tb}$ 0.8 y 0.95 %.

Este mismo comportamiento fue observado previamente en las curvas de brillo obtenidas de estos materiales al tratárseles de igual manera, pero a temperaturas de 100 °C y 125 °C.

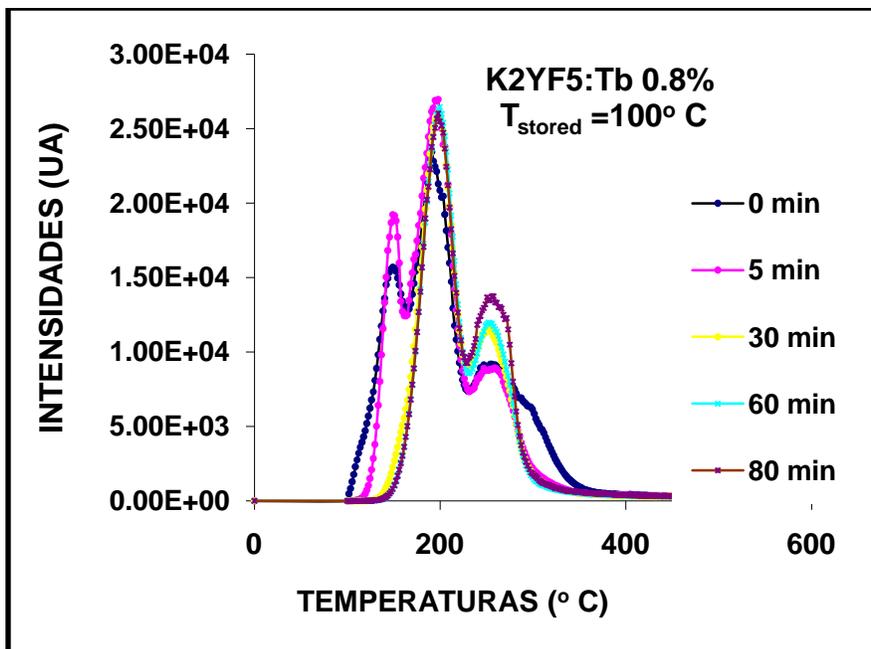


Fig.37. Curvas de Brillo del $K_2YF_5: Tb$ 0.8% para irradiación con $R\beta$, almacenadas a $100^\circ C$.

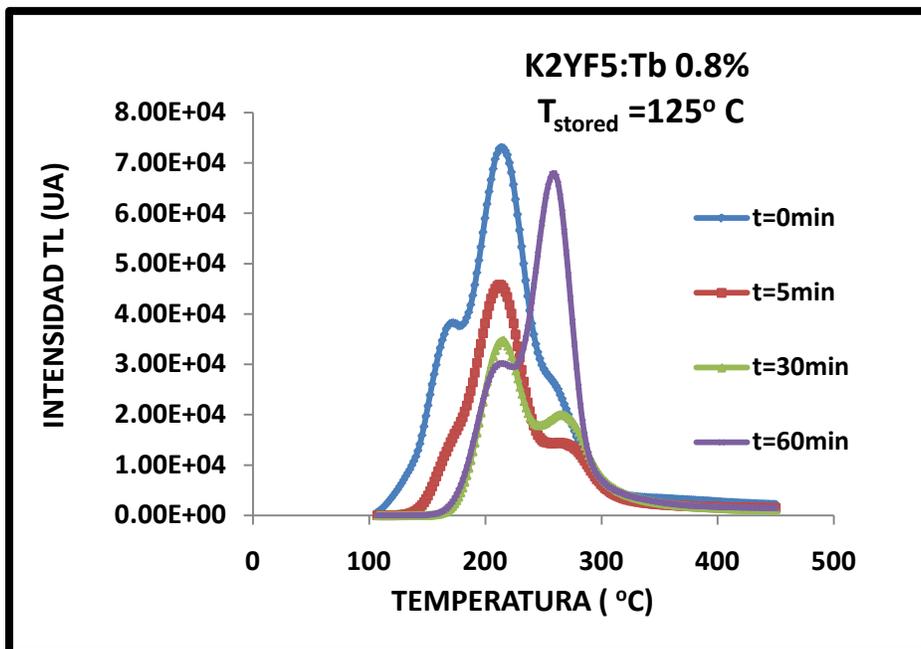


Fig.38. Curvas de Brillo del $K_2YF_5: Tb$ 0.8% para irradiación con $R\beta$, almacenadas a $125^\circ C$.

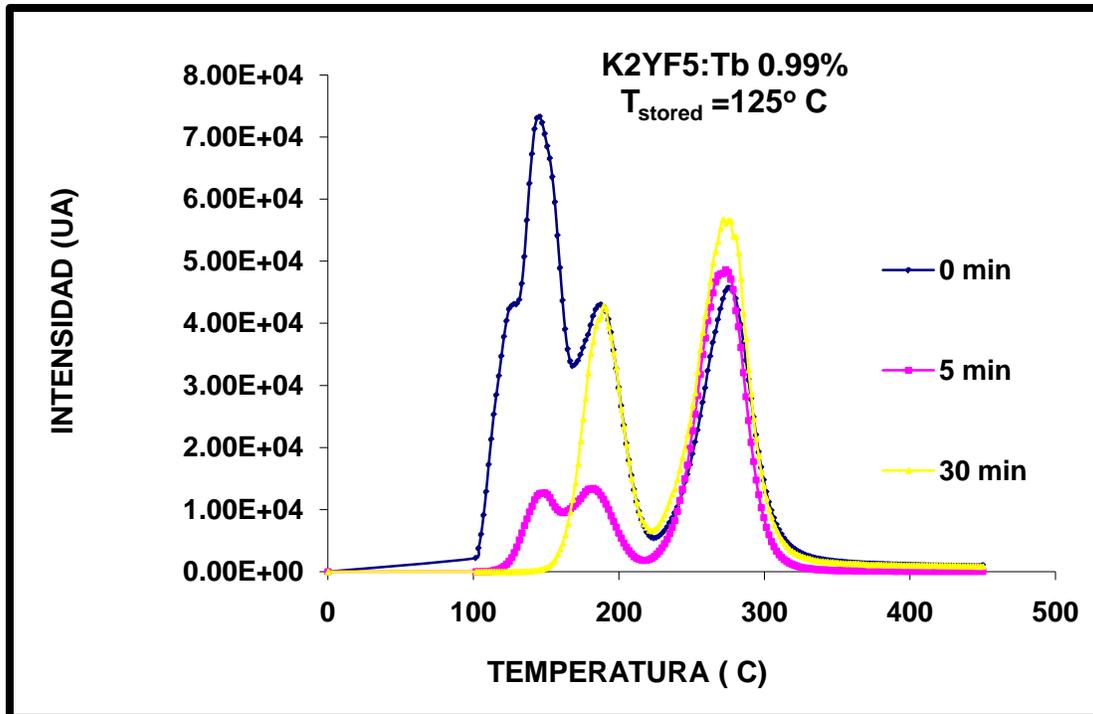


Fig.39. Curvas de Brillo del K₂YF₅: Tb 0.99% para irradiación con R β , almacenada a 125 °C.

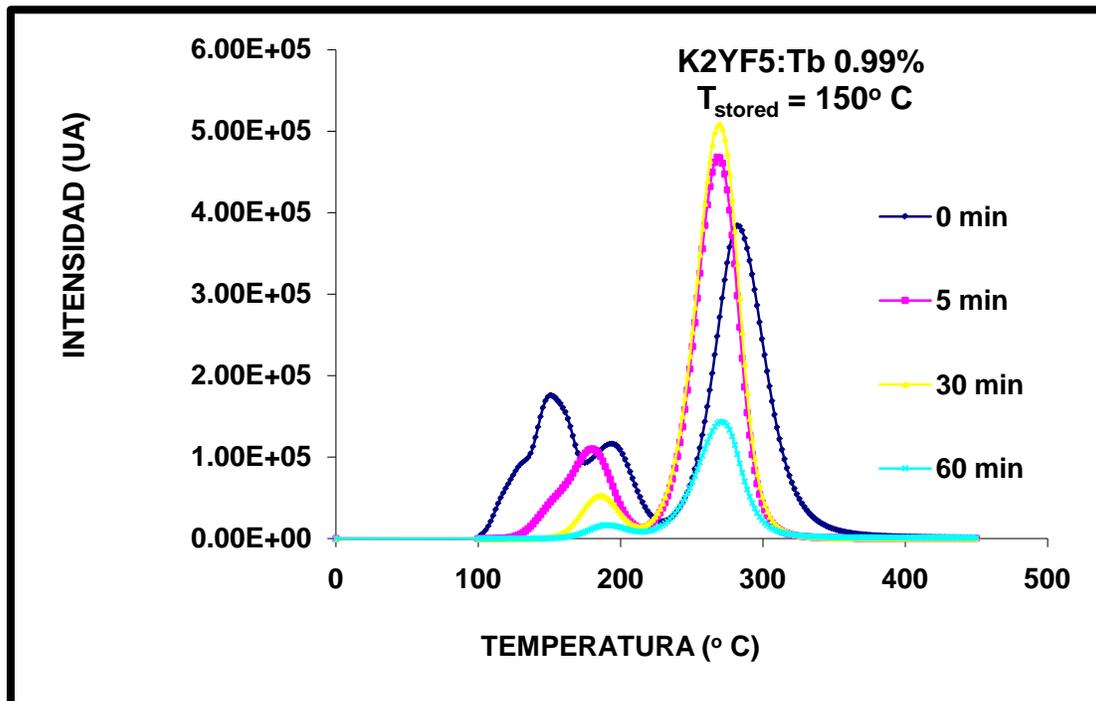


Fig.40. Curvas de Brillo del K₂YF₅: Tb 0.99% para irradiación con R β , almacenada a 150 °C.

En ellas se observa una disminución de la intensidad de algún pico correlacionada con el aumento o aparición de otro pico, o bien en otros casos se observa el ensanchamiento del ancho medio de un pico, correlacionado con la disminución de la intensidad de algún otro pico. En todas las curvas la constante que debe mantenerse es la disminución de la dosis total de la curva de brillo, que fue monitoreada durante el proceso de evolución de las

curvas de brillo gráficas, observándose esto. Todo este proceso se presenta después del almacenamiento a temperatura constante durante diferentes intervalos de tiempo.

Después de irradiar con radiación beta de una fuente de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, se analizaron las curvas de brillo por el método de deconvolución de la curva, obtenidas para los materiales $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}$, dopados con los porcentajes: 0.8%, 0.95% y 0.99%.

En la figura 41, se presenta un ejemplo de la pantalla de salida del GlowFit v1.1, en ella se observan las curvas de brillo del $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}$ 0.95%, obtenida para la caracterización por el método de Deconvolución mediante el GlowFit v1.1²⁶, este software nos entrega la siguiente información en el lado derecho de la pantalla: intensidad máxima por pico (I_m), temperatura de la posición del máximo de intensidad del pico (T_m) y la energía correspondiente por pico observado. Mientras en el lado izquierdo se puede encontrar en la parte superior la dosis integrada por pico y la dosis total integrada, y la figura de merito (FOM), y en la parte inferior la curva de brillo del material correspondiente y el porcentaje de residuo en el ajuste contra la temperatura.

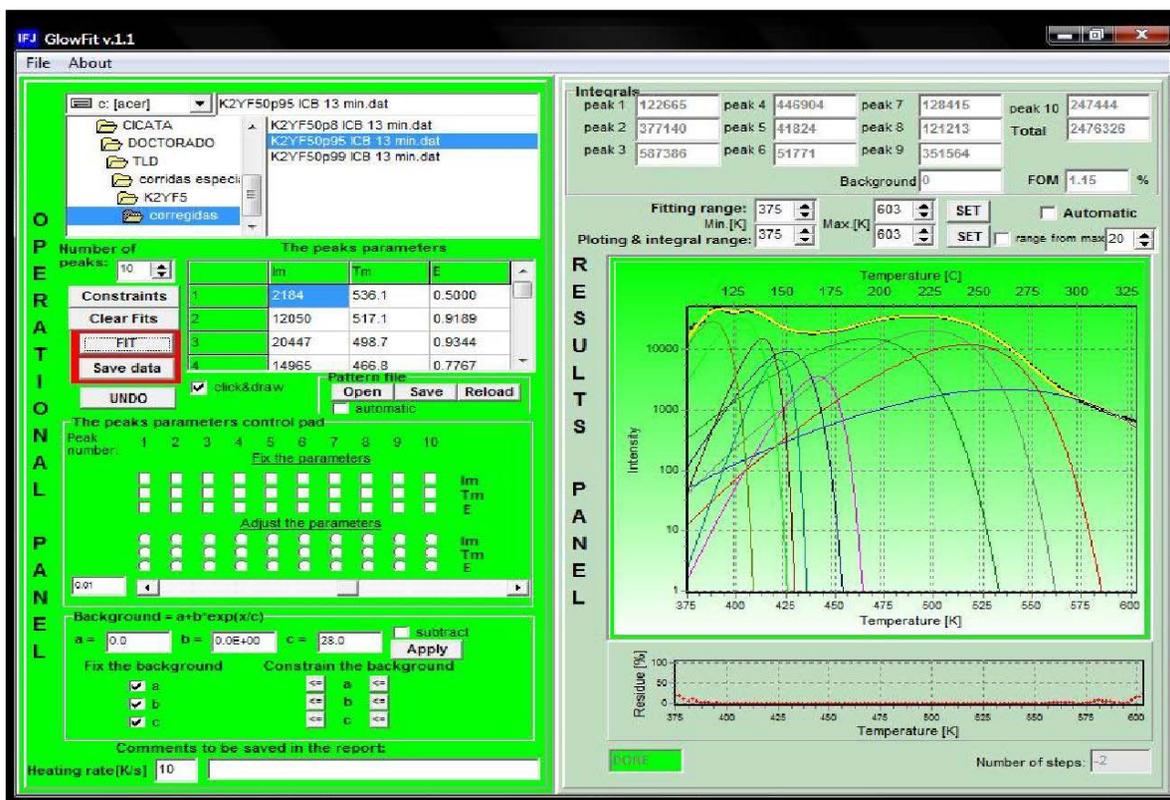


Fig. 41. Pantalla de resultados del GlowFit v1.1²⁶ aplicado al $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}$ 0.95%.

Aunque este programa solo ajusta picos de primer orden cinético, es de mucha utilidad, aunque algunos de los picos sean de mayor orden cinético. Puesto que estos últimos pueden ser descompuestos en una serie de picos de primer orden, con una buena aproximación, mientras el FOM sea lo suficientemente pequeño o menor al 4%.

En todos los casos utilizando este software, se logro ajustar el FOM a un valor menor al 2%, y se utilizaron diez picos para ajustar la curva completa, para cada caso. Además de que el residuo que nos indica que tan bueno es nuestro ajuste y de acuerdo a la curva residual se tiene un porcentaje menor al 10% para el $K_2YF_5: Tb$ 0.99%, mientras para los otros materiales la curva presenta un residual prácticamente de cero a lo largo de la curva de residual.

Se presentan los resultados del uso del programa en la tabla siguiente. (Tabla 5).

| $K_2YF_5: Tb$ | Temperatura Max ($^{\circ}C$) | Energía (eV) |
|-------------------|---------------------------------|---------------|
| 0.8% | 104.3 | 2.5679 |
| FOM: 1.34% | 112.1 | 1.0302 |
| | 123.5 | 0.7034 |
| | 143.8 | 0.9316 |
| | 179.5 | 0.5000 |
| | 205.3 | 0.8759 |
| | 230.3 | 1.1730 |
| | 250.5 | 1.3161 |
| | 300.7 | 1.3420 |
| | 356.5 | 0.6912 |
| 0.95% | 114.95 | 1.7020 |
| FOM: 1.15% | 129.2 | 1.6247 |
| | 140.1 | 2.4073 |
| | 147.85 | 2.6511 |
| | 152.7 | 1.4589 |
| | 168.3 | 1.8757 |
| | 193.6 | 0.7767 |
| | 225.5 | 0.9344 |
| | 243.9 | 0.9169 |
| | 262.9 | 0.5000 |
| 0.99% | 100 | 1.1044 |
| FOM: 1.46% | 107.1 | 0.5011 |
| | 128.5 | 0.9588 |
| | 154.1 | 1.2133 |
| | 166.4 | 0.7357 |
| | 199.7 | 1.2255 |
| | 216.2 | 0.9968 |
| | 253.6 | 0.6298 |
| | 372.9 | 1.2683 |
| | 374.5 | 1.6674 |

Tabla5. Energías de activación y Temperaturas máximas calculadas por método de deconvolución, usando GlowFit v1.1, para los materiales K_2YF_5 dopados con Tb en los siguientes porcentajes: 0.8%, 0.95% y 0.99%.

Se observa que las figuras de mérito son aceptables, y se utilizaron diez picos para ajustar las curvas de brillo obtenidas, donde sus energías de activación oscilan en el rango de 0.5

eV y 2.7 eV para el $K_2YF_5: Tb$ con los tres diferentes dopajes. Se observan picos que probablemente sean el mismo en el intervalo entre 100 °C y 200 °C, aunque los de mayor energía de activación son los correspondientes al material dopado con el 0.95%, mientras los de menor energía son de menor dopaje. Mientras en el intervalo de 200 °C y 300°C el dopado con 0.8% presenta las trampas más profundas energéticamente. En este mismo material la trampa más termalmente estable está en 148 °C.

Los materiales dopados con 0.8% y 0.99% presentan trampas a temperaturas mayores a 300 °C, y las más estables termalmente son las del dopado con 0.99%. Se observa también que el dopado con 0.8% presenta la segunda trampa más profunda energética de todas, en 104 °C, que probablemente esta sea una trampa almacenadora para electrones de trampas de menor temperatura máxima de activación a 100 °C, y posiblemente una trampa precursora de recuperación de señal TL (RTL), después de un tratamiento termal como la aplicación de una rampa de calentamiento lineal, este fenómeno es como el observado en el caso de recuperación de señal luminiscente ópticamente estimulada.

Aunque la trampa más profunda en el material dopado con 0.95% está en 148 °C, la trampa ubicada en 114 °C es lo suficientemente profunda para actuar como precursora o almacenadora de portadores de carga para recuperación de señal TL (RTL), también después de un tratamiento termal como la aplicación de una rampa de calentamiento lineal. Lo mismo se puede asumir para la trampa en 100 °C, para el material dopado con 0.99%. Este proceso se entiende como almacenamiento de la señal TL, por un fenómeno de transferencia termal (RTL por TT).

Aunque el fenómeno de TL-TT aparece en los materiales con una matriz del tipo $K_2XF_5: Tb$, donde $X \equiv Y$ dopados a en diferentes porcentajes, e independientemente del tipo de radiación utilizada. Entonces este fenómeno también fue investigado en el material $K_2LuF_5: Tb$ 0.99%, para ello fue irradiado con R_γ , de una fuente ^{137}Cs . Los tratamientos isotérmicos aplicados al $K_2LuF_5: Tb$ 0.99% fueron a las temperaturas de 120 °C y 140 °C.

En las figuras 42 y 43 se muestran las curvas de brillo, muestreo realizado en diferentes intervalos de tiempo.

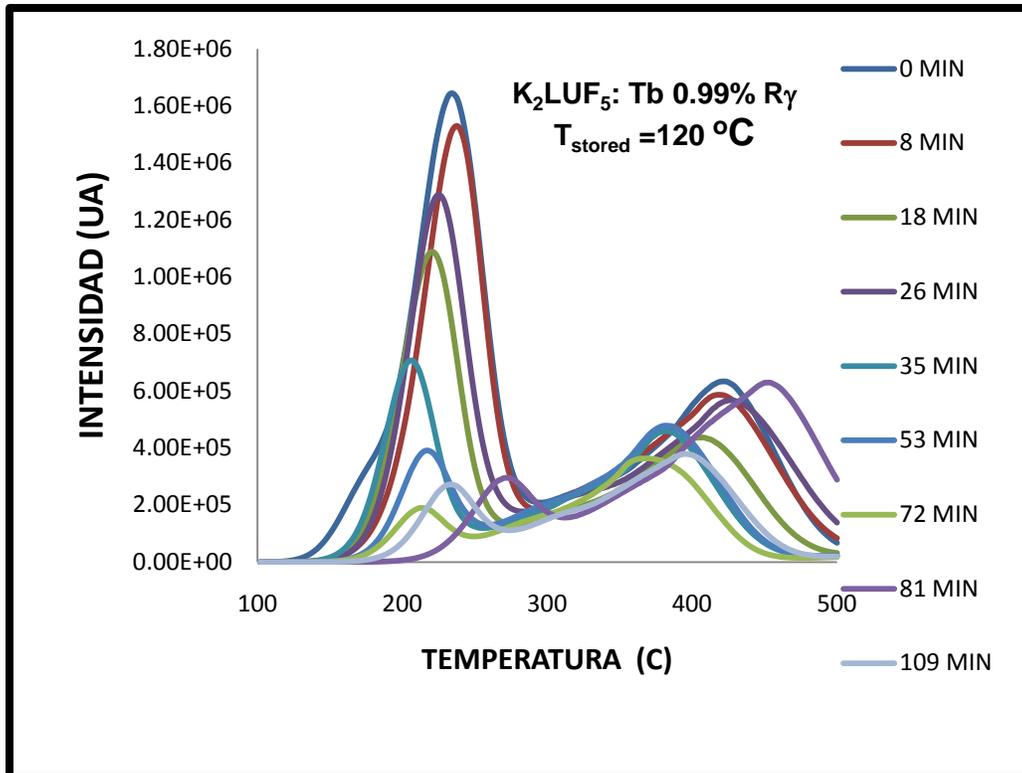


Fig.42. Curvas de Brillo del $K_2LuF_5: Tb\ 0.99\%$ para irradiación con $R\gamma$, almacenada a $120\ ^\circ C$.

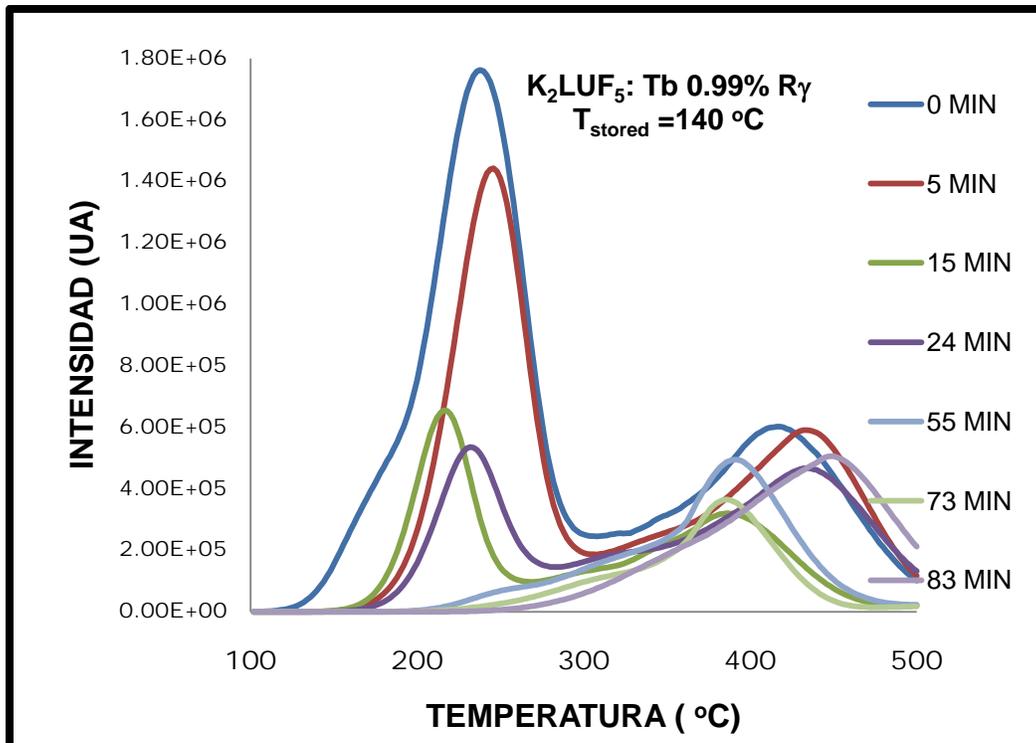


Fig.43. Curvas de Brillo del $K_2LuF_5: Tb\ 0.99\%$ para irradiación con $R\gamma$, almacenada a $140\ ^\circ C$.

Se observa nuevamente una recuperación de la intensidad de algún pico después de un tiempo de almacenamiento del material, o bien la disminución de la intensidad de un pico correlacionada con el aumento de la intensidad de algún otro pico diferente.

Por lo que la TL-TT, parece no ser privativa de los materiales $K_2YF_5: Tb$ en diferentes porcentajes de dopado.

Se realizó también un estudio de las energías de activación de las trampas componentes de la curva de brillo del $K_2LuF_5: Tb$ 0.99%, mediante el método de deconvolución de la curva de brillo, usando nuevamente el GlowFit v1.1²⁶. Figura 44.

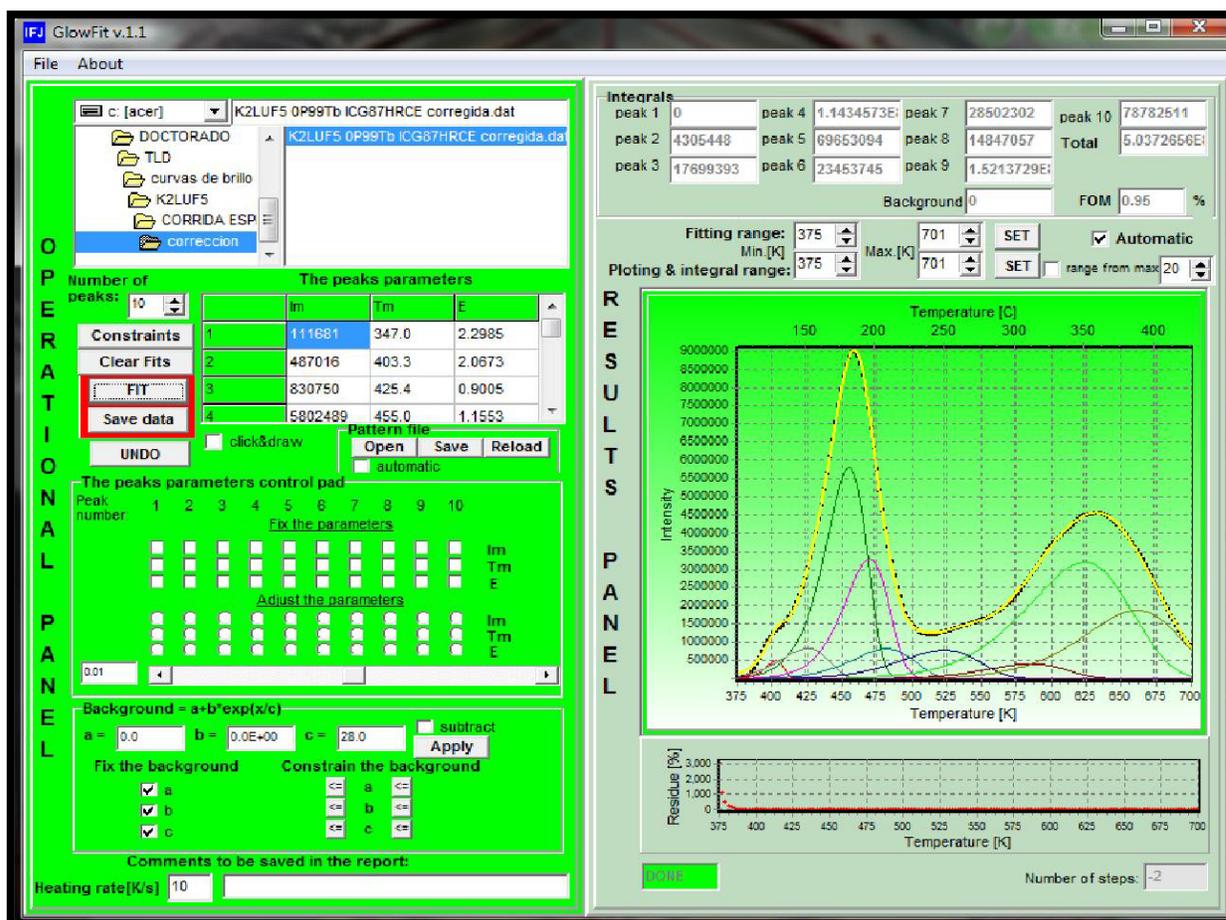


Fig. 44. Pantalla de resultados del GlowFit v1.1²⁶ aplicado al $K_2LuF_5: Tb$ 0.99%.

Se utilizaron diez picos para ajustar la curva del material $K_2LuF_5: Tb$ 0.99%, se consiguió un FOM del 0.95%, lo cual nos habla de un muy buen ajuste de esta curva, además de una curva de residuales de prácticamente cero por ciento. Los resultados se pueden observar en la tabla 6.

| <i>K₂LuF₅: Tb 0.99%</i> | <i>Temperatura Max.(°C)</i> | <i>Energía (eV)</i> |
|---|-----------------------------|---------------------|
| FOM: 0.95% | 73.8 | 2.2985 |
| | 130.1 | 2.0673 |
| | 152.2 | 0.9005 |
| | 181.8 | 1.1553 |
| | 196.8 | 1.1459 |
| | 208.7 | 0.8735 |
| | 249.9 | 0.8000 |
| | 312.3 | 1.0067 |
| | 350.6 | 0.8604 |
| | 387.9 | 1.0417 |

Tabla 6. Energías de activación y Temperaturas máximas calculadas por método de deconvolución, usando GlowFit v1.1, para K₂LuF₅: Tb 0.99%.

Se observa que presenta una trampa con una temperatura máxima de 73.8 °C, aunque es profunda energéticamente, resulta ser un trampa que puede alcanzar su equilibrio termal más rápidamente, respecto de la temperatura ambiente. Sin embargo la trampa a 130 °C probablemente sea una trampa almacenadora para el fenómeno de RTL por TT.

Dado que el RTL por TT no es privativo del K₂YF₅: Tb, entonces se realizó una comparativa de las intensidades máximas, temperaturas máximas y energías de activación de las trampas, determinadas por método de deconvolución de la curva de brillo mediante el uso del software GlowFit v 1.1²⁶, de los materiales K₂YF₅: Tb y K₂LuF₅: Tb irradiados con radiación β de una fuente de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y y posteriormente con radiación γ de una fuente de ¹³⁷Cs.

| | | K₂YF₅:0.8Tb R β 293.89 mGy | K₂YF₅:0.95Tb R β 293.89 mGy | K₂YF₅:0.99Tb Rβ 293.89 mGy | K₂YF₅:0.8Tb R γ 522 mGy | K₂YF₅:0.95Tb R γ 522 mGy | K₂YF₅:0.99Tb R γ 522 mGy | K₂LuF₅:0.99Tb Rγ 522 mGy |
|----------------------|-----------|---|--|---|--|---|---|---|
| T_M | 1 | 104.3 | 105.4 | 100 | 110.5 | 121.6 | 120.7 | 74 |
| (°C) | 2 | 112.1 | 116.4 | 107.1 | 123.6 | 135.9 | 133.6 | 130.3 |
| | 3 | 123.5 | 128.5 | 128.5 | 139.7 | 155.3 | 152.1 | 152.4 |
| | 4 | 143.8 | 130.3 | 154.1 | 172.5 | 186.5 | 168.0 | 182 |
| | 5 | 179.5 | 153.3 | 166.4 | 197.5 | 213.0 | 197.3 | 197 |
| | 6 | 205.3 | 185.9 | 199.7 | 218.0 | 238.7 | 216.3 | 208.9 |
| | 7 | 230.3 | 204.8 | 216.2 | 243.4 | 264.3 | 232.7 | 250.1 |
| | 8 | 250.5 | 229.5 | 253.6 | 284.6 | 283.9 | 376.4 | 312.5 |
| | 9 | 300.7 | 251 | 372.9 | 325.8 | 309.2 | 397.2 | 350.8 |
| | 10 | 356.5 | 270 | 374.5 | 392.3 | 349.7 | ----- | 388.1 |
| E | 1 | 2.5679 | 2.7940 | 1.1044 | 2.7479 | 1.7711 | 2.1716 | 2.2985 |
| (eV) | 2 | 1.0302 | 2.8081 | 0.5011 | 1.1233 | 1.3526 | 1.6511 | 2.0673 |
| | 3 | 0.7034 | 0.8092 | 0.9588 | 1.0260 | 1.0037 | 0.9527 | 0.9005 |
| | 4 | 0.9316 | 1.2122 | 1.2133 | 0.8319 | 0.8755 | 1.0542 | 1.1553 |
| | 5 | 0.5000 | 0.8338 | 0.7357 | 1.3125 | 1.0381 | 1.0113 | 1.1459 |
| | 6 | 0.8759 | 1.0330 | 1.2255 | 1.0813 | 1.2516 | 0.9769 | 0.8735 |
| | 7 | 1.1730 | 1.0430 | 0.9968 | 0.7344 | 1.8255 | 0.5083 | 0.8000 |
| | 8 | 1.3161 | 1.1785 | 0.6298 | 0.8900 | 1.5802 | 1.7666 | 1.0067 |
| | 9 | 1.3420 | 1.2651 | 1.2683 | 0.9986 | 1.4110 | 1.4371 | 0.8603 |
| | 10 | 0.6912 | 0.6751 | 1.6674 | 0.5000 | 0.5000 | ----- | 1.0417 |
| FOM | | 1.34 | 1.16 | 1.46 | 1.26 | 1.66 | 0.89 | 0.95 |
| (%) | | | | | | | | |

Tabla 7. Comparativa de parámetros cinéticos calculados usando GlowFit v1.1²⁶, de los materiales K₂YF₅: Tb 0.99% y K₂LuF₅: Tb 0.99% irradiados con radiación beta y gamma.

Se puede observar que los materiales K₂YF₅: Tb al irradiar con Rβ y Rγ ambas radiaciones, aun cuando no se les entrego la misma dosis, activan probablemente trampas iguales, ya que estos se caracterizan por tener temperaturas de equilibrio termodinámico muy cercanas o iguales entre ellas. En el material K₂YF₅: Tb 0.8% se observa que la primera trampa activada para ambas radiaciones usadas, es profunda energéticamente. Se observa además que los materiales K₂YF₅: Tb 0.8 y 0.99% y K₂LuF₅: Tb 0.99%, al ser irradiados con Rβ y Rγ presenta activación de trampas muy estables termalmente, ya que estas se encuentran a temperaturas mayores a 300 °C, lo cual solo sucede con Rγ en el material K₂YF₅: Tb 0.95%.

Además se presenta en la tabla siguiente, la diferencia promedio de energía de activación entre trampas contiguas, intervalo de temperatura en el cual se encuentran las trampas activadas y el número de trampas, por el tipo de radiación y material.

| | K ₂ YF ₅ : Tb 0.8% | | K ₂ YF ₅ : Tb 0.95% | | K ₂ YF ₅ : Tb 0.99% | | K ₂ LuF ₅ : Tb 0.99% |
|-----------------------------|--|---------------------------|---|---------------------------|---|---------------------------|--|
| Tipo de Radiación | Rβ | Rγ | Rβ | Rγ | Rβ | Rγ | Rγ |
| ΔE _{Prom} (eV) | 0.63 | 0.59 | 0.59 | 0.29 | 0.45 | 0.34 | 0.41 |
| Intervalo de temperatura °C | 104<T _{Max} <180 | 110<T _{Max} <198 | 105<T _{Max} <186 | 121<T _{Max} <187 | 100<T _{Max} <200 | 121<T _{Max} <197 | 74<T _{Max} <197 |
| No. Picos TL | 5 | 5 | 6 | 4 | 6 | 5 | 5 |
| ΔE _{Prom} (eV) | 0.22 | 0.25 | 0.27 | 0.34 | 0.37 | 0.47 | 0.0735 |
| Intervalo de temperatura °C | 205<T _{Max} <250 | 218<T _{Max} <285 | 205<T _{Max} <270 | 213<T _{Max} <284 | 216<T _{Max} <254 | 216<T _{Max} <233 | 209<T _{Max} <250 |
| No. Picos TL | 3 | 3 | 4 | 4 | 2 | 2 | 2 |
| ΔE _{Prom} (eV) | 0.65 | 0.49 | ----- | 0.91 | 0.38 | 0.33 | 0.16 |
| Intervalo de temperatura °C | 301<T _{Max} <357 | 326<T _{Max} <392 | ----- | 309<T _{Max} <350 | 373<T _{Max} <375 | 376<T _{Max} <397 | 313<T _{Max} <388 |
| No. Picos TL | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 | 2 | 3 |

Tabla 8. Comparativa de diferencias de energía entre trampas activas contiguas calculadas mediante GlowFit v1.1²⁶, de los materiales K₂YF₅: Tb 0.8%, 0.95%, 0.99% y K₂LuF₅: Tb 0.99% irradiados con radiación beta y gamma.

Se observa que en general ambos tipos de radiación activan el mismo número de picos TL, a excepción del K₂YF₅: Tb 0.95% para temperaturas mayores a 300 °C y las diferencias promedio de energías son menores 0.65 eV, a excepción nuevamente para el K₂YF₅: Tb 0.95% para trampas a temperaturas mayores a 300 °C, donde es 0.91 eV.

En este punto en general las muestras han sido caracterizadas TL, se observa que presentan RTL por TT, también presentan un TL-TT la cual es factible debido a que la diferencia de energía entre trampas es menor a 0.7 eV, aun cuando algunas de las trampas son profundas energéticamente.

Así pues asumiendo que solo tenemos un tipo de centro de color, creado por el Tb⁺³, al introducirlo como impureza, entonces esperaríamos que las trampas observadas, por los picos en las curvas de brillo de los materiales fueran niveles introducidos en la matriz K₂XF₅, entonces para asegurar que se trabaja con el mismo tipo de centro de color, se realizó espectroscopia ultravioleta-visible. Figura 45.

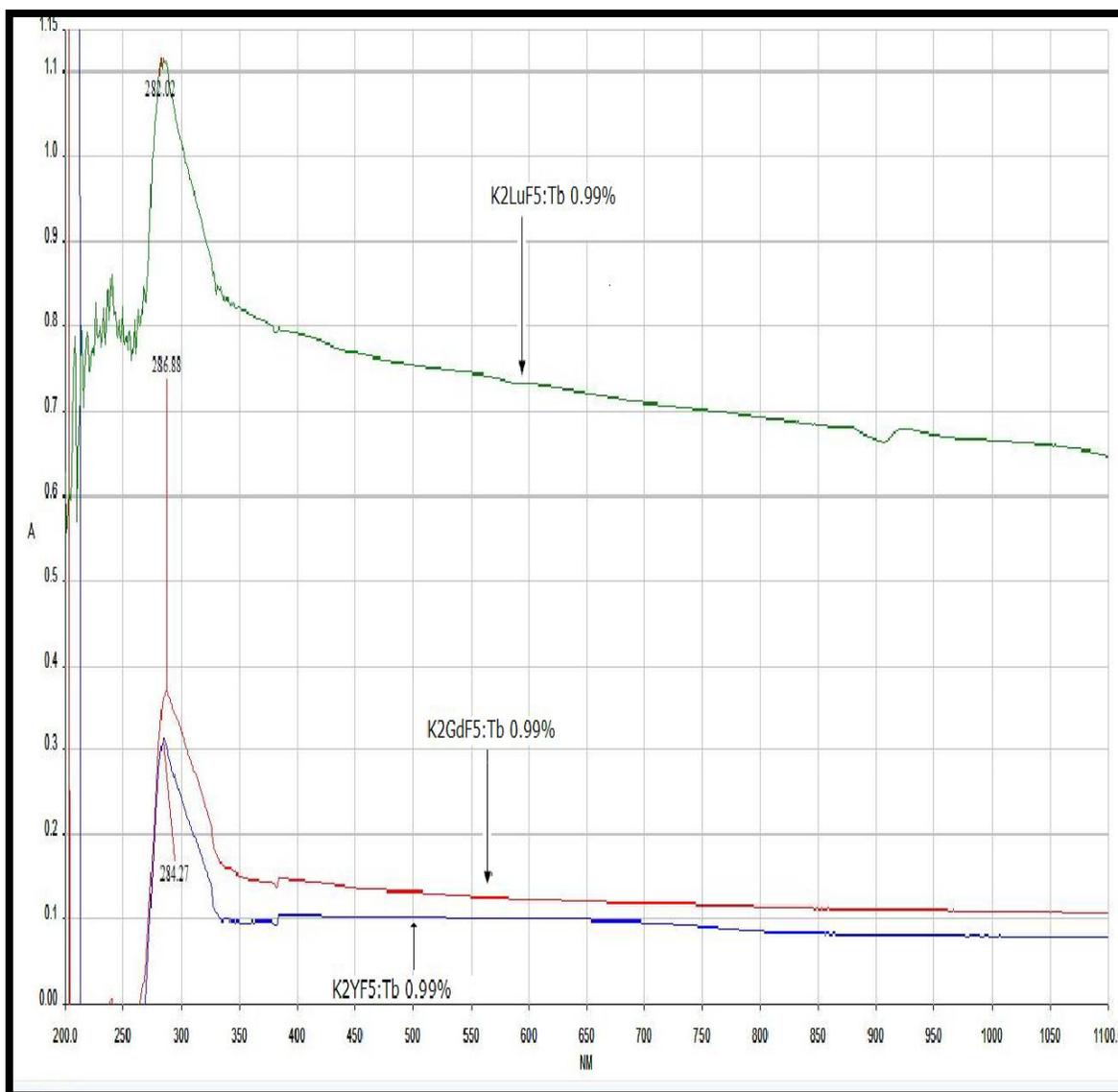


Fig.45. Espectro de Absorción UV-Vis de los materiales K₂YF₅: Tb 0.99%, K₂LuF₅: Tb 0.99% y K₂GdF₅: Tb 0.99%.

Se observa que el máximo más prominente de absorción coincidente para los tres materiales presente en los tres materiales esta en promedio en 284 nm, que se asume corresponde de acuerdo al diagrama de Dieke, a la transición: ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_1$ para el Tb⁺³. Además dado que el pico de absorción es bastante ancho, entonces debe haber muchos estados vibracionales involucrados, por lo que parte de su exceso de energía debe liberarla de manera fonónica, para encontrar su orbital de equilibrio, correspondiente a una trampa electrón, ubicada debajo del mas bajo orbital molecular ocupado (LUMO) de la banda de conducción.

Así que se realizó un estudio TL al irradiar estos materiales con luz UV en 284 nm, y se encontraron las siguientes curvas de brillo. Figuras 46, 47 y 48.

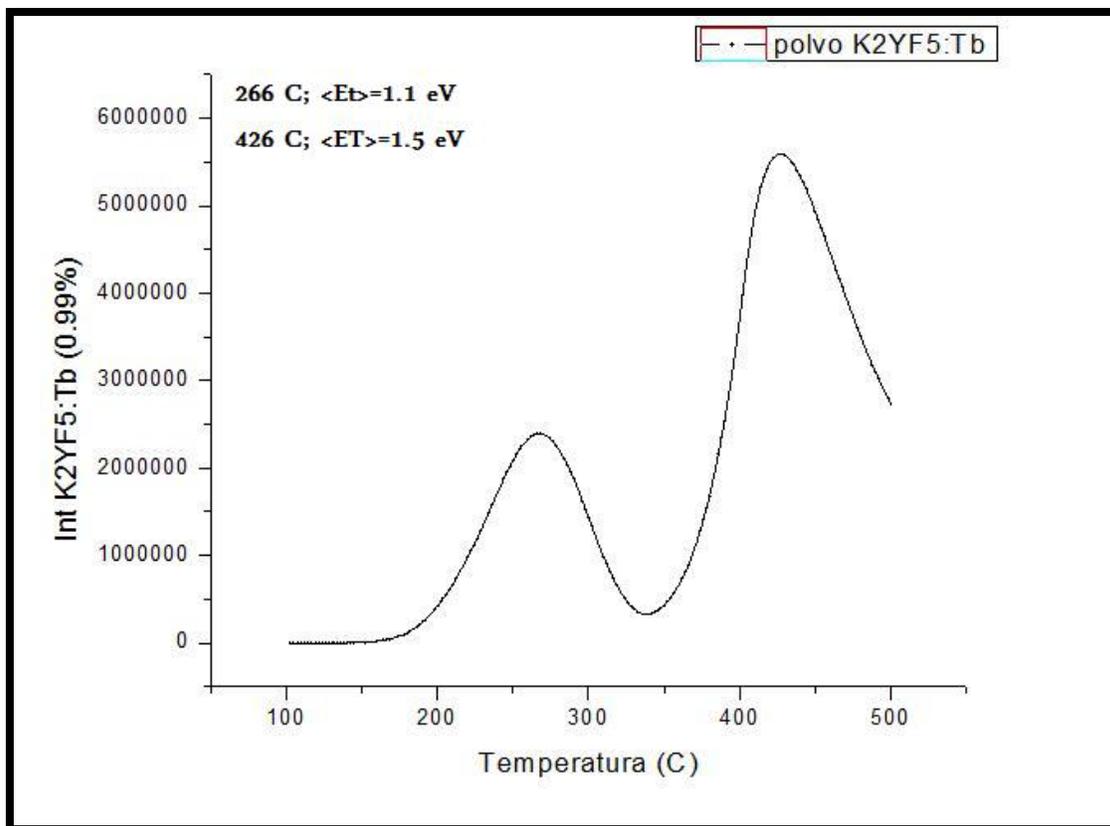


Fig.46. Curva de brillo del $K_2YF_5:Tb$ 0.99% irradiada con RUV en 284 nm de una lámpara de Deuterio.

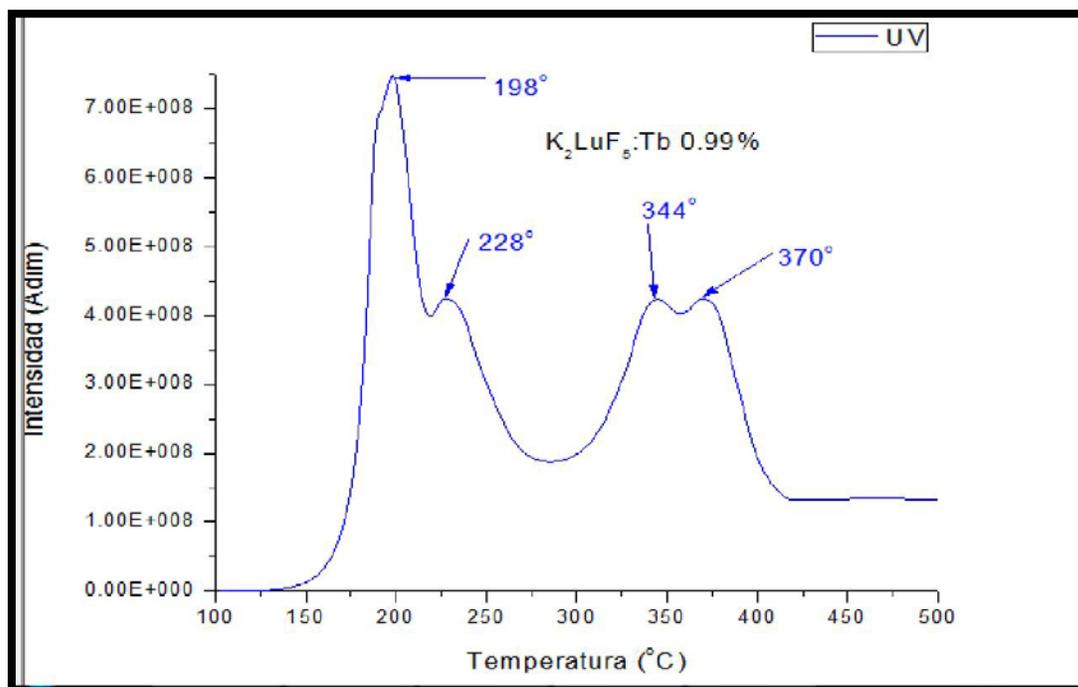


Fig. 47. Curva de brillo del $K_2LuF_5:Tb$ 0.99% irradiada con RUV en 284 nm de una lámpara de Deuterio.

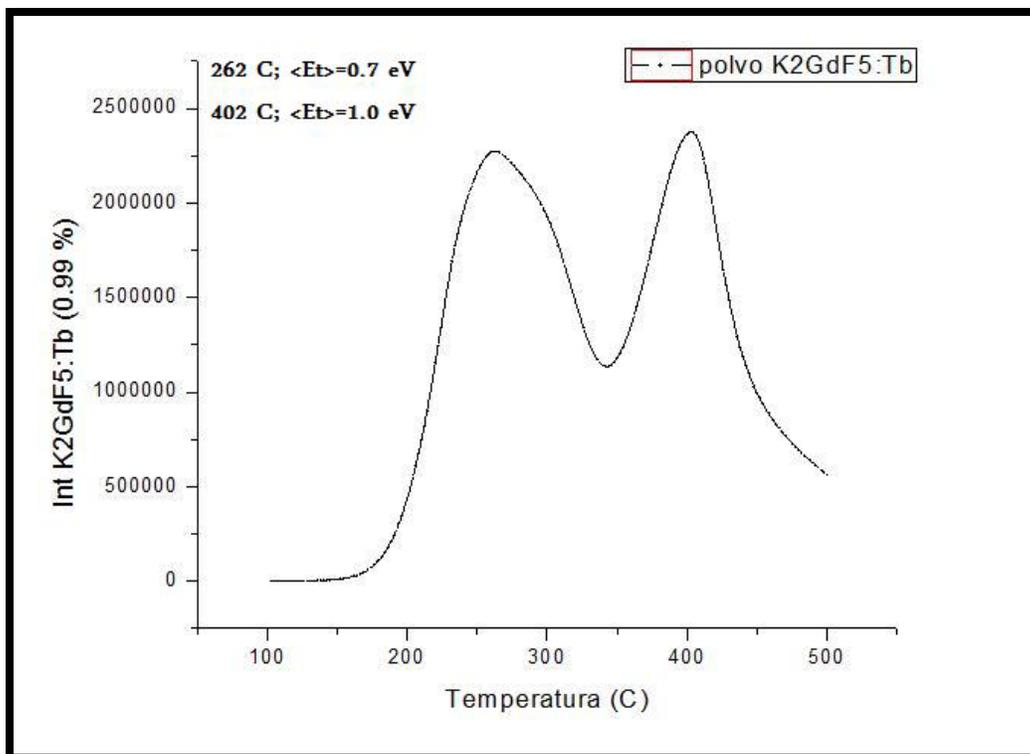


Fig. 48. Curva de brillo del $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Tb}$ 0.99% irradiada con RUV en 284 nm de una lámpara de Deuterio.

Se calcularon las energías de activación por el método de forma de la curva (excepto para $\text{K}_2\text{LuF}_5:\text{Tb}$ 0.99%), encontrándose primeramente que alguno de los picos observados no tenía un orden cinético definido, por lo que esto nos indica que debe haber más trampas involucradas en ese pico. Por lo que se debe aplicar el método de deconvolución de la curva para determinar cuántas trampas son, donde está su temperatura de equilibrio, T_{Max} , y cuales es la energía de activación de estas trampas.

Los resultados se presentan en la tabla 9.

| | <i>Temperatura Max.(°C)</i> | <i>Energía (eV)</i> |
|--|-----------------------------|---------------------|
| <i>K₂YF₅: Tb 0.99%</i> <i>FOM: 1.67%</i> | 220.4 | 1.2318 |
| | 239.0 | 1.1027 |
| | 271.9 | 1.0525 |
| | 299.3 | 1.1594 |
| | 417.85 | 1.8784 |
| | 458.0 | 1.5123 |
| <i>K₂LuF₅: Tb 0.99%</i> <i>FOM: 2.19%</i> | 73.8 | 1.7000 |
| | 190.5 | 2.9989 |
| | 200.9 | 2.3005 |
| | 226.0 | 1.0038 |
| | 264.4 | 0.7583 |
| | 334.9 | 1.8018 |
| | 370.5 | 1.7902 |
| | 399.0 | 0.5911 |
| <i>K₂GdF₅: Tb 0.99%</i> <i>FOM: 1.27%</i> | 216.8 | 1.5495 |
| | 236.5 | 1.1852 |
| | 263.1 | 1.3822 |
| | 291.9 | 1.0101 |
| | 343.6 | 0.7280 |
| | 355.1 | 0.9278 |
| | 402.3 | 1.9001 |
| | 435.9 | 3.0000 |
| | 470.95 | 1.8625 |
| | 484.4 | 1.6240 |

Tabla 9. Energías de activación y Temperaturas máximas calculadas por método de deconvolución, usando GlowFit v1.1, para los materiales K_2YF_5 : Tb 0.99%, K_2LuF_5 : Tb 0.99% y K_2GdF_5 : Tb 0.99%, irradiados con RUV de una fuente de luz de una lámpara de Deuterio, en 284 nm.

Se observa que la RUV activa en general dos centros luminiscentes, cuyas trampas electrón calculadas por el método de deconvolución son similares a las activadas por $R\beta$ y $R\gamma$, aunque la RUV activa trampas electrón más estables termalmente, ubicadas en temperaturas mayores a 400 °C. Tabla 10.

| | <i>Temperatura Max.(°C)</i> | | | <i>Energía (eV)</i> | | |
|--|-----------------------------|--------------|--------------|---------------------|---------------|---------------|
| | <i>RUV</i> | <i>Rβ</i> | <i>Rγ</i> | <i>RUV</i> | <i>Rβ</i> | <i>Rγ</i> |
| <i>K₂YF₅: Tb 0.99%</i> | 220.4 | 216.2 | 216.3 | 1.2318 | 0.9968 | 0.9769 |
| | 239.0 | 253.6 | 232.7 | 1.1027 | 0.6298 | 0.5083 |
| | 271.9 | ----- | ----- | 1.0525 | ----- | ----- |
| | 299.3 | ----- | ----- | 1.1594 | ----- | ----- |
| | ----- | 372.9 | 376.4 | ----- | 1.2683 | 1.7666 |
| | ----- | 374.5 | 397.2 | ----- | 1.6674 | 1.4371 |
| | 417.85 | ----- | ----- | 1.8784 | ----- | ----- |
| | 458.0 | ----- | ----- | 1.5123 | ----- | ----- |
| <i>K₂LuF₅: Tb 0.99%</i> | 73.8 | ----- | 74 | 1.7000 | ----- | 2.2985 |
| | 190.5 | ----- | 197 | 2.9989 | ----- | 1.1459 |
| | 200.9 | ----- | 208.9 | 2.3005 | ----- | 0.8735 |
| | 226.0 | ----- | ----- | 1.0038 | ----- | ----- |
| | 264.4 | ----- | 250.1 | 0.7583 | ----- | 0.8000 |
| | 334.9 | ----- | 312.5 | 1.8018 | ----- | 1.0067 |
| | 370.5 | ----- | 350.8 | 1.7902 | ----- | 0.8603 |
| | 399.0 | ----- | 388.1 | 0.5911 | ----- | 1.0417 |

Tabla 10. Energías de activación y Temperaturas máximas calculadas por método de deconvolución, usando GlowFit v1.1²⁶, para los materiales K₂YF₅: Tb 0.99% y K₂LuF₅: Tb 0.99%, irradiados con RUV, Rβ y Rγ.

De la tabla 9 y 10 se ve que las energías de activación de los diferentes orbitales para los materiales, son más profundas energéticamente para RUV que las calculadas para los otros tipos de radiación. Aunque aparentemente no se activan algunas trampas electrón con RUV, a comparación con las otras radiaciones utilizadas, no significa que no estén presentes como estados meta-estables debajo del LUMO, y que no estén actuando en el fenómeno de la TL.

Así pues, por lo anterior debemos modelar la estructura electrónica, con la finalidad de conocer de manera más precisa y aproximada los diferentes orbitales involucrados en la TL. Para ello se realizaron cálculos de DFT, con una metodología de Pseudo-Potenciales de ondas planas de Vanderbilt y una aproximación para la energía de intercambio y correlación LDA y LSDA de Perdew-Zunger y Perdew-Burke-Ernzerhof, con multiplicidad 7.

Se realizó un procedimiento de optimización de la geometría de la celda unitaria conocida del K₂YF₅, encontrándose los siguientes valores para los parámetros de la celda:

$$\begin{aligned} a &= 10.891925 \text{ \AA} \\ b &= 6.680698 \text{ \AA} \\ c &= 7.281829 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Con α , β , γ ángulos rectos. Figura 49.

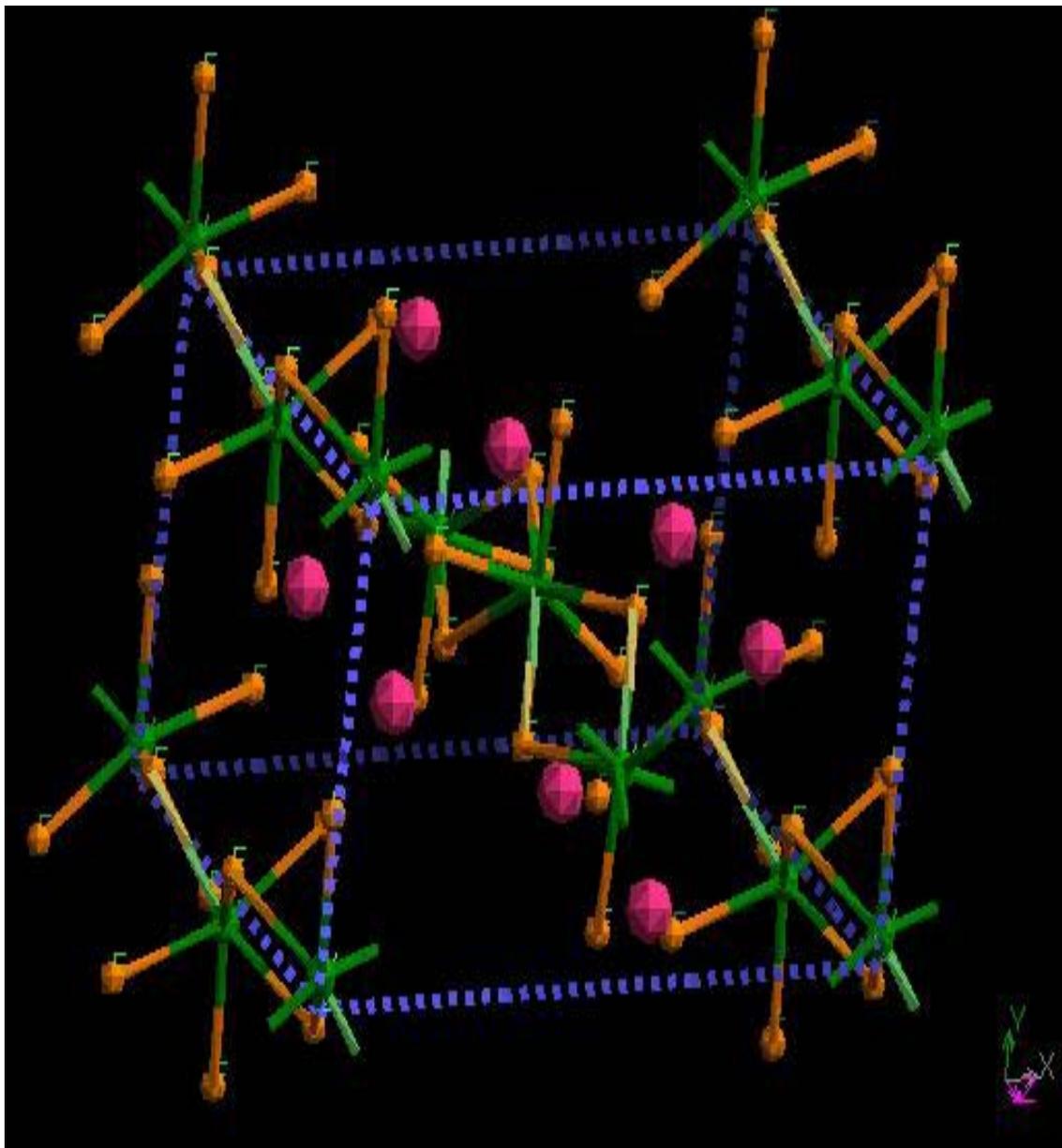


Fig. 49. Celda unitaria del K_2YF_5 . Se observan los Fluoruros en Naranja, los Potasios en Rosa y los Itrios en Verde.

Posteriormente se desplegaron las imágenes del HOMO que se encuentra en un orbital de energía: 0.045362 eV y LUMO en un orbital de energía: 7.327601 eV, con la finalidad de ubicar su localización atómica. Figuras 50 y 51, respectivamente.

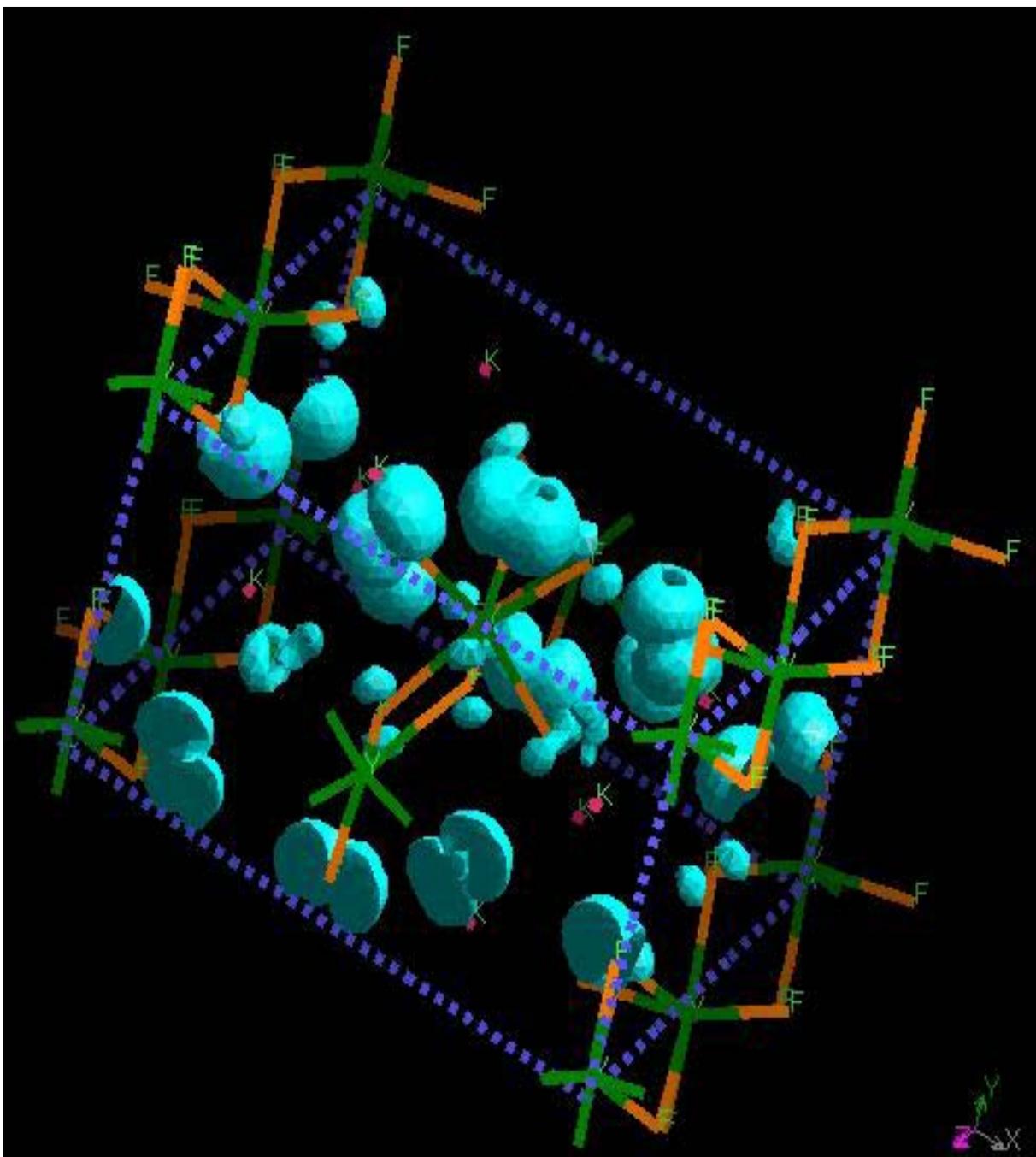


Fig. 50. HOMO del K_2YF_5 .

Se ubica el orbital HOMO en los Flúor, por lo que deben ser orbitales sp.

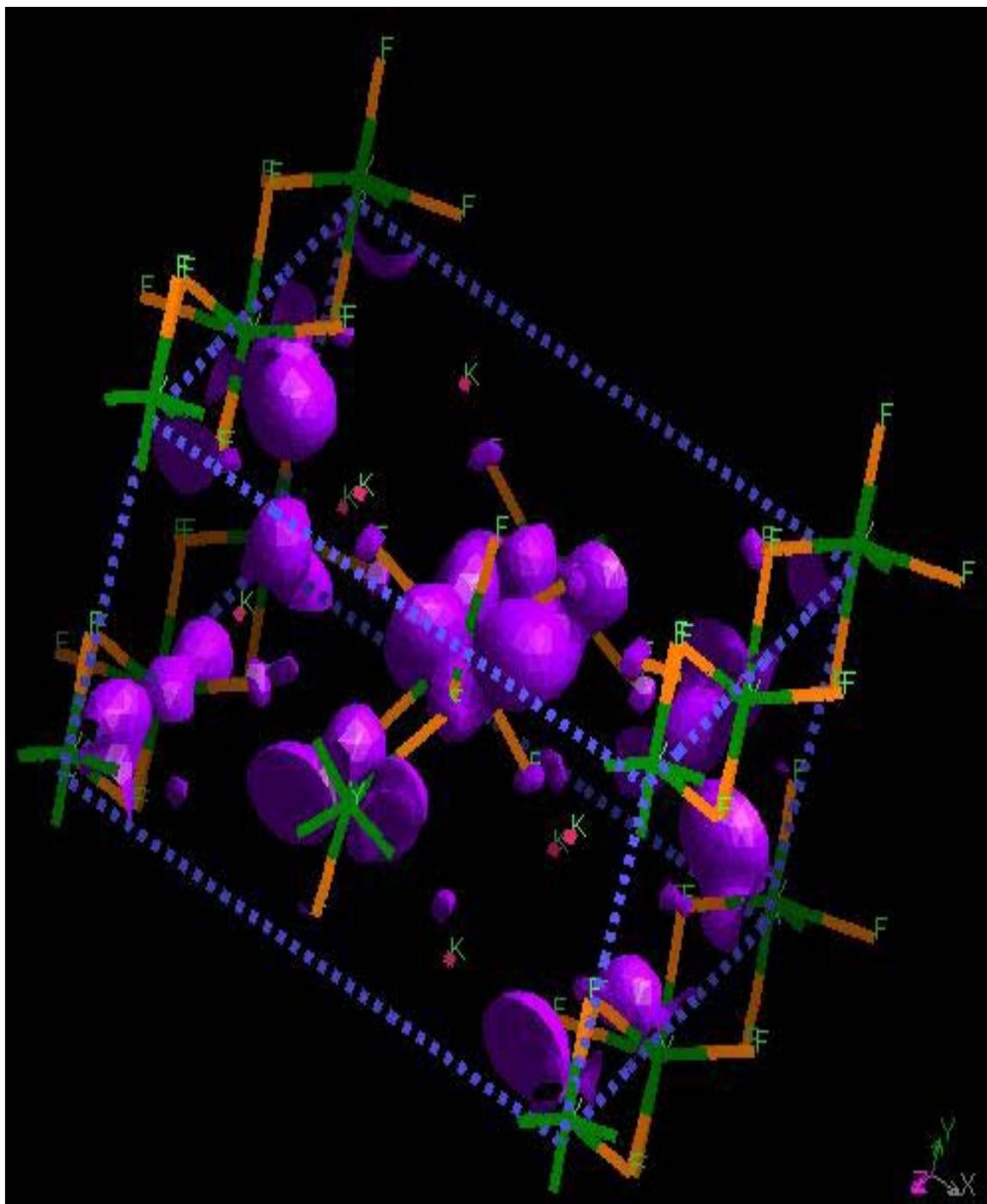


Fig. 51. LUMO del K_2YF_5 .

Se ubica el orbital LUMO en los Itrios, por lo que deben ser orbitales ds. Además se calculó la densidad total de estados, y la estructura de bandas, figura 52.

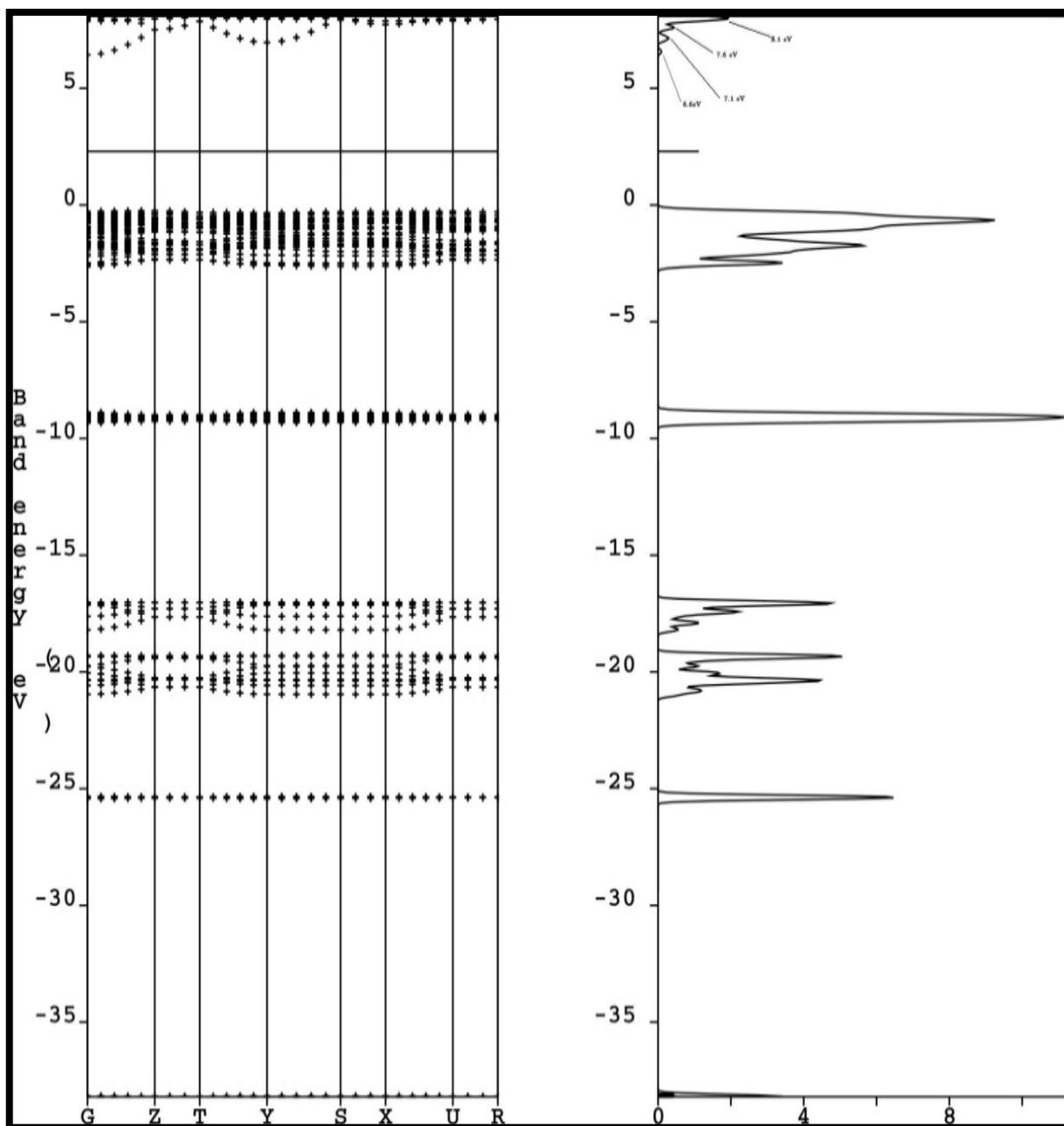


Fig.52. Densidad de estados electrónicos y estructura de bandas del K_2YF_5 .

La banda de valencia se ubica entre -2.285159 eV y 0.045362 eV, mientras la banda de conducción se encuentra entre 7.3227601 eV y 8.290252 eV. Por tanto la banda prohibida tiene un valor de 7.282239 eV, a $0K$ de temperatura. Y el nivel de Fermi se encuentra en 2.4505 eV.

En la estructura de bandas se calculan 59 orbitales en la banda de valencia, donde el HOMO esta en 0.0453662 eV, mientras para la banda de conducción se calculan 4 orbitales, y el LUMO en 7.327601 eV y los siguientes orbitales están entre 8.174365 eV y 8.290252 eV.

También se calculó la absorción óptica del K_2YF_5 , figura 53.

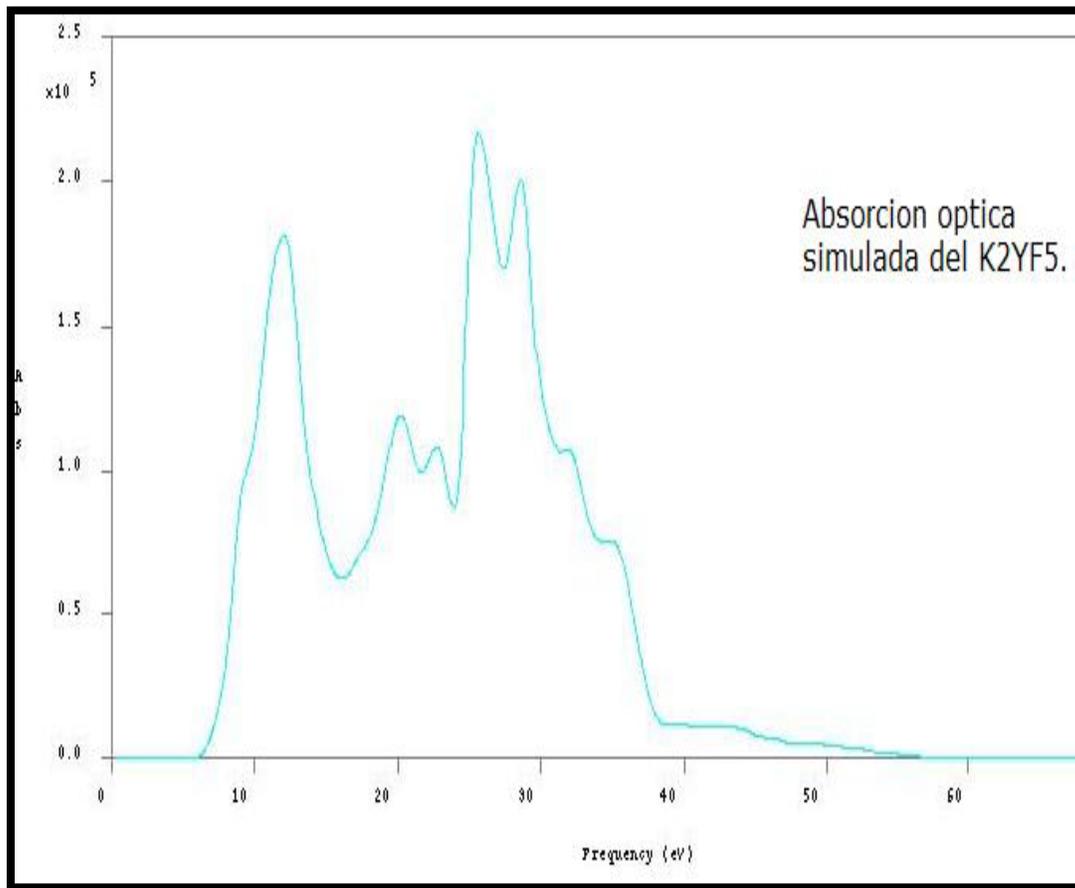


Fig. 53. Absorción óptica simulada para el K_2YF_5 .

Se realizó también la simulación del K_2LuF_5 , utilizando la celda unitaria trabajada en K_2YF_5 , sustituyendo los Y por Lu. Para luego realizar un procedimiento de optimización de la geometría, y después calcular la estructura electrónica. En este caso los parámetros de la celda unitaria calculados son:

$$a=10.903909 \text{ \AA}$$

$$b= 6.671898 \text{ \AA}$$

$$c= 7.281878 \text{ \AA}$$

Con α, β, γ ángulos rectos.

Para este caso la banda de valencia se calcula 87 orbitales, entre -4.961110 eV y -2.225199 eV, donde este último corresponde al HOMO. Figura 54.

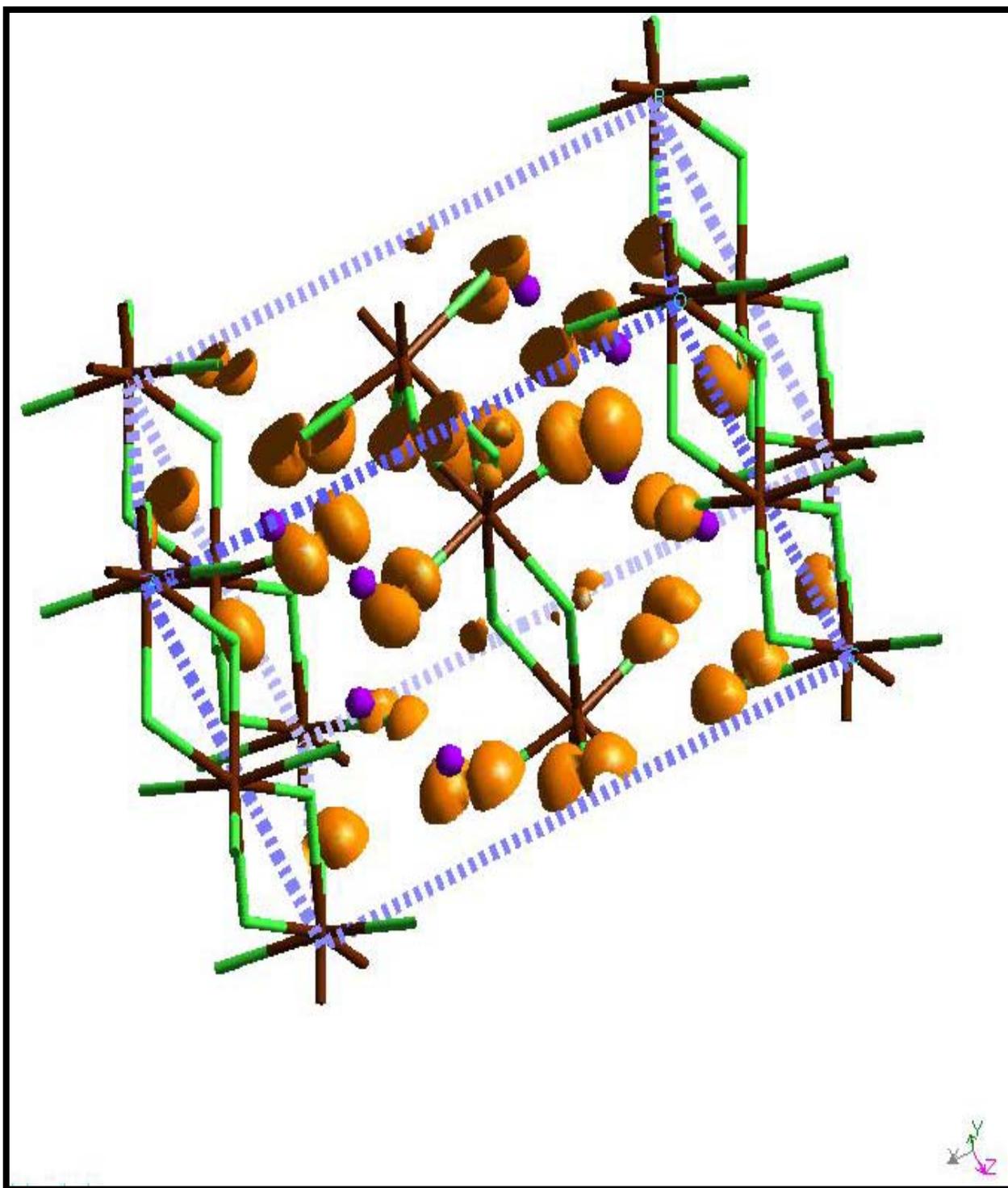


Fig. 54. HOMO del K_2LuF_5 .

Se observa que el HOMO corresponde a orbitales p del Flúor. Mientras la banda de conducción está entre 5.125049 eV y 5.731238 eV, donde se calcularon 4 orbitales, y el primero de ellos corresponde al LUMO. Fig. 55.

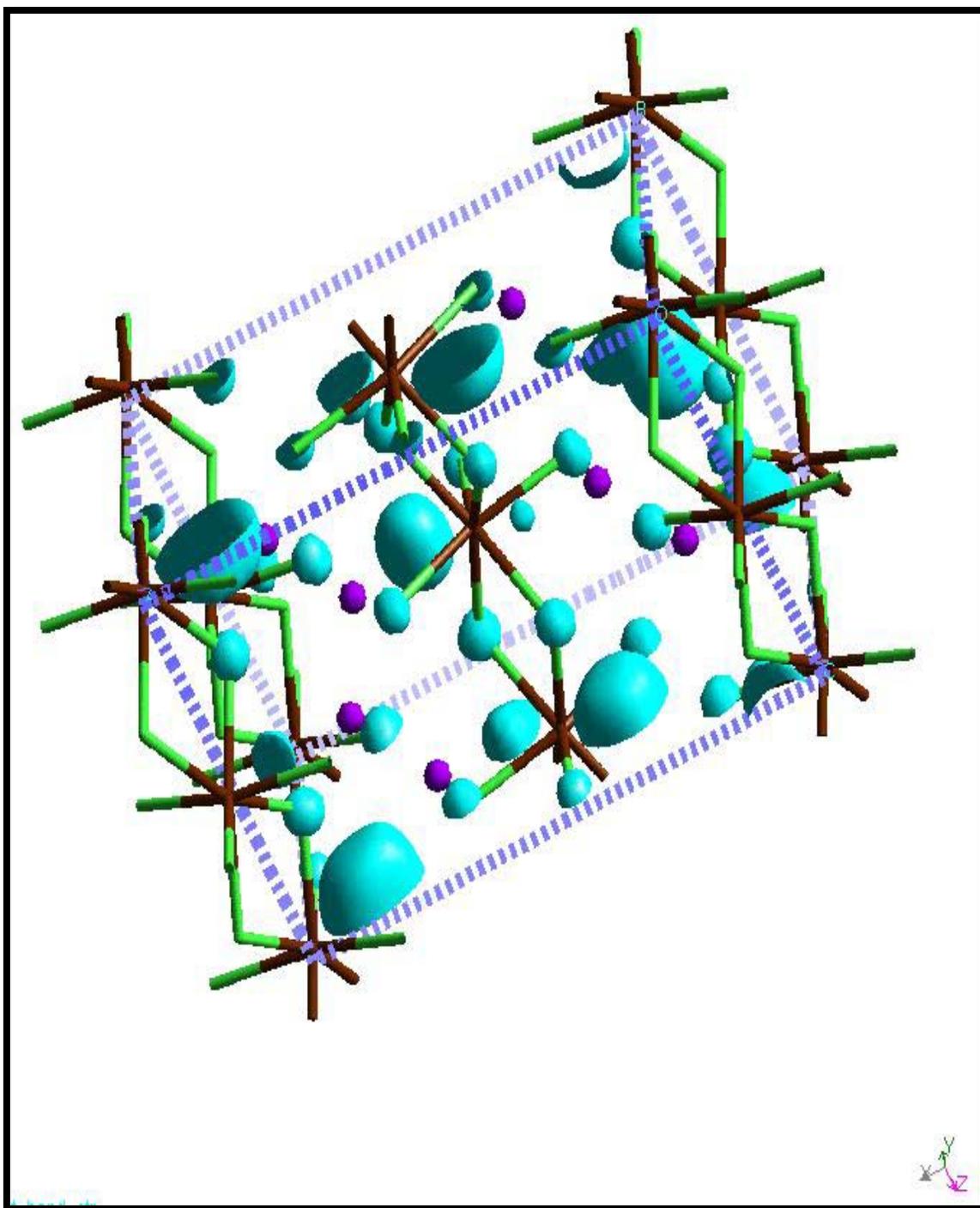


Fig. 55. LUMO del K_2LuF_5 .

Se observa que el LUMO corresponde a orbitales ds del Lu y s de los flúores. Se realizó también el cálculo de la estructura de bandas, de donde se encuentra entonces que la banda gap es de 7.350248, a 0K de temperatura. Mientras el nivel de Fermi se encuentra en 1.5889 eV. Figura 56.

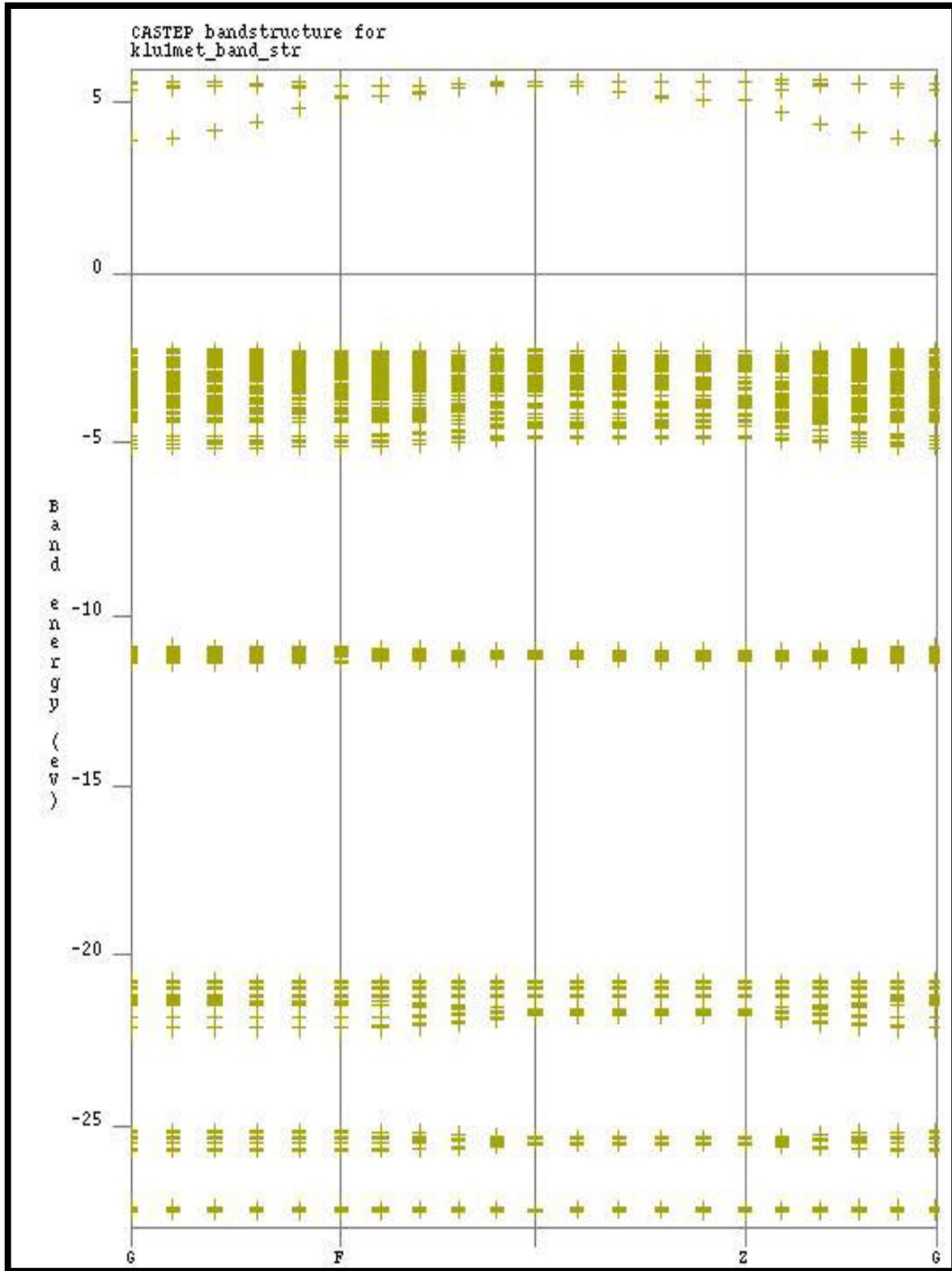


Fig.56. Estructura de bandas del K_2LuF_5 .

Para comprobar que al realizar esa sustitución del Lu por el Y en la celda unitaria del K_2YF_5 , se realizó un estudio de difracción de RX, en una $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, correspondiente a la línea de K_α del cobre. Figura 57.

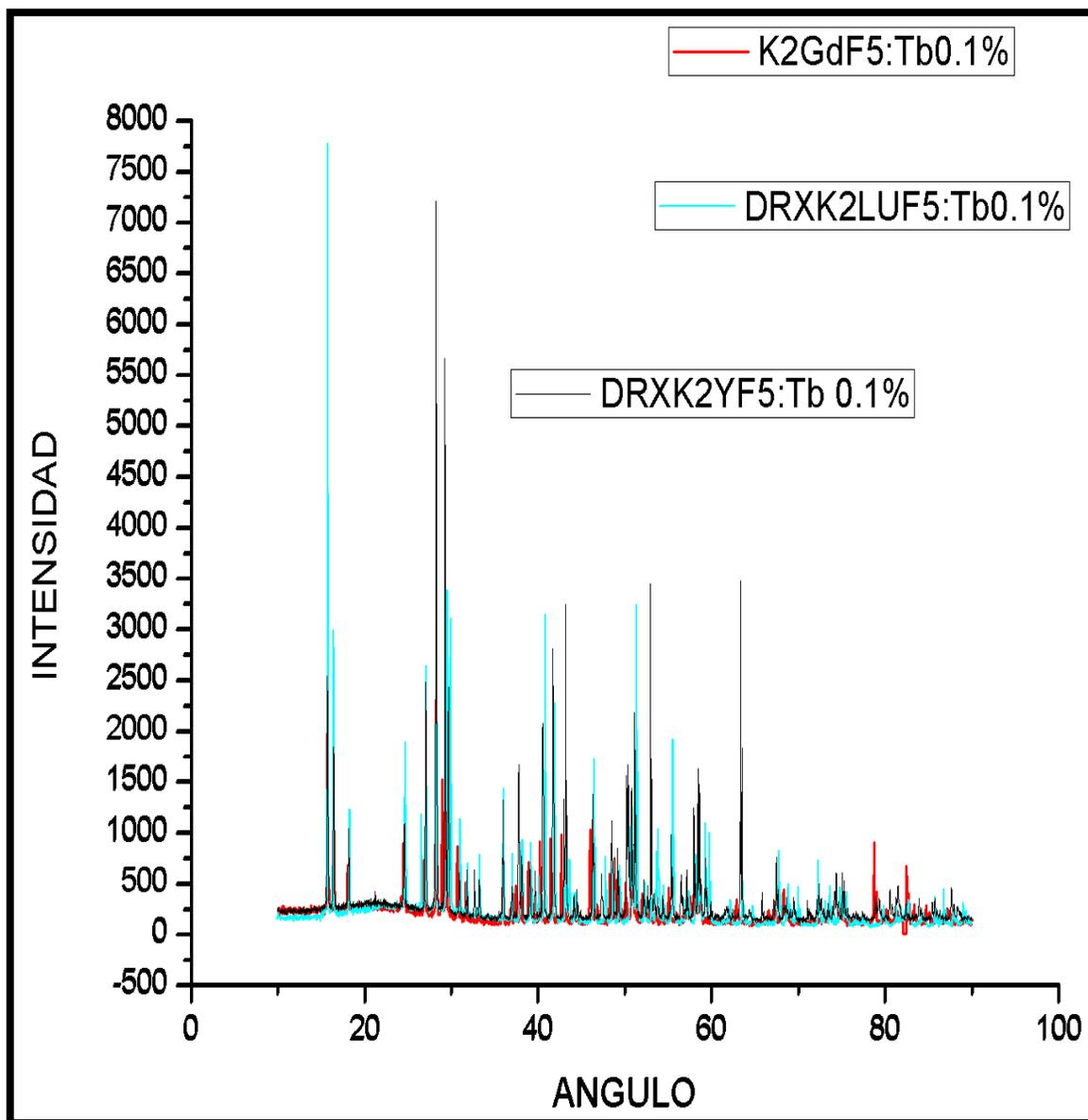


Fig. 57. Espectro de difracción de RX del $K_2YF_5: Tb 0.99\%$, $K_2LuF_5: Tb 0.99\%$ y $K_2GdF_5: Tb 0.99\%$.

Los máximos de difracción de los tres materiales prácticamente se encuentran en las mismas posiciones, aunque no tienen las mismas intensidades, por lo que se puede asumir que la celda unitaria para los tres materiales es la misma.

Además se realizó una simulación del $K_2YF_5: Tb$, en este caso se trabajó nuevamente con la celda unitaria utilizada para el cristal puro, y se intercambia un Y, por un Tb^{+3} con posición:

$$x = -0.08547 \text{ \AA}, y = -0.15636 \text{ \AA} \text{ y } z = 0.11459 \text{ \AA}.$$

En este caso se consideró una multiplicidad de 7 para el terbio, y una población atómica para el orbital f del terbio de 8, para tomar en cuenta el efecto del espín en el desdoblamiento de los orbitales. El cual está ligado con los flúores ubicados en:

| $X (\text{Å})$ | $y (\text{Å})$ | $z (\text{Å})$ | <i>Longitud de la liga</i> (Å) |
|----------------|----------------|----------------|---|
| -0.74593 | -0.76780 | -1.16966 | 2.25424 |
| -0.71680 | -0.71312 | 1.06188 | 2.25110 |
| 0.10264 | 0.89503 | -0.3545 | 2.16025 |
| 0.84836 | 1.36067 | 0.80378 | 2.27811 |
| 0.84377 | 1.34307 | -0.88403 | 2.28682 |
| 0.79804 | -0.62299 | 0.01391 | 2.15550 |
| -0.76073 | 0.34044 | -0.01136 | 2.17431 |

Se calcularon las densidades de estado parciales de orbitales f . Figura 58.

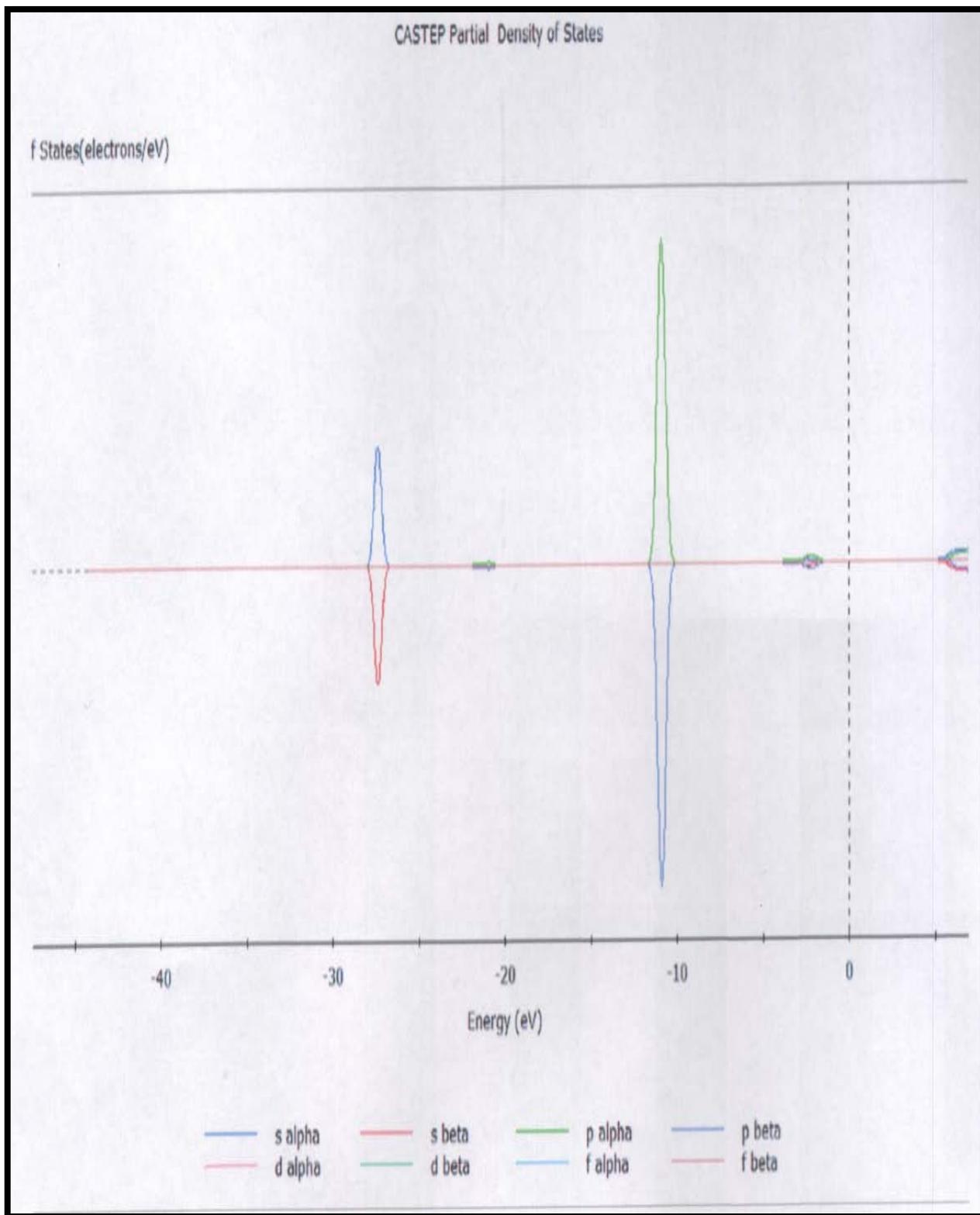


Fig. 58. Densidad parcial de estados de los orbitales *f*.

Se calculo también la densidad de estados total. Figura 59.

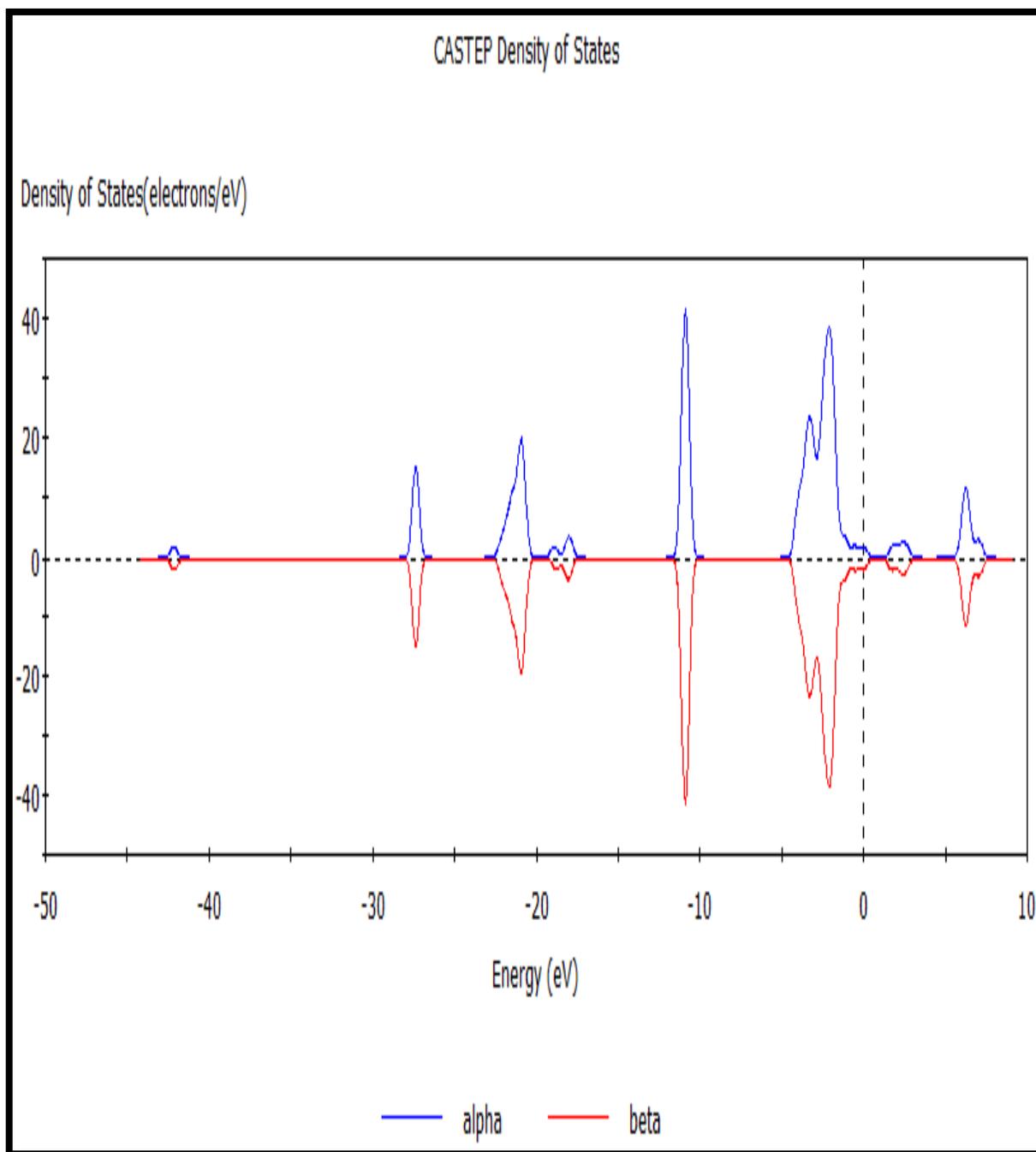


Fig. 59. Densidad total de estados.

Además se calculo la densidad parcial de estados del terbio (figura 60), donde se observa los diferentes orbitales para el terbio distribuidos.

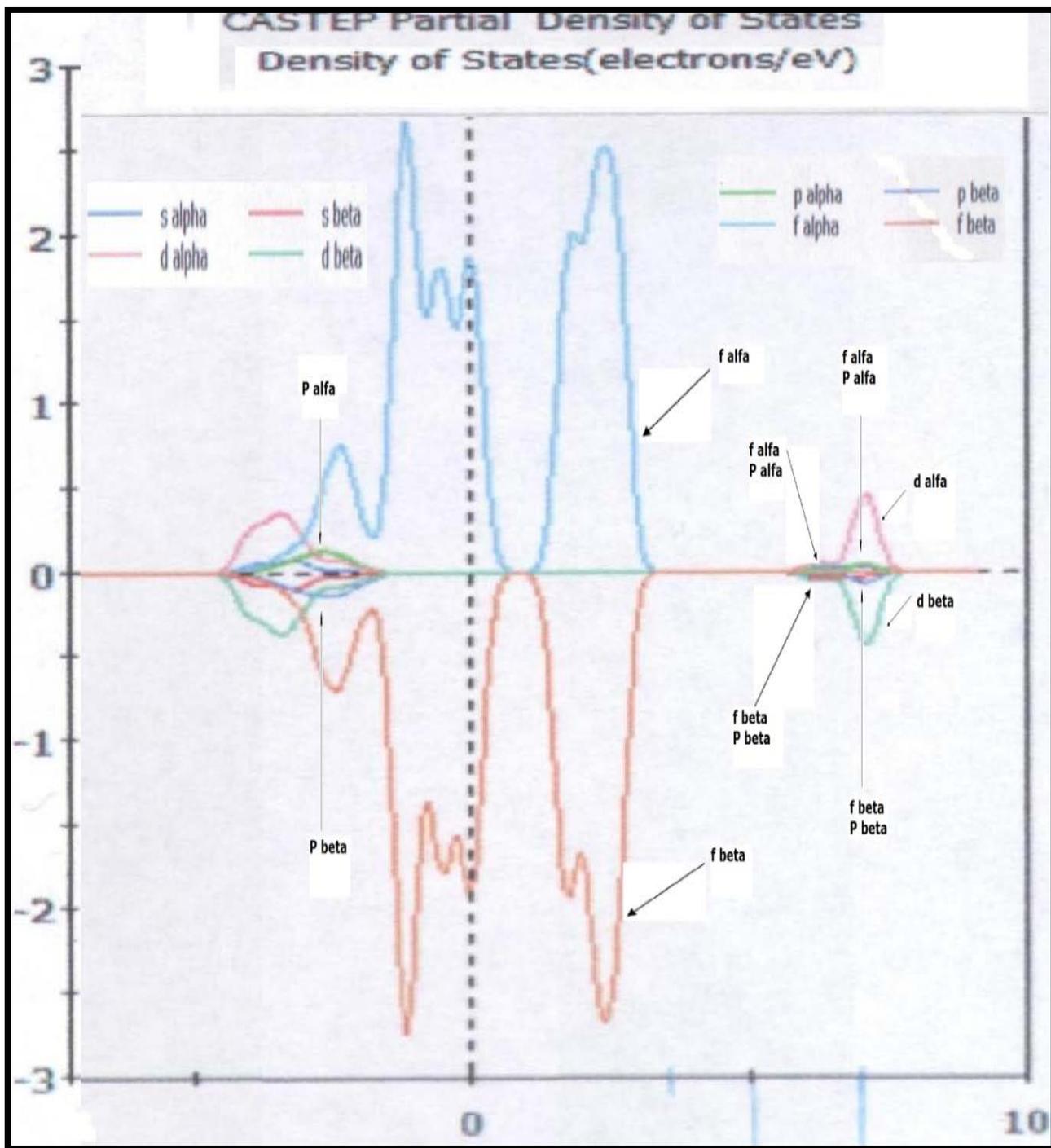


Fig. 60. Densidad parcial de estados para el Tb.

En esta ultima figura primeramente se observa una mezcla de orbitales en estados ubicados en energías entre 5 y 10 eV.

Se calculó también la estructura de bandas electrónicas del $K_2YF_5: Tb$. Figura 61.

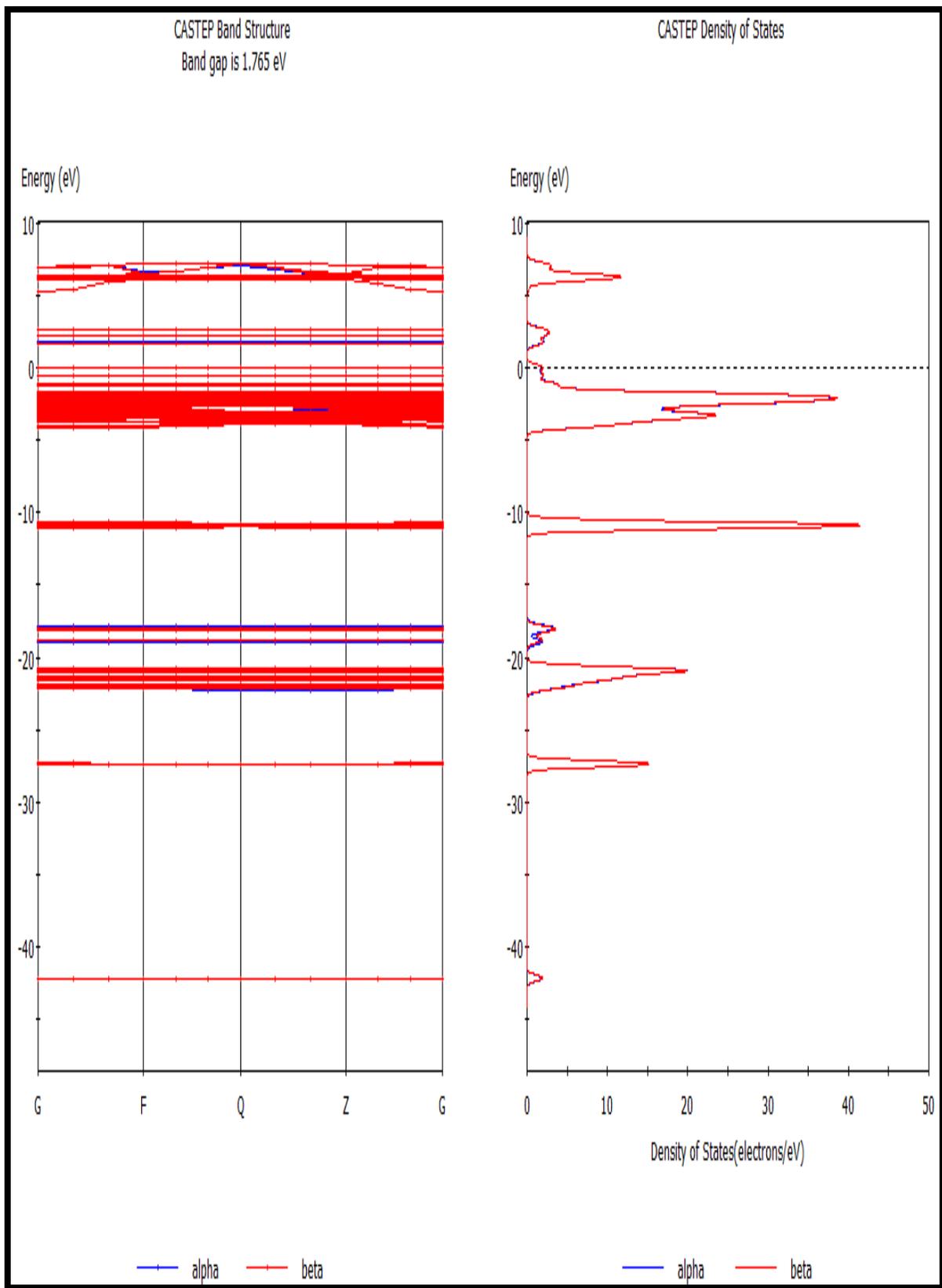


Fig. 61. Estructura de bandas electrónicas del $K_2YF_5: Tb$.

Se observa que aparecen nuevos orbitales entre 0.0453662 eV y 7.327601 eV, que no se encontraban en la simulación del cristal puro, ya que este intervalo correspondía a la banda prohibida. Dado que el HOMO se encuentra en 0.0453662 eV, el nuevo HOMO se encuentra en 3.2 eV y corresponden a orbitales *f*, mientras el LUMO está en 7.327601 eV, el nuevo LUMO se encuentra en 5 eV, que corresponden a orbitales mezclados de *f*, *p*, *d*.

En los cálculos se realizó una simulación del patrón de difracción de RX como comprobación del trabajo hecho. En ella se encuentra que la posición de los máximos difracción simulados es correspondiente a los máximos de difracción de RX experimentales.

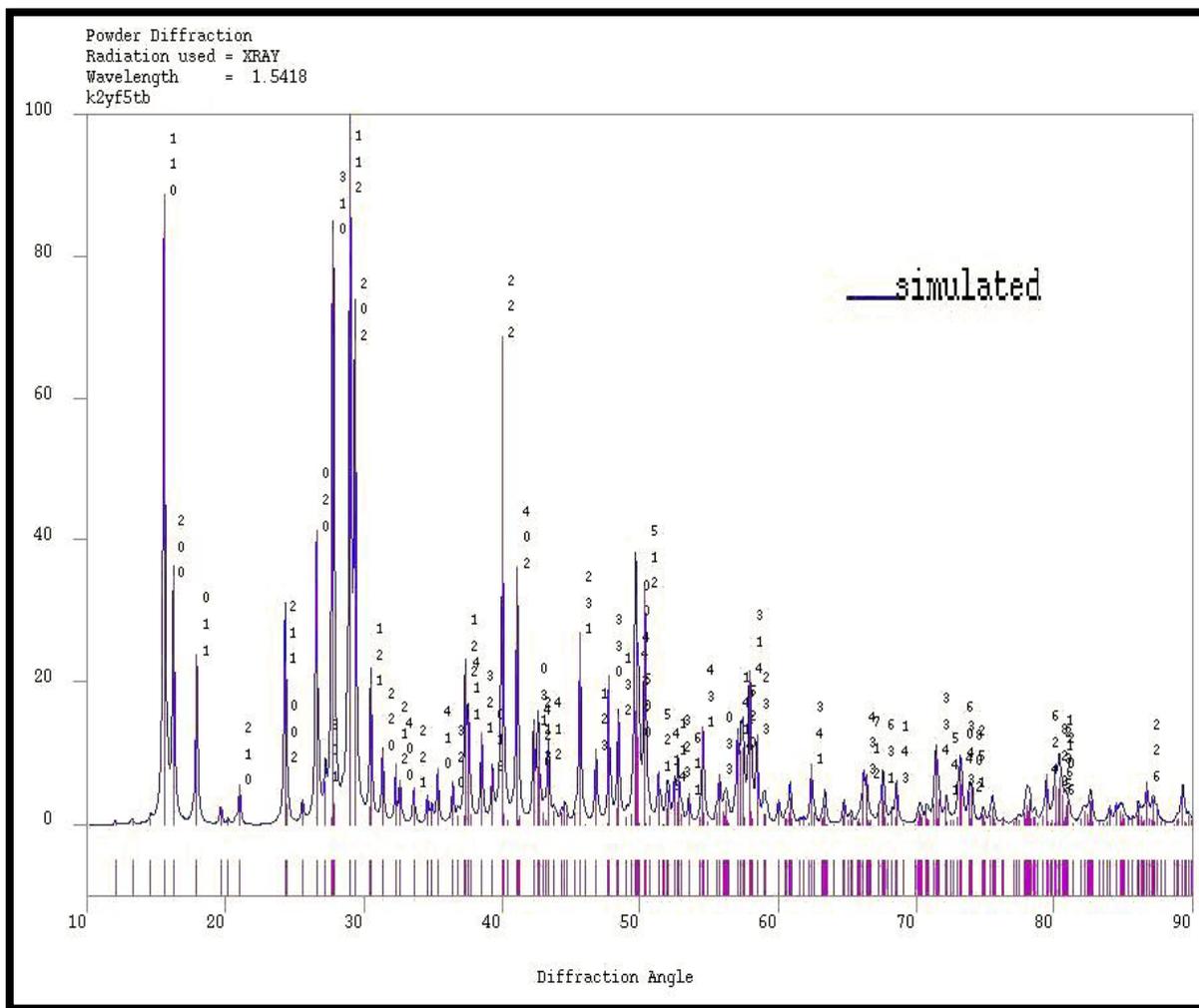


Fig. 62. DRX del $K_2YF_5: Tb\ 0.99\%$ experimental y simulado.

CAPITULO 5: DISCUSIÓN.

El objetivo principal de este trabajo de tesis de doctorado es el estudio del fenómeno de Termoluminiscencia Termo-Transferida, el cual básicamente consiste de la transferencia de cargas atrapadas entre las diferentes trampas electrón, las cuales actúan como centros de color, durante procesos isotérmicos a temperaturas mayores que la ambiente.

En base a las simulaciones se puede considerar que los materiales K_2YF_5 , K_2LuF_5 son aislantes a temperatura ambiente con una banda prohibida de 7.28239 eV y 7.350248 eV, respectivamente. Se encuentra además que el orbital más alto ocupado (HOMO) corresponde a s y p del Flúor para ambos materiales, aunque su ubicación difiere en su ubicación energética, en el primer material esta en 0.045362 eV y en el segundo en -2.225199 eV, mientras el más bajo orbital ocupado (LUMO) de la banda de conducción corresponden orbitales d y s del itrio para el K_2YF_5 , mientras para el K_2LuF_5 corresponden a orbitales d y s del lutecio, aunque la configuración electrónica del Lu es $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ no se observan orbitales f ya que en este caso esta capa es cerrada, pero la capa d no es cerrada, por lo que el LUMO es correspondiente a estos orbitales, y posiblemente a orbitales s.

Debido al tamaño de la banda prohibida de los cristales puros: K_2YF_5 , K_2LuF_5 y K_2GdF_5 , se espera que estos no absorban radiación en el intervalo de energía correspondiente al UV. Entonces con la impurificación del Tb^{+3} , aparecerán estados meta-estables que permitirán la absorción en ese intervalo los cuales están dentro de la banda prohibida.

En la simulación correspondiente al $K_2YF_5: Tb^{+3}$, se encuentra un corrimiento del nivel de Fermi a -4.74201018, trabajando con una configuración de $4f^8 (^7F_6)$, claramente en la DOS una disminución de la banda prohibida a 1.765 eV. Así pues el dopado con una tierra rara, en este caso terbio, entonces los orbitales 4f 6s del Terbio se integran en la región correspondiente a la banda gap del cristal puro. Estos orbitales nuevos en el cristal puro, en el caso de encontrarse debajo del HOMO actúan como trampas hoyo, cuando algún electrón fue promovido a un nivel de energía excitado, mientras los ubicados sobre el LUMO actúan como trampas electrón.

De acuerdo a M. Stephan et al, en el Journal of Luminescence del 2005³², presentan una investigación de las transiciones entre los niveles 4f y 5d de tierras raras trivalentes en fluoruros y óxidos complejos, usando Funcional de la Densidad de Espín basado en la aproximación de esfera atómica (código de computacional ASW), entre los fluoruros trabajan el K_2YF_5 , dopados con alguno de las siguientes tierras raras: Ce, Pr y Nd; Ellos argumentan que hay una impredecible posición de las bandas $4f \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ debido a la fuerte covalencia de los estados 5d con la red anfitrión y que esas transiciones son responsables del ensanchamiento de la banda de transición, por lo que no tiene una buena aplicación en lámparas fosforescentes. Refieren que utilizando el modelo de C. W. Thiel et al, en Journal of Modern Optics de 2002³², que es una aproximación de las posiciones de

las bandas de valencia y conducción y los estados f introducidos por la TR^{+3} , en la red anfitrión, calculan las transiciones $4f \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$. Figura 63.

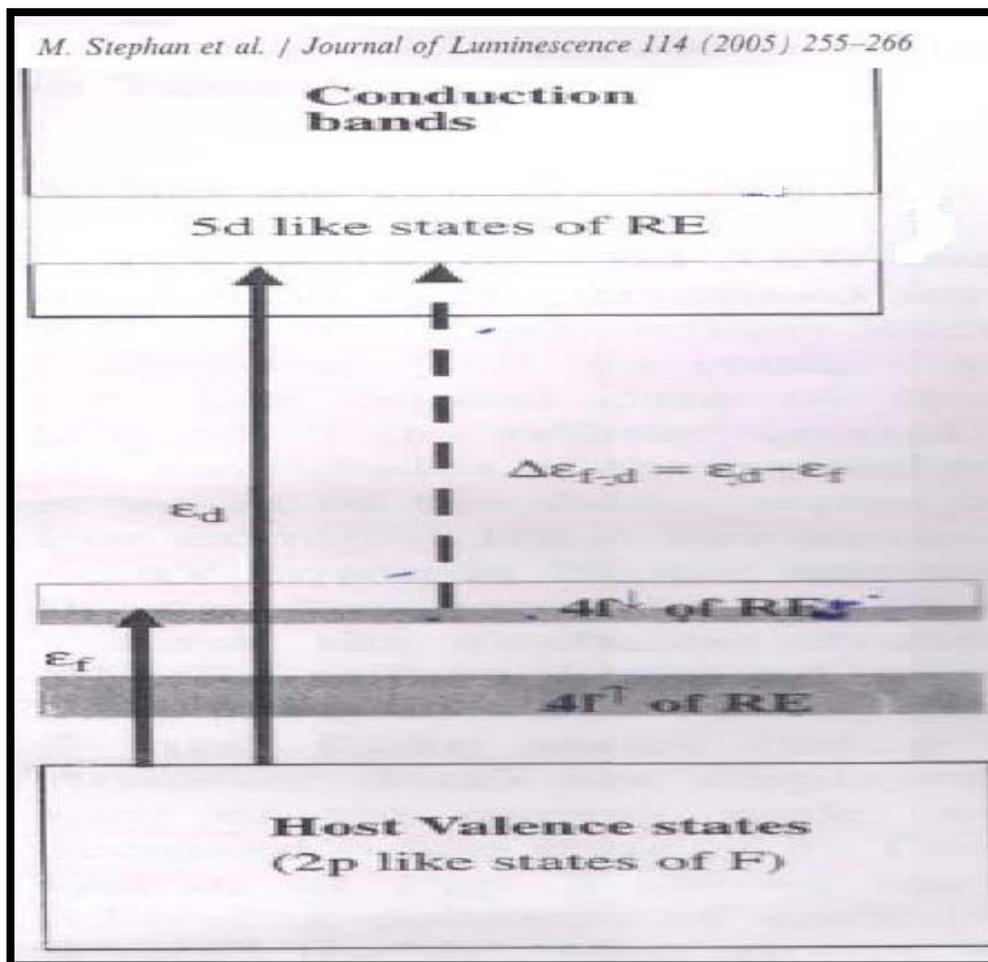


Fig. 63. Modelo de Thiel (2002), para las posiciones de los estados f de TR^{+3} entre la banda de valencia y conducción de la red anfitrión.

Se observa en este modelo que la banda de valencia corresponde a orbitales p del Flúor, de la red anfitrión donde aparentemente se extiende esta a los orbitales semi-ocupados f de la TR^{+3} , mientras los orbitales de la banda de conducción dependen de la red anfitrión. En los casos de los materiales tratados en este trabajo de tesis, son orbitales d y s. A ellos se anexan los orbitales $4f^{n-1}$ y $5d^1$ de la TR^{+3} , por lo que la banda de conducción parece extenderse, al incluir estos orbitales.

En la simulación realizada con primeros principios mediante DFT, con el uso de Pseudopotenciales ultra suaves de Vanderbilt (ver figura 63) se observa claramente que está en acuerdo al modelo de Thiel, aun cuando esta imagen solo corresponde a la densidad de estados parcial del $K_2YF_5: Tb^{+3}$.

Durante las recombinaciones en un material TL se asume que estas deben realizarse entre estados meta-estables (estados atrapantes o trampas electrón), debajo de la banda de conducción (LUMO del cristal puro), hacia la banda de conducción y luego recombinándose con huecos (estados recombinantes), sobre la banda de valencia (HOMO del cristal puro). Ahora tomando que el LUMO se encuentra en 7.32760 eV de acuerdo al

cristal puro, y el nuevo LUMO (LUMO Tb⁺³) está en 5 eV, implica que la energía requerida para activación TL de las trampas electrón en el LUMO Tb⁺³ debe ser de 2.32760 eV. Además si la transición se realizara entre el LUMO Tb⁺³ y el ultimo estado de la banda de conducción, y sabiendo de la simulación realizada para el cristal puro, que el ultimo orbital está ubicado en 8.290252 eV, entonces la energía de activación TL de una transición entre estos estados debería requerir una energía de 3.290252 eV. Por lo que se puede asumir que la energía máxima de activación que pueden tener las trampas TL es 3.290252 eV.

Tomando en consideración las tablas 7 y 9, donde se presentan las energías de activación de los materiales: K₂YF₅: Tb⁺³, K₂LuF₅: Tb⁺³ y K₂GdF₅: Tb⁺³, se ve claramente que sus energías de activación se encuentran entre 3 eV, la energía máxima calculada por el método de deconvolución de algunas trampas al irradiarse con cualquiera de las radiaciones ionizantes utilizadas, y 0.5 eV como la energía mínima calculada también por el método de deconvolución de algunas trampas al irradiarse igual con radiación ionizante utilizada.

Ahora entre el LUMO y la trampa electrón ubicada en el LUMO Tb⁺³, se observa que existen una mezcla de varios orbitales diferentes: f, p y d, ubicados en diferentes energías, por lo que una energía de activación de 0.5 eV es posible que aparezca.

Cuando se da el proceso de recombinación TL, este puede dividirse en dos etapas: promoción del electrón atrapado a la banda de conducción y su posterior recombinación. En la primera etapa la transición que se da es permitida por las reglas de selección, ya que se pasa de un estado 4f → 5d, por la absorción de energía térmica durante la estimulación termal. Mientras en la segunda etapa la recombinación es una transición permitida por las reglas de selección con la emisión de luz.

De acuerdo al diagrama de densidad parcial de estados para el Tb de la figura 60, se ve que 0.5 eV debajo del LUMO se encuentran orbitales 4f, desde donde se puede dar una transición a orbitales 5d.

Se sabe que al dopar el cristal puro con el Tb⁺³ se crean centros ópticamente de la forma TbF₇. Y aunque en esta discusión hasta ahora se puede pensar que se trata de un único átomo dopado, se asume que del total de átomos del cristal el 0.1% corresponden al dopaje, introducido por una síntesis hidrotermal. Y que posiblemente estos centros ópticos creados, muchos están interactuando entre ellos, después de ser activados por cualquier tipo de radiación ionizante.

En un estudio realizado por V. Pagonis, A. G. Wintle y otros autores en una serie de tres artículos distribuidos entre el 2007 y 2008^{29,30,31}, realizaron estudios de EPR y ENDOR del K₂YF₅: Ce⁺³ o Tb⁺³, con la finalidad de conocer los centros de color existentes en estos materiales a temperaturas menores a 300 K donde reportan la aparición de cinco centros V, que interactúan entre ellos y sus señales EPR decaen progresivamente hasta llegar a 160 K; también reportan que después de un tratamiento térmico a 200 °C, donde establecen que el centro más estable es un C₁, y esta posiblemente asociado al pico TL en 390 °C observados para Ce y Tb activado en el K₂YF₅. De acuerdo a lo reportado por V. Pagonis

et al, en 2007, este centro es producido por irradiación con RX a temperatura ambiente en el K_2YF_5 no dopado y dopado, por lo que ellos concluyen que este centro es intrínseco al cristal puro y que considerando las condiciones de crecimiento de los cristales y su dopaje con oxido de TR se puede esperar que el cristal contenga oxígeno, bajo la forma de OH sustitucional, O_2^- sustitucional y O_3^- sustitucional que a menudo son encontrados como aniones paramagnéticos estables en cristales iónicos. Por lo que C_1 está relacionado con oxígeno, y más probablemente con estados de hoyo atrapante en el cristal, y así que ellos concluyen que su rol en el proceso TL aun no es especificado por la incompleta identificación y por la falta de información sobre otros centros atrapantes, y para su mejor identificación hace falta trabajo experimental y teórico para determinar la naturaleza exacta de este centro. Para identificar la función de estos posibles centros V se relajo la geometría de la celda del material el K_2YF_5 encontrándose:

| Sustituto F | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α, β, γ (°) |
|-------------------|-----------|-----------|----------|-----------------------------|
| ---- | 10.791 | 6.607 | 7.263 | 90 |
| OH | 10.920060 | 6.6661697 | 7.29819 | 90 |
| (OH) ₂ | 11.308926 | 6.662375 | 7.275662 | 90 |
| H ₂ O | 11.073238 | 6.669951 | 7.289644 | 90 |

Donde la posición de la formación de OH y/o H₂O encuentran su orientación de equilibrio, en las primeras simulaciones realizadas el ángulo de enlace del OH se orientaba con el plano espejo (001) de la Pseudo-molécula YF_7 , donde tal orientación muestra bandas de transmitancia considerables hasta valores de 1000 cm^{-1} y una banda débil de transmitancia alrededor de 1150 cm^{-1} . Después de este valor hasta 4000 cm^{-1} la simulación no muestra bandas IR, (FIG 64,65 y 66), las cuales si son apreciables en el IRS experimental (FIG 67).

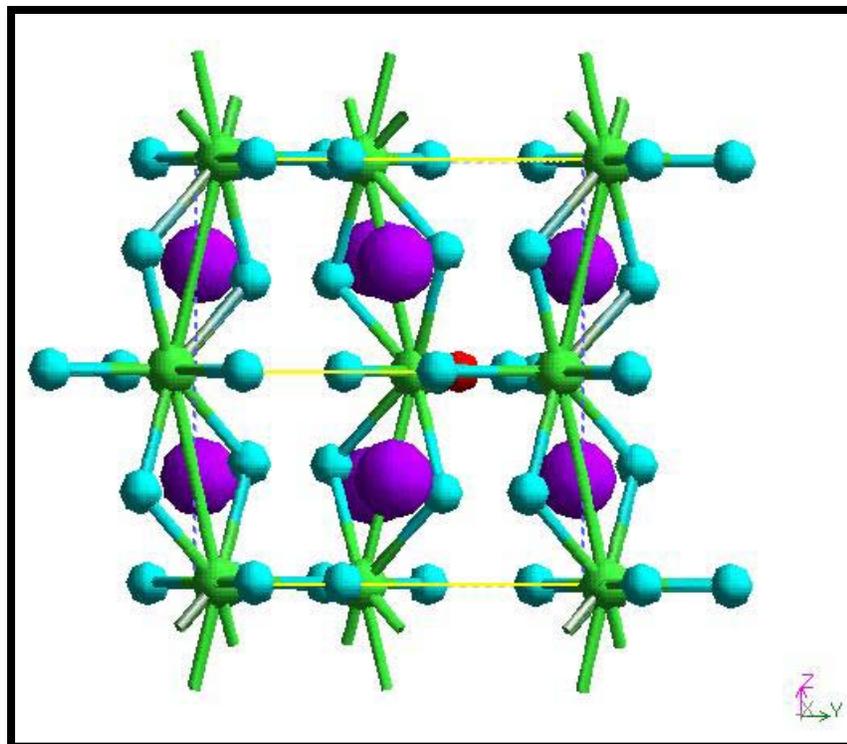


Fig. 64. Sustitución de un F, por un OH en la celda unitaria del $K_2YF_5(OH)$.

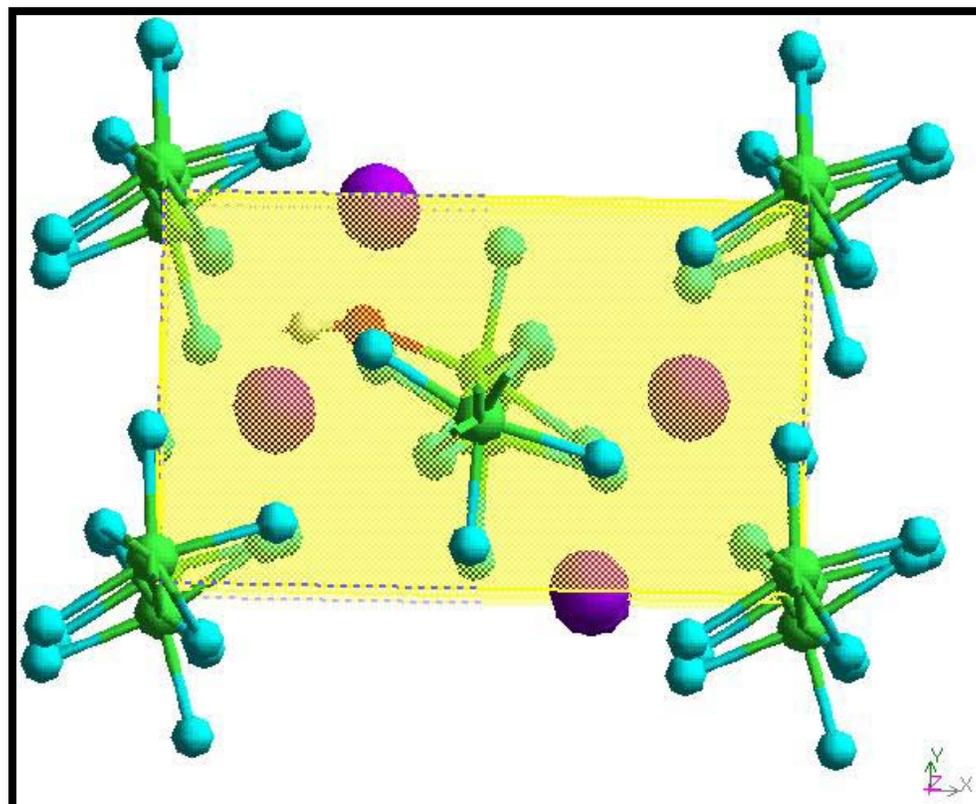


Fig. 65. Vista YX de la celda unitaria del $K_2YF_5(OH)$.

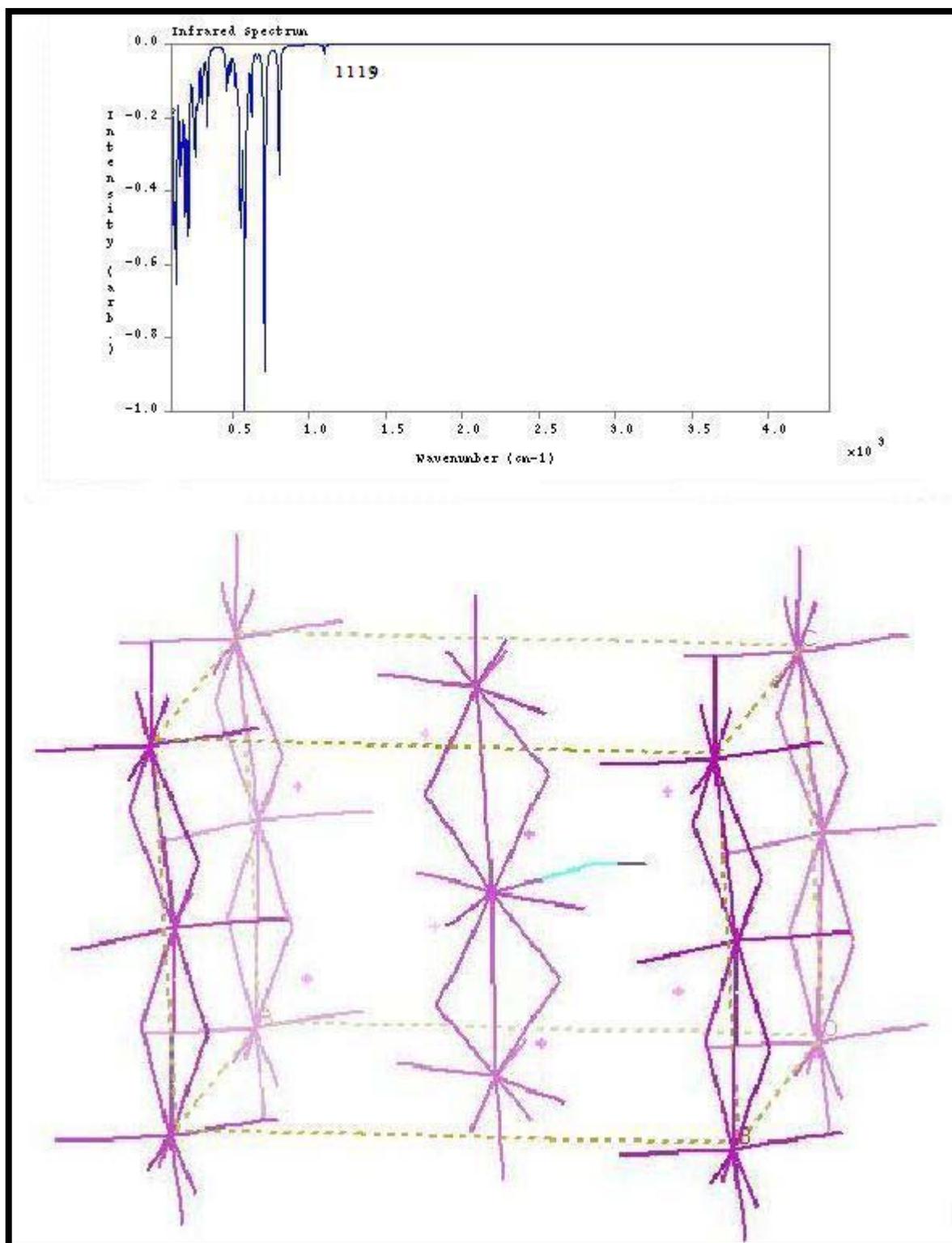


Fig. 66. Espectro IR simulado del $K_2YF_5(OH)$.

se observa la falta de bandas de transmisión después de 1300 cm^{-1} además se observa la vista XYZ de la celda unitaria del $\text{K}_2\text{YF}_5(\text{OH})$, correspondiente a este IRS simulado. Se observa que el enlace del OH se orienta con el plano (001).

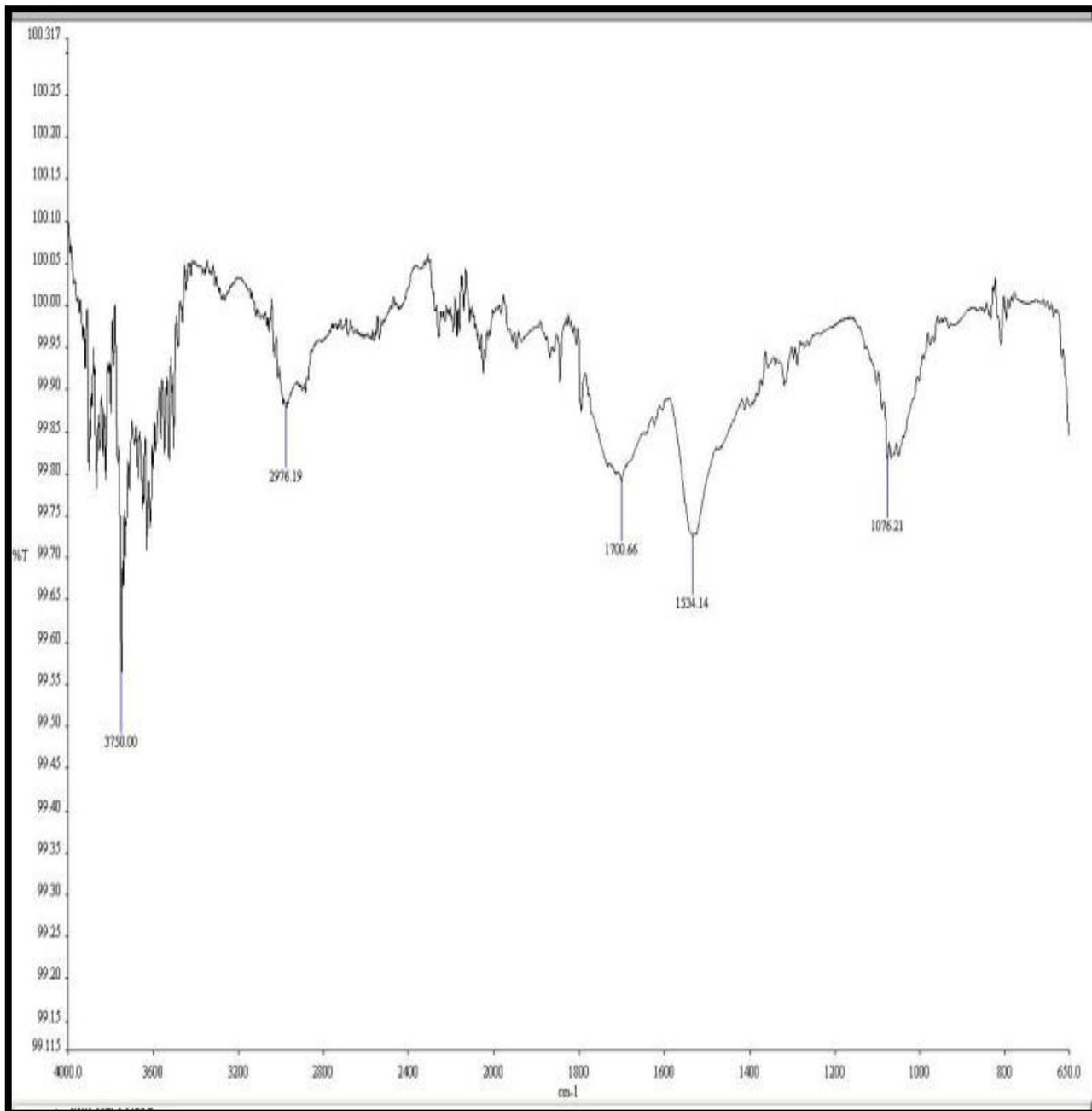


Fig.67. IRS experimental.

Así en las posteriores simulaciones realizadas se colocó al hidrógeno en una posición realizando un ángulo entre 90 y 180° respecto del plano (001), dejándolo relajarse libremente, ya que en estas posiciones posiblemente se producen cambios en el momento dipolar eléctrico del YF_6OH y dependiendo de la intensidad de esa variación es la intensidad de la banda simulada, además posiblemente debido a la baja simetría de las

vibraciones del OH en el YF_6OH influyen en la aparición e intensidad de las bandas IR, ya que al estar fuera del plano (001) el ángulo de enlace del OH esta son menos simétricas, que al estar orientado el enlace del OH sobre el plano. (FIG 68). Por lo que bandas de transmitancia fueron apareciendo en el proceso de relajación de la geometría con estas condiciones para la posición del enlace de OH (FIG 69) y además tales bandas simuladas son aproximadamente coincidentes con las posiciones de alguna banda IR experimental. Tal es el caso de la banda IR alrededor de 3750 cm^{-1} .

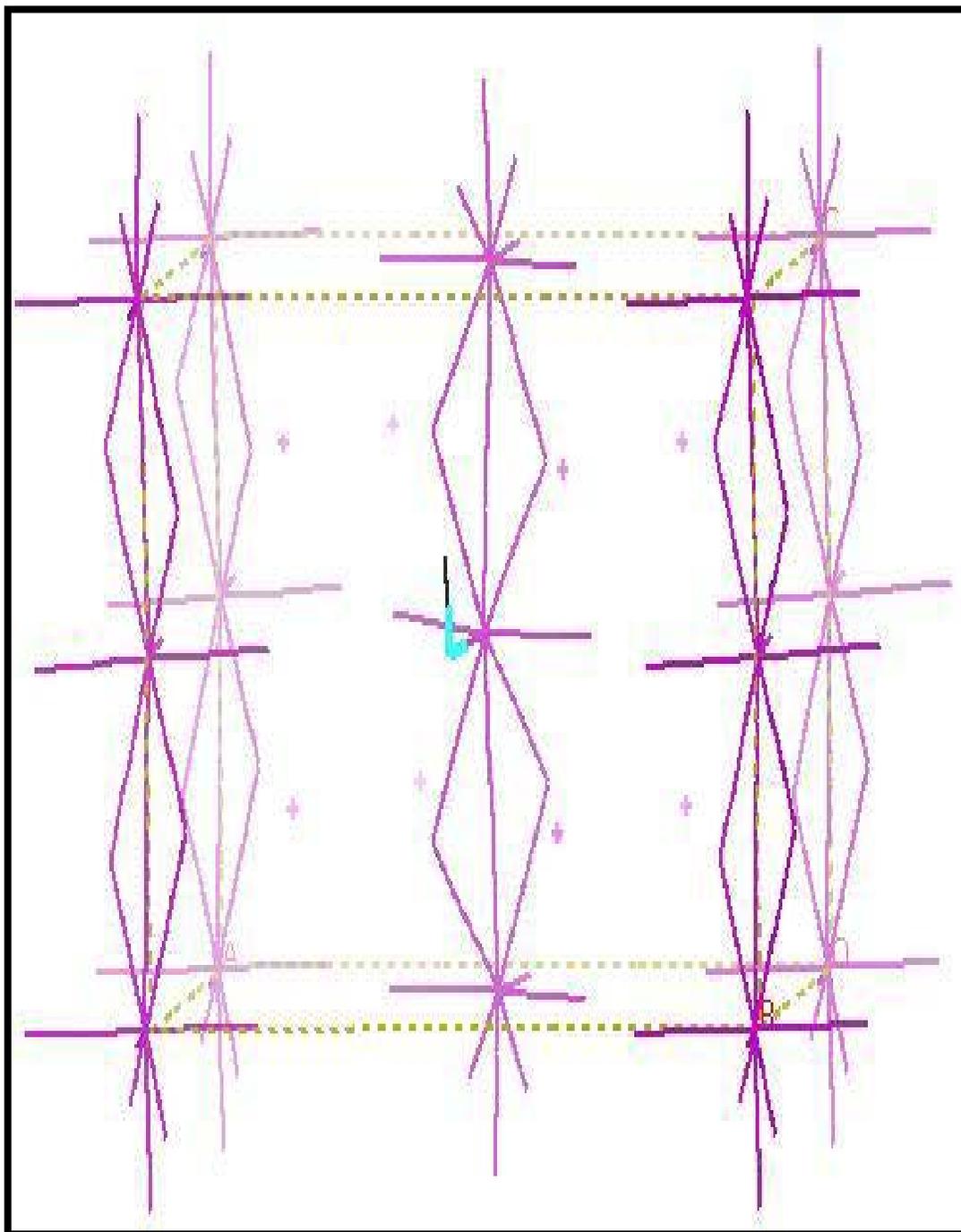


Fig. 68. Vista XYZ de la celda unitaria del $K_2YF_5(OH)$, después de relajar su geometría. Se observa que el enlace del OH se orienta perpendicular con el plano (001).

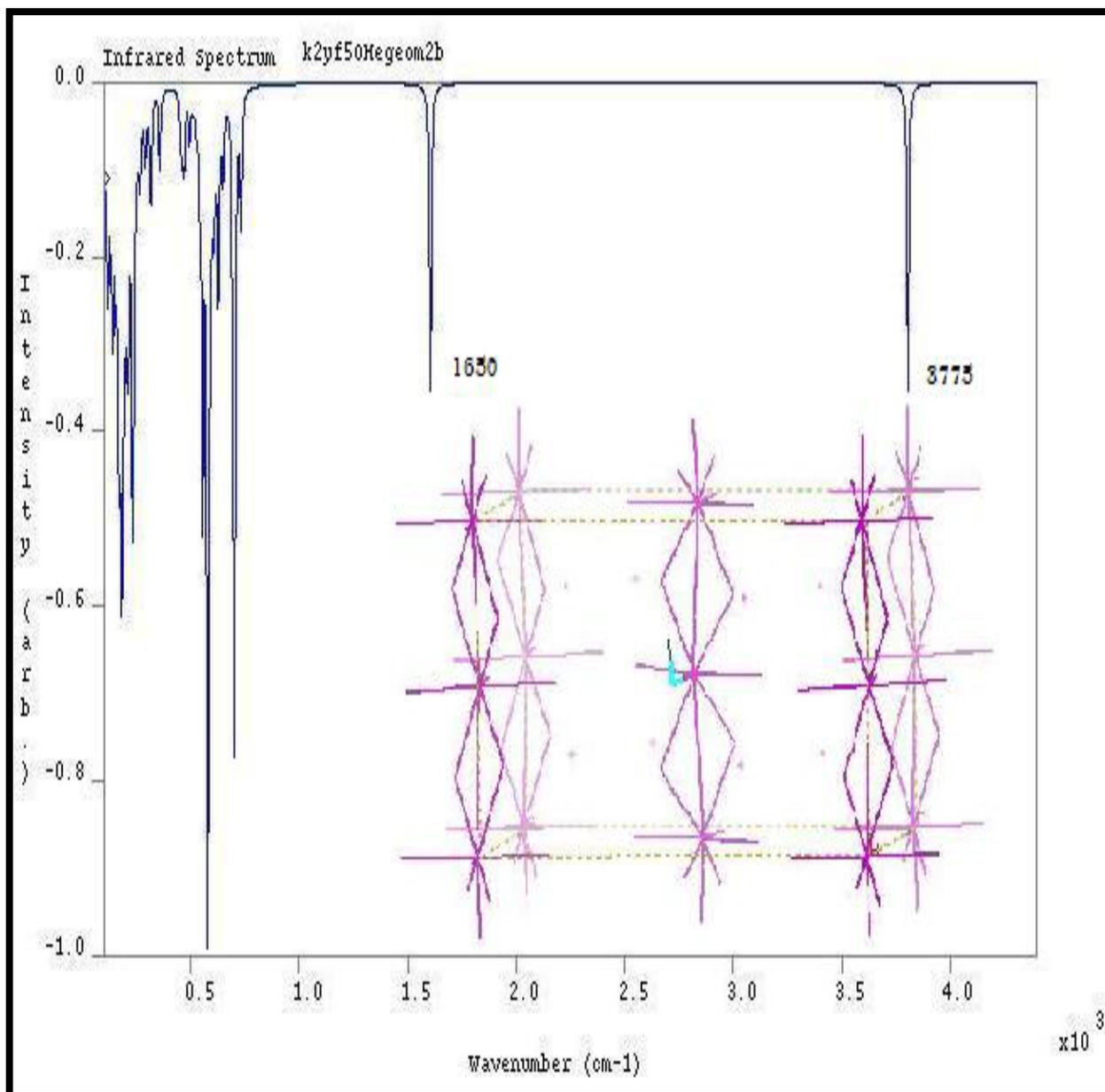


Fig. 69. IRS simulado $K_2YF_5(OH)$, donde el enlace del OH se orienta perpendicular con el plano (001). Se observa la aparición de dos banda en alrededor de 3750 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} . Posiblemente asociadas a el grupo funcional OH.

En algunos casos se realizo una sustitución de dos flúores en dos itrios diferentes pero que eran equivalentes por una operación de simetría (reflexión y rotación alrededor del itrio central por lo que esta Pseudo-molécula es un centro simétrico) obteniéndose un reforzamiento de la banda IR en 3750 cm^{-1} de forma que esta se ensancha, debido muy probablemente a dos componentes fundamentales de vibración similar, o bien a la resonancia de una banda de combinación con una fundamental produciendo el fenómeno de interacción resonante de Fermi (FIG 70).

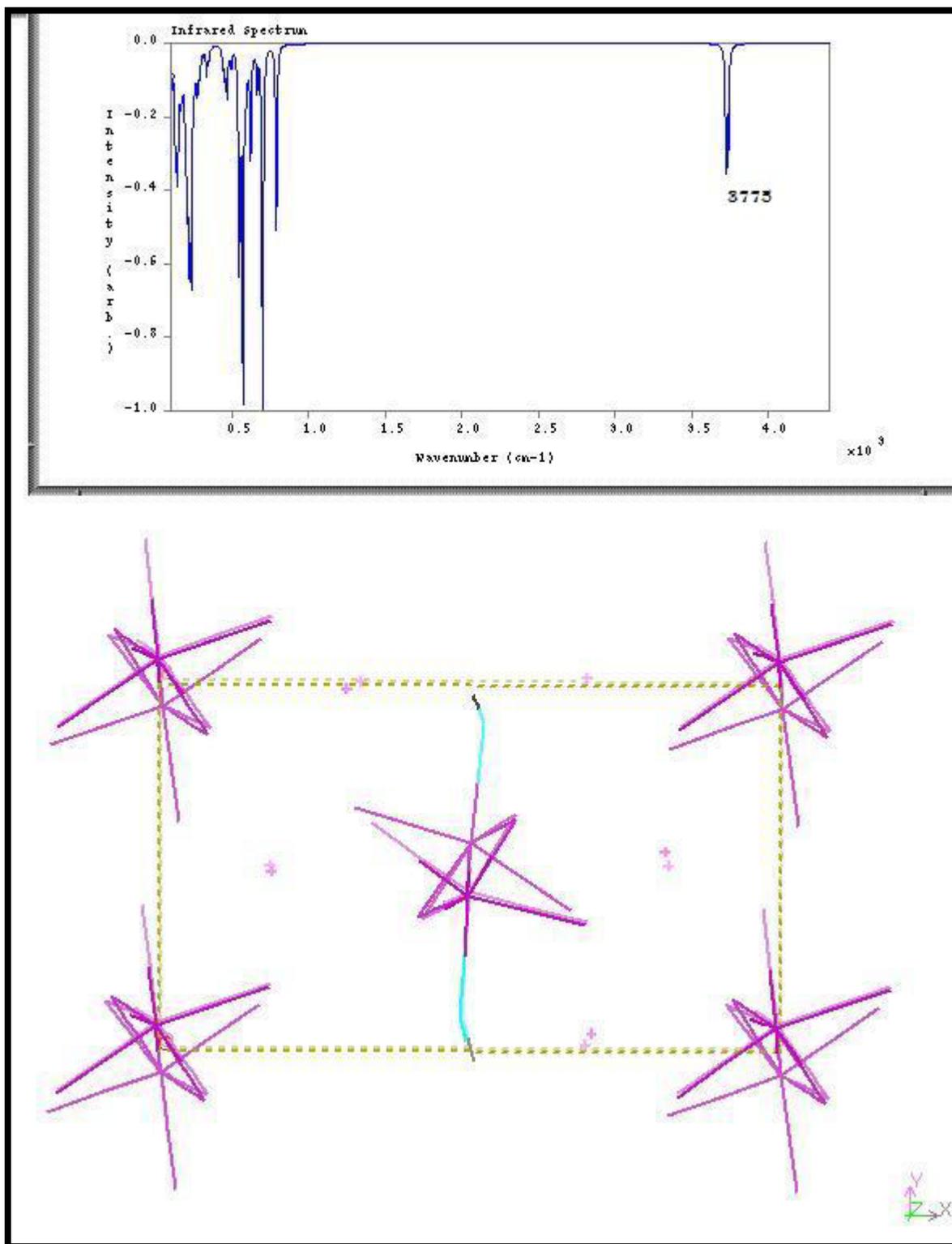


Fig. 70. Espectro IR simulado del $K_2YF_5(OH)$, obtenido después del proceso de relajación de la geometría, en él se observa la aparición de la banda alrededor de 3750 cm^{-1} además se observa la vista YX de la celda unitaria del $K_2YF_5(OH)$, correspondiente a este IRS simulado.

Durante el proceso de relajación de la geometría también se observó que al realizar la sustitución nuevamente de dos flúores los cuales no eran equivalentes en bajo ninguna operación de simetría, si no correspondían a dos flúores diferentes de dos itrios diferentes, uno con ángulo de enlace por debajo de la cara superior de la celda y el otro con ángulo de enlace sobre el plano (001), de tal manera que parecen “mirarse entre ellos”. Tal sustitución produce un aparente “desdoblamiento” de la banda en 3750 cm^{-1} similar a lo observado en el IRS experimental, debido muy probablemente a la interacción resonante de Fermi pero además esta posición de los OH sustitutos genera también posiblemente una banda IR alrededor de 1600 cm^{-1} (FIG 71). Aunque este proceso convergió al reforzamiento de la banda IR en 3750 cm^{-1} , nos permite observar la posibilidad de encontrar una posición donde el enlace de OH nos genere el desdoblamiento de la banda IR en 3750 cm^{-1} , como es observable en el espectro IR experimental. Se observó además que al variar el ángulo de enlace del OH en el plano (001) estas bandas IR alrededor de 3750 cm^{-1} se separan más entre ellas haciendo el aparente “desdoblamiento” más marcado, pero no más intenso, además de la aparición de nuevas bandas entre 900 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} y en 1600 cm^{-1} y la desaparición de la banda alrededor de 1150 cm^{-1} (FIG 72), mientras con un ángulo de enlace diferente del OH en el plano (001) la banda IR alrededor de 3750 cm^{-1} se hacía más intensa debida nuevamente a la interacción resonante de Fermi (FIG 73).

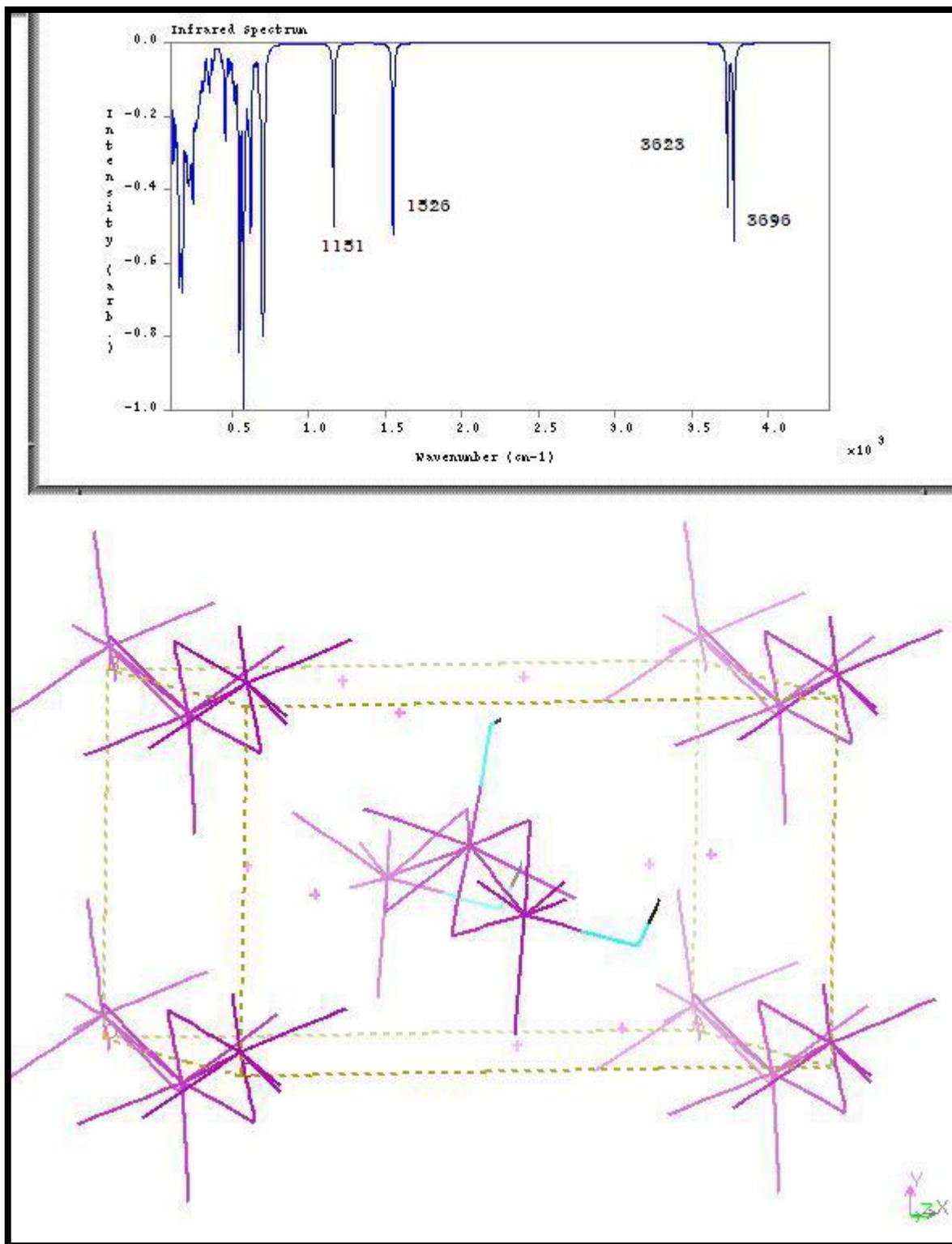


Fig. 71. Espectro IR simulado del $K_2YF_5(OH)_2$, en el paso para la relajación de la geometría, en él se observa el desdoblamiento de la banda alrededor de 3750 cm^{-1} y la observación de dos banda alrededor de 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} ; además se observa la vista YX de la celda unitaria del $K_2YF_5(OH)_2$, correspondiente a este IRS simulado.

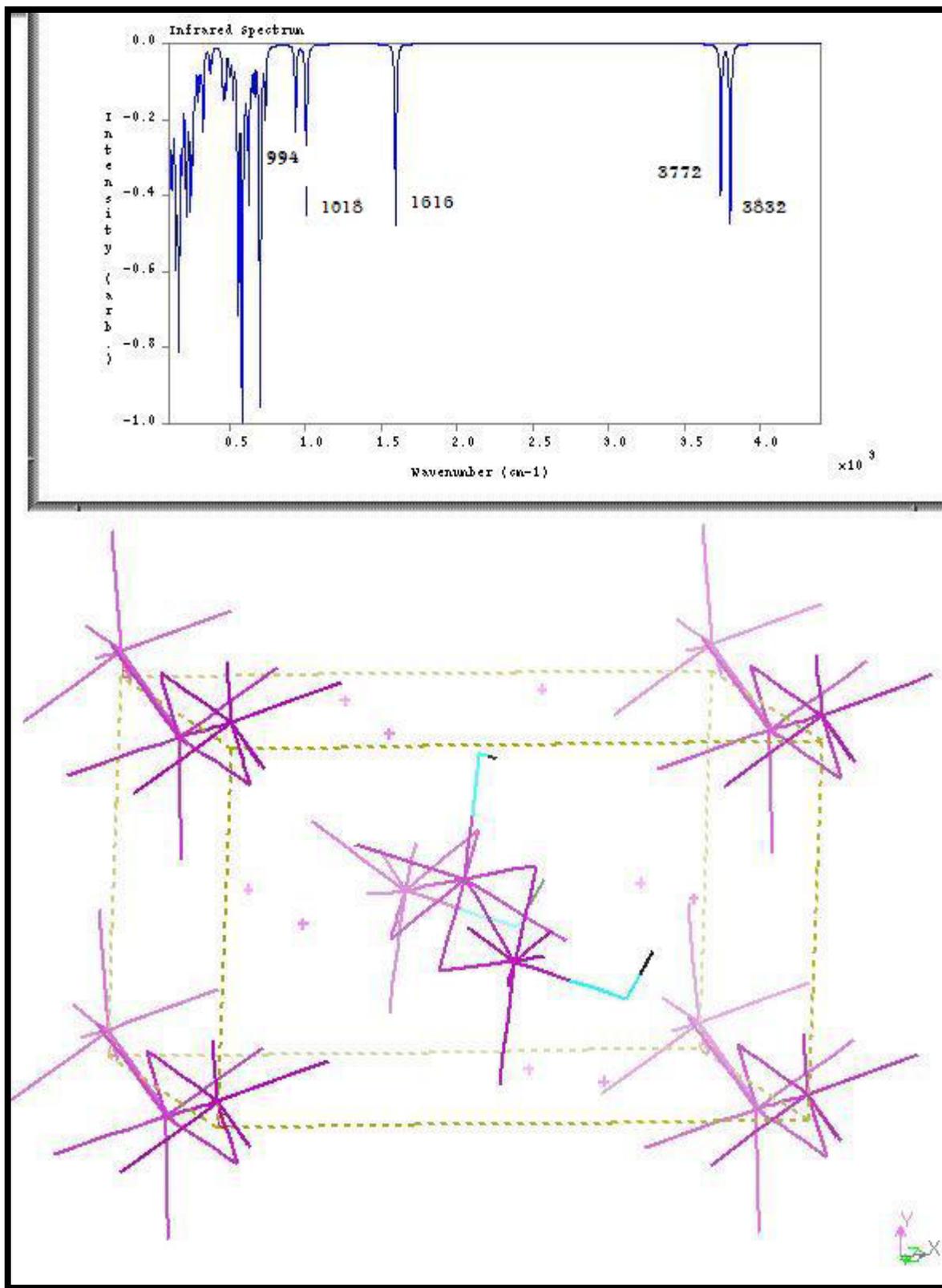


Fig. 72. Espectro IR simulado del $K_2YF_5(OH)_2$, en el paso para la relajación de la geometría, en él se observa el desdoblamiento más marcado de la banda alrededor de 3750 cm^{-1} y la observación de dos banda alrededor de 1000 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} y el desdoblamiento de la banda en 1000 cm^{-1} ; además se observa la vista YX de la celda unitaria del $K_2YF_5(OH)_2$, correspondiente a este IRS simulado.

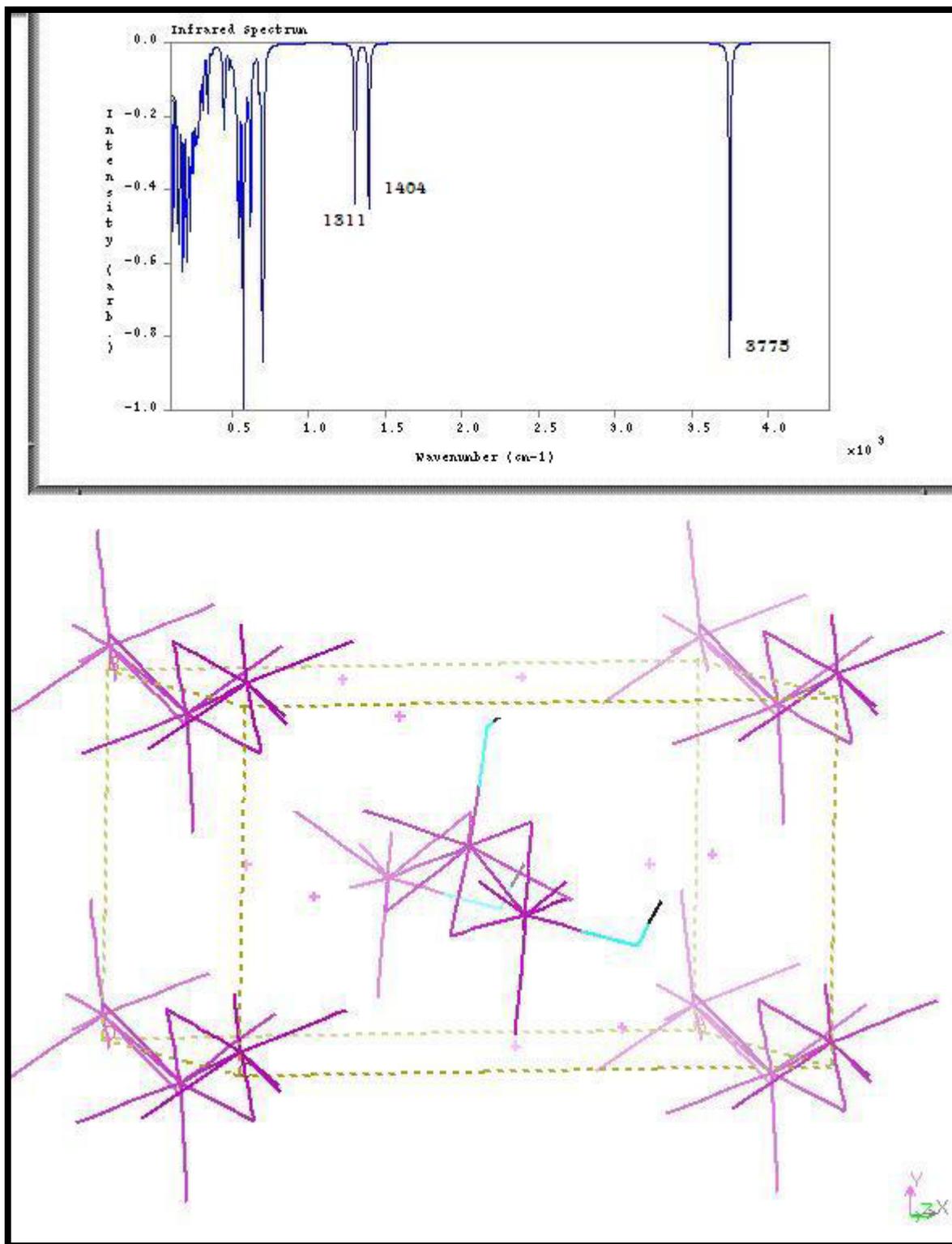


Fig. 73. Espectro IR simulado del $K_2YF_5(OH)_2$, en el paso para la relajación de la geometría, en él se observa el fenómeno de interacción resonancia de Fermi de la banda alrededor de 3750 cm^{-1} y de ahí el reforzamiento de esta banda y además de la observación del desdoblamiento de la banda alrededor de 1300 cm^{-1} ; además se observa la vista YX de la celda unitaria del $K_2YF_5(OH)_2$, correspondiente a este IRS simulado.

Por tanto se puede realizar una comparativa de las bandas IR experimentales y simuladas se observa una buena coincidencia.

| Modo | Experimental (cm ⁻¹) | Teórico (cm ⁻¹) |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------|
| F | 1076 | 1119 |
| OH | 3750 | 3775 |
| <i>OH</i> | 1700 | 1404 |
| <i>OH</i> | 1534 | 1311 |

Al estudiar el DOS de la estructura que mejor representa las bandas se encuentra que este muestra una expansión de la banda de valencia, comparativamente con el DOS de la estructura del K₂YF₅ no alterada, y por tanto una reducción en el gap del material (Fig. 74). Así que básicamente estas impurezas introducidas por el tipo de proceso de crecimiento del material introducen otros estados recombinantes para los electrones liberados durante el proceso TL, o bien actuando como centros V para atrapar hoyos en la red.

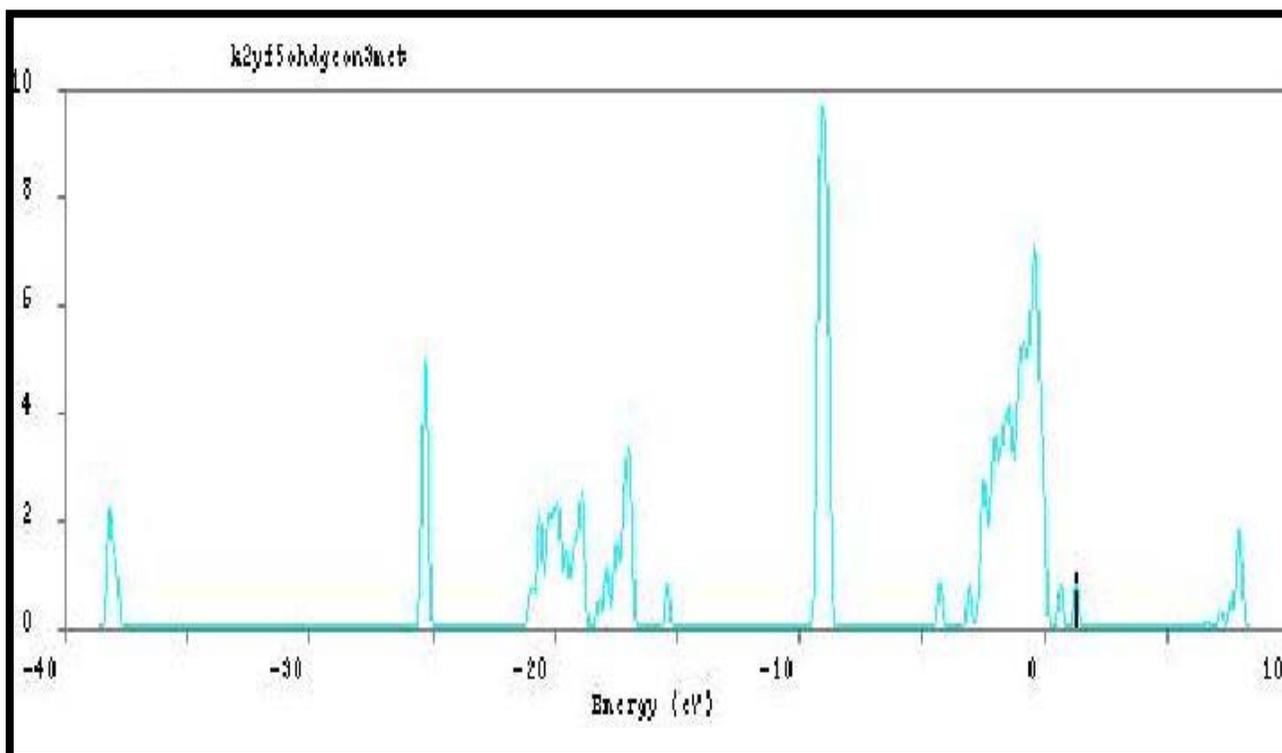


Fig. 74. DOS del K₂YF₅(OH).

Entonces para estudiar los centros de color en las estructuras cristalinas: K₂YF₅: Tb⁺³, K₂LuF₅: Tb⁺³ y K₂GdF₅: Tb⁺³, se realizó espectroscopia UV-Vis, en la cual se observa que el pico de máxima absorción se encuentra en aproximadamente 284 nm (Figura 45), así cuando se irradia en esta longitud de onda, estos presentan respuesta TL (Figuras 46-48). En la deconvolución de las curvas de brillo TL (Tabla 9), se observan varias trampas, las cuales aunque son activadas con la misma radiación ionizante, estas pueden corresponder a distintos centros ópticamente activos, posiblemente centros F; este hecho se deduce ya que al perder un electrón el Tb⁺³, este queda con exceso de carga positiva, tal carga tiene efecto

sobre la red, de tal forma que este espacio es una vacante de ion negativo, que se puede considerar como un defecto puntual en la red, que al atrapar un electrón vagando en la red, liberado por la irradiación, es técnicamente es un centro F. Ahora se puede a cada centro F caracterizarlo por la temperatura de equilibrio termodinámico, representadas por la temperatura máxima del pico de primer orden cinético utilizado para deconvolucionar la curva de brillo para cada caso, y obviamente su energía de activación relacionada a esta temperatura.

Entonces se puede observa al comparar con las otras radiaciones ionizantes trabajadas (Tabla 10), similitudes entre centros de color, aunque la energía de activación de cada caso no coincida, lo que indica es que aunque corresponden probablemente a igual tipo de centro F, el electrón atrapado encuentra un orbital diferente de equilibrio, por principio de exclusión de Pauli.

Por otro lado al irradiar con $R\beta$ y $R\gamma$ se observa se activan otros centros F (Tabla 7) con diferentes temperaturas de equilibrio termodinámico con temperaturas máximas representativas de los picos TL menores a 200 °C.

Ahora la Termoluminiscencia Termo-Trasferida, consiste en dos fenómenos:

Una recuperación de la señal TL en la aparición de un pico TL posterior a la aplicación de subsecuentes rampas de calentamiento, o un tratamiento térmico de borrado o limpieza, a este se le llamo recuperación de la señal TL por Termo-Transferencia (RTL-TT).

El segundo consiste en una saturación condicionada de la señal en un pico TL a la disminución de la señal TL de uno o varios picos distinto en la curva de brillo, durante la aplicación de un tratamiento térmico a temperatura constante, mayor a la ambiente. Este proceso parece detenerse en ocasiones durante su monitoreo, y aparecer nuevamente con una combinación distinta de picos TL de los observados al inicio del monitoreo. A este se le llamo Termoluminiscencia Termo-Transferida Básica (BTL-TT).

El fenómeno de RTL-TT se presenta durante la etapa de estimulación termal de la TL, después de su subsecuente aplicación, mientras en el caso de fenómeno de BTL-TT este se presenta durante la aplicación de un tratamiento termal a temperatura constante mayor que la ambiente. En ambos caso la constatación que parece repetirse es la temperatura, que debe ser mayor a la temperatura ambiente, y la dinámica entre picos TL. En todas las lecturas TL realizadas a los materiales, se considero como referencia de la señal, el fondo, y se tenía especial cuidado en no tener señal residual, para la realización de cada lectura.

Si los picos TL aparecen por las recombinaciones entre las trampas electrón y las trampas hoyo existentes, considerando además que la curva de brillo es el efecto colectivo de muchas transiciones de este tipo, y si se asume que son solo debidas a centros ópticamente activos de un único tipo, y que las transiciones se presentan entre niveles de este único tipo de centro de color entonces para estudiar cualquier transición solo sería necesario estudiar uno solo de ellos y así tendríamos el modelo de todos.

Por lo que para poder estudiar la dinámica entre picos TL, observada en el BTL-TT, solo se estudiara la dinámica entre los diferentes niveles de energía presentes en el centro de color, en este caso introducidos por el Tb^{+3} , por lo que al considerarlo de esta manera y tomando en cuenta la diferencia de energía entre niveles, de los diferentes materiales estudiados, como puede observarse en la tabla 8, tendríamos que se requiere en general una energía menor a 0.65 eV (5242.6 cm^{-1} , que está en la parte infrarroja del espectro EM), para poder realizar una transición entre niveles, aunque se sabe que los materiales absorben energía térmica en bandas de absorción características, y que fueron estudiadas por espectroscopia en infrarrojo, y muestran la presencia de una banda a modos de absorción asignados muy probablemente al grupo funcional OH (que está en acuerdo con los resultados reportados por D. V. Zverev y colaboradores en el Phys. Chem. Chem. Phys. 2008^{29,30,31} realizados a los materiales K_2YF_5 : Ce o Tb), en lugares sustituyendo algún F en los centros YF_7 o TbF_7 , o incluso en forma de H_2O intersticialmente en la red. En ambos casos mediante las simulaciones pudimos asignar a una banda IR del grupo funcional OH y/o H_2O .

Además considerando que la energía requerida para una transición entre orbitales f en el Tb de acuerdo al diagrama de Dieke es mucho menor a 0.75 eV (que corresponde a la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$) y tal transición puede ser incluso correspondiente a alguna de las bandas de absorción en el infrarrojo de estos materiales, que puede ser activada por resonancia de Fermi, por tanto se esperaría que aparecieran tales transiciones prohibidas entre orbitales f , causantes de la TL-TT.

Pero antes se debe observar que para que esta transición sea posible debería estar permitida por las reglas de selección, pero de acuerdo al modelo de Thiel y al diagrama de Dieke en esta región solo hay niveles f , involucrados en el BTL-TT; así que esta transición no sería posible, sin embargo para que esta transición fuera posible debería existir una mezcla o hibridación de niveles en esta región, relajándose de esta forma las reglas de selección o bien no teniendo un centro-simétrico, en la simulación realizada se encuentra primeramente que si existe una mezcla de orbitales, lo cual hace factibles las transiciones entre niveles. Segundo, de acuerdo a F. Loncke et al, en Phys. Rev. B de 2007³³, en el estudio de DRX que realizan de los sitios de simetría se encuentra el poliedro YF_7 como sitio de simetría, revisando las imágenes de las figuras 50, 51, 54 y 55 se puede observar que el sitio de simetría corresponde al poliedro YF_7 y LuF_7 , y por consiguiente al TbF_7 el cual se puede considerar un centro-simétrico, donde en las figuras 54 y 55 se ve más claramente esto. Por lo que al presentarse una transición, por la relajación de las reglas de selección, por la aparición de transiciones cuadrupolares o dipolar magnética o bien por el cambio en la distribución de carga, haciendo que no haya un centro-simétrico, entonces durante el monitoreo de la curva en la etapa isotérmica, esto posiblemente esté sucediendo.

Si ahora para explicar la BTL-TT se considera que cada pico correspondiera a un centro ópticamente activo, con características específicas como la temperatura de equilibrio Termodinámico y la distribución de ocupación de estados excitados. Entonces para este caso la dinámica entre picos TL observada en la BTL-TT sería la interacción entre centros F.

Durante el proceso de síntesis de los materiales cristalinos el ambiente químico determina la presencia de sustancias que pueden participar en la reacción química, por lo que durante su crecimiento dependiendo del método utilizado se pueden introducir algunas impurezas no intencionales, como en la síntesis hidrotermal pueden aparecer agregados de la forma OH. En la introducción de impurezas intencionales con la finalidad de cambiar las propiedades del cristal, se producen núcleos cristalinos a partir de moléculas átomos, o iones, y que debido a sus rápidos movimientos, reciben el nombre de unidades cinéticas. La teoría cinética establece que las unidades cinéticas individuales varían grandemente en localización, tiempo, velocidad, energía y concentración y sus valores son promedios en el tiempo de fluctuaciones demasiado rápidas y pequeñas para poder ser medidas a escala macroscópica.

Debido a las fluctuaciones, una unidad cinética individual penetra con frecuencia en el campo de fuerza de otra y las dos partículas se unen momentáneamente, lo normal es que se separen inmediatamente, pero, si se mantienen unidas, se le puede unir sucesivamente otras partículas. Las combinaciones de este tipo reciben el nombre de agregados. Dentro de estos agregados se podrían formar cúmulos de centros ópticamente activos, en el caso de los fluoruros dobles potasio: TbF_7 . Tales agregados de centros ópticos, durante la etapa TL de irradiación pueden formar agregados de centros F, es decir centros F_2 , F_3 y F_4 donde cada centro F del agregado se podría asociar a uno o varios picos TL característicos de la curva de brillo con características dadas por la temperatura de activación, y la densidad de ocupación de estados excitados.

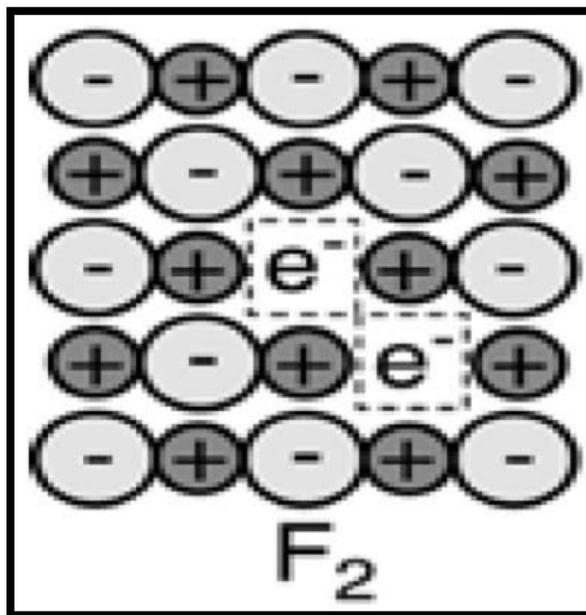


Fig. 75. Ejemplo de centro F_2 , en red iónica (o centro M).

D. G. Zverev et al muestran en serie de tres artículos la existencia al menos de cinco centros F_2^- , o V_2 , después de irradiar con RX a 77 K, y el más estable de ellos tiene un tiempo de vida de 2 hr a 300 K.

Aunque los centros estudiados por D. G. Zverev^{29,30,31} son básicamente centros atrapantes de hoyos y son importantes en el proceso TL a temperaturas menores a 300 K, no están

involucrados en la BTL-TT, ya este fenómeno se presenta a temperaturas mayores a 100 °C por lo que los agregados de centros de color F, que se podrían considerar como un conjunto de barreras múltiples, donde los electrones están confinados, por lo que podría presentar una dinámica interna entre esos pozos que permita el tunelaje y reacomodo de los electrones en el pozo tuneado en niveles diferentes a los que se encontraba. Tales transiciones se reflejarían en la curva de brillo como transiciones entre orbitales de la región debajo del LUMO, y como un BTL-TT entre picos TL.

Se calculan los tiempos de permanencia, τ , de los electrones en cada trampa para los centros F activados con UV en 284 nm, para las diferentes temperaturas de almacenamiento, (Tabla 11).

| | Temp. Max.(°C) | Energía (eV) | τ (min) | | | | |
|---|-------------------|-----------------|--------------|---------|---------|----------|----------|
| | | | 373 K | 393 K | 398 K | 413 K | 423K |
| <i>K₂YF₅: Tb</i> | 220.4 | 1.2318 | 24.2E3 | 3.4E3 | 2.2E3 | 592 | 261 |
| 0.99% | 239.0 | 1.1027 | 107 | 18.7 | 12.4 | 3.8 | 1.8 |
| | 271.9 | 1.0525 | 130 | 24.6 | 16.7 | 5.4 | 2.7 |
| | 299.3 | 1.1594 | 486 | 77.6 | 50.4 | 14.8 | 6.8 |
| | 417.85 | 1.8784 | 5.6E9 | 0.3E9 | 0.1E9 | 0.02E9 | 0.005E9 |
| | 458.0 | 1.5123 | 0.4E9 | 0.004E9 | 0.002E9 | 0.0004E9 | 0.0001E9 |
| <i>K₂LuF₅:</i> | 73.8 | 1.7000 | 5E15 | 3.4E14 | 1.8E14 | 3E13 | 9.6E12 |
| <i>Tb 0.99%</i> | 190.5 | 2.9989 | 23.8E3 | 206 | 67.8 | 2.8 | 0.4 |
| | 200.9 | 2.3005 | 151.8E3 | 4E3 | 1.7E3 | 148 | 32 |
| | 226.0 | 1.0038 | 7.3 | 1.5 | 1.03 | 0.35 | 0.18 |
| | 264.4 | 0.7583 | 5.3 | 1.6 | 1.2 | 0.54 | 0.32 |
| | 334.9 | 1.8018 | 13E6 | 0.7E6 | 0.4E6 | 0.05E6 | 0.02E6 |
| | 370.5 | 1.7902 | 25.7E6 | 1.6E6 | 0.8E6 | 0.1E6 | 0.03E6 |
| | 399.0 | 0.5911 | 0.27 | 0.11 | 0.08 | 0.04 | 0.03 |
| <i>K₂GdF₅:</i> | 216.8 | 1.5495 | 0.06 | 5.2E-3 | 3E-3 | 5.6E-4 | 2E-4 |
| <i>Tb 0.99%</i> | 236.5 | 1.1852 | 22.4 | 3.4 | 2.2 | 0.063 | 0.3 |
| | 263.1 | 1.3822 | 6.5E3 | 727 | 435 | 100.7 | 40.2 |
| | 291.9 | 1.0101 | 437.7 | 88.4 | 60.8 | 20.8 | 10.6 |
| | 343.6 | 0.7280 | 20.6 | 6.5 | 4.9 | 2.3 | 1.4 |
| | 355.1 | 0.9278 | 303.7 | 70 | 49.5 | 18.5 | 10 |
| | 402.3 | 1.9001 | 1.2E9 | 0.06E9 | 0.03E9 | 0.004E9 | 0.001E9 |
| | 435.9 | 3.0000 | 7.4E16 | 6.4E14 | 2.1E14 | 8.8E12 | 1.2E12 |
| | 470.95 | 1.8625 | 4.1E10 | 2.2E9 | 1.1E9 | 0.1E9 | 0.04E9 |
| | 484.4 | 1.6240 | 1.3E9 | 0.09E9 | 0.05E9 | 0.009E9 | 0.003E9 |

Tabla 11. Tiempo de vida media de un electrón en cada orbital atrapante en los materiales K_2YF_5 : Tb 0.99%, K_2LuF_5 : Tb 0.99% y K_2GdF_5 : Tb 0.99%, irradiados con RUV de una fuente de luz de una lámpara de Deuterio.

Entonces se observa que las trampas con menor tiempo de vida, τ , se liberaran más rápido, donando sus electrones a las trampas contiguas con un mayor tiempo de vida. Por lo que si consideramos que hubiera un numero n de centros F agrupados, entonces las permutaciones de tres centros contiguos suficientemente cercanos, para permitir una interacción entre

ellos, serían $\frac{n!}{(n-3)!}$ (con $n=3,4$) arreglos diferentes, si $n = 4$ y 3 los diferentes números de arreglos posibles serían 24 y 6 , respectivamente, esto daría la posibilidad de si una trampa con un τ menor quede lo suficientemente cercana a una con tiempo de vida muy largo o largo y entonces el electrón liberado rápidamente sea re-atrapado en esta última, y reubicado en un nivel excitado diferente, de tal forma que el efecto sobre la curva de brillo es el reforzamiento o saturación de la intensidad de un pico TL a consta de la intensidad de otro pico diferente. En otro caso también este número de permutaciones permite la posibilidad de que trampas contiguas cercanas tengan tiempos de vida largo o muy largos y por tanto, lo electrones atrapados se puedan tunelear. Ahora debido a que sus τ son grandes estas trampas pueden intercambiarse los electrones permitiendo que una disponibilidad de estados diferente a la que tenían antes del tuneleo, manteniendo o reforzando una ocupación electrónica determinada que se refleja en la curva de brillo TL como una saturación o un aumento de la señal a consta de la disminución de la señal de otro pico TL. En ambos casos el efecto básicamente es BTL-TT.

CONCLUSIONES

Mediante la simulación computacional y los diferentes estudios espectroscópicos realizados a los materiales $K_2YF_5: Tb\ 0.99\%$, $K_2LuF_5: Tb\ 0.99\%$ y $K_2GdF_5: Tb\ 0.99\%$ se encuentra que estos materiales presentan similares estructuras cristalinas, por lo que prácticamente se puede modelar la estructura cristalina con una igual celda unitaria, así que muy probablemente presenten similares estructuras de bandas electrónicas dentro de la banda prohibida, lo cual se comprueba ya que presentan el mismo pico de absorción óptica. Así que al realizarles estudios TL en este pico de absorción óptica, se encuentra que los materiales presentan una curva de brillo, con varios máximos de intensidad, picos TL, donde alguna o ambas trampas no tiene un orden cinético específico, por lo que nos indica que posiblemente se encuentren mas trampas involucradas en la envolvente, lo que es indicativo de mas orbitales moleculares involucrados en la región de las trampas electrón.

Este hecho se muestra en la densidad de estados y estructura de bandas del $K_2YF_5:Tb$ donde se observan los estados meta-estables y banda de conducción muy extendida comparada con la del cristal puro, donde se encuentran los orbitales mezclados f del Tb, debajo del LUMO que corresponden a las trampas electrón y los fd causados posiblemente por interacción eléctrica entre los electrones de la impureza con los electrones de los átomos ligantes de los centros luminiscentes así como también por la interacción espín-orbita y posiblemente por un pequeña contribución del campo cristalino en el caso de $K_2LuF_5: Tb$, debido a la covalencia que presentaría por lo cerrado de sus capas. Este efecto de hibridación en la estructura electrónica, junto con la posibilidad de la absorción IR del material actuando como un resonador térmico para la excitación de los electrones entre niveles f contiguos, es posiblemente el primer responsable de permitir transiciones posiblemente responsables del fenómeno de termo-trasferencia dentro de la banda prohibida de la red cristalina, específicamente debajo del LUMO de los materiales, durante el tratamiento isotérmico que se aplica al material para su caracterización dosimétrica, y que refleja en las variaciones de las intensidades de las picos TL.

El segundo responsable y posiblemente el más complicado de estudiar experimentalmente es la interacción mecánico cuántica entre cúmulos de centros F, este formado por Pseudo-moléculas TbF_7 , para todos los materiales trabajados. Esta interacción sería responsable básicamente de la observación BTL-TT, ya que al poder permitir el tuneo entre centros F y debido a la hibridación presente en centro F, estos electrones tunelizados pueden acomodarse en distintos orbitales, desde los cuales serán liberados para recombinarse durante la etapa de estimulación termal, en el proceso TL.

En ambos casos es posible observar también una posible muy fuerte contribución de bandas de vibración con la energía suficiente y necesaria para la liberación y siguiente transferencia de los electrones de las impurezas no intencionales de OH, confirmadas

experimentales por estudios de espectroscopia infrarroja y simulaciones espectroscópicas realizadas.

Además se observa que la forma de la curva de brillo depende del tipo de radiación por lo que ofrecen una posibilidad de discriminar mezcla de campos de radiación. Aunque hay que aclarar que aunque la curva sea diferente no indica que se puedan activar centros F iguales para los diferentes tipos de radiación, como lo muestra la tabla 10, lo que ha hecho posible un estudio general de la BTL-TT y la RTL-TT.

Por tanto en el presente trabajo se cumplió el objetivo principal que era modelar cualitativamente los fenómenos de RTL-TT y BTL-TT. Además de señalar una aplicación más, para estos materiales.

Trabajo Futuro.

El trabajo con tierras raras presenta gran potencial en el diseño de tecnologías verdes, para limpieza y cuidado del medio ambiente, ya sea construyendo sistemas eléctricos que nos ayuden ahorrar energía, con sistemas de energía sostenible. O bien en el diseño de materiales más ligeros y resistentes para sistemas mecánicos de uso continuo en la industria u otros. La posibilidad de uso en sistemas de comunicación, como amplificadores de señal, o bien en el diseño de láseres de semiconductores impurificados con tierras raras, incluso en sistemas de seguridad de identidad. Y no menos importante el uso en la medicina y radio-protección. Muchas de estas aplicaciones tienen en común sus propiedades luminiscentes además que en todos los casos la intersección entre todos estos elementos de aplicación tecnológica es la utilización de las tierras raras como aditivo para modificar alguna propiedad física específica de algún material. Por esta razón es que es importante el estudio y conocimiento de las tierras raras como impurificantes. Ya que al ser esta introducida como impureza sustituta, este ion central es afectado por los iones anfitriones vía campo cristalino.

Las tierras raras se caracterizan por los estados f , y en los materiales donde han sido utilizadas para modificar una propiedad luminiscente es posible observar bajo ciertas condiciones la aparición de transiciones prohibidas $f \rightarrow f$ por las reglas de selección para transiciones. Por lo que la teoría de Judd-Ofelt da una mejor aproximación del modelo acoplamiento estático para explicar las transiciones sensibles a cambios en el medio ambiente, como pueden ser la temperatura circundante. Así que esta teoría permite calcular las probabilidades de transición de los estados excitados, mediante el uso de la mecánica de Wybourne-Douner, que es una extensión de la teoría de Judd-Ofelt.

Del hecho de tener transiciones $f \rightarrow f$, nos habla de la posibilidad de tener hibridación o mezcla de orbitales, donde posiblemente los orbitales estén degenerados y no igualmente ocupados, lo cual es característico del efecto Jan-Teller, por lo que al no estar todos los orbitales igualmente ocupados, los desestabilizados serán los más vacíos, si estos corresponden a los de menor energía, por tanto el sistema tendrá una ganancia neta de energía. La cual podría ser observada como transferencia de carga. El efecto macroscópico podría ser la conducción de carga por saturación de los estados excitados, o bien su regreso al estado base con la emisión luminiscente, en el caso de un regreso masivo se tendría efecto laser.

En el caso de elementos con electrones $4f$ se observa una fuerte correlación entre electrónica por la repulsión Coulombiana entre electrones, inhibiendo fuerte su movimiento, por lo que se puede asumir que los electrones de este tipo están fuertemente localizados, lo cuales pueden ser tratados con una teoría post-DFT para sistemas con una aproximación LDA mas la expresión de Hubbard, que trata la correlación entre electrones intraatómicos. Mientras la fuerte localización se conoce como localización de Anderson y puede ser tratada mediante el hamiltoniano de Anderson.

En base a estos antecedentes, el trabajo realizado tiene una gran amplitud para continuarlo en el futuro por las vertientes en las que se puede derivar, por lo que se continuara de acuerdo a las posibilidades de aplicación y condiciones que se encuentren en el camino.

APÉNDICE A^{12,33}.

Conceptos Básicos de Luminiscencia.

La luminiscencia es el término genérico empleado para describir la emisión de radiación electromagnética después de la absorción de energía, en forma de radiación. La luminiscencia producida por un sólido consiste en la emisión de radiación, por exceso de radiación térmica, en la región del UV al visible como consecuencia de una absorción previa de radiación.

Dependiendo de la fuente de excitación el proceso se designa como:

Fotoluminiscencia; excitación por fotones.

Cátodo luminiscencia; excitación por electrones energéticos.

Electroluminiscencia; excitación por aplicación de voltaje.

Triboluminiscencia; excitación por energía mecánica, específicamente trituración.

Quimioluminiscencia; excitación por reacción química.

En esta clasificación no se incluye el fenómeno de termoluminiscencia, pues este fenómeno no es la excitación térmica de una emisión; si no más bien la estimulación térmica de una emisión proveniente de un centro o defecto que ha sido producido por otros medios.

El fenómeno luminiscente se ha clasificado de acuerdo con la duración de la emisión después de producirse la excitación. Cuando el tiempo de duración de la emisión es del orden de 10^{-8} sg o menor, se denomina fluorescencia. Cuando este tiempo es de segundos, o aun de horas, el fenómeno recibe el nombre de fosforescencia. Esta clasificación no es adecuada, por lo que se usa la dependencia con la temperatura T.

El espectro luminiscente siempre tiene longitud de onda más larga que la radiación excitante, si se presenta fluorescencia y fosforescencia en el mismo material, la fosforescencia tendrá longitud de onda más larga. Además la emisión luminiscente siempre envuelve transiciones ópticas entre los estados electrónicos característicos de la sustancia radiante. Los sistemas luminiscentes se dividen en tres categorías:

Sistemas en los cuales la absorción y la emisión de la energía ocurren en el mismo centro;

Sistemas en los cuales la absorción de energía ocurre en un centro y la emisión ocurre en otro, y

Sistemas en los cuales el proceso anterior ocurre mediante el movimiento de portadores de carga.

TIPO I.

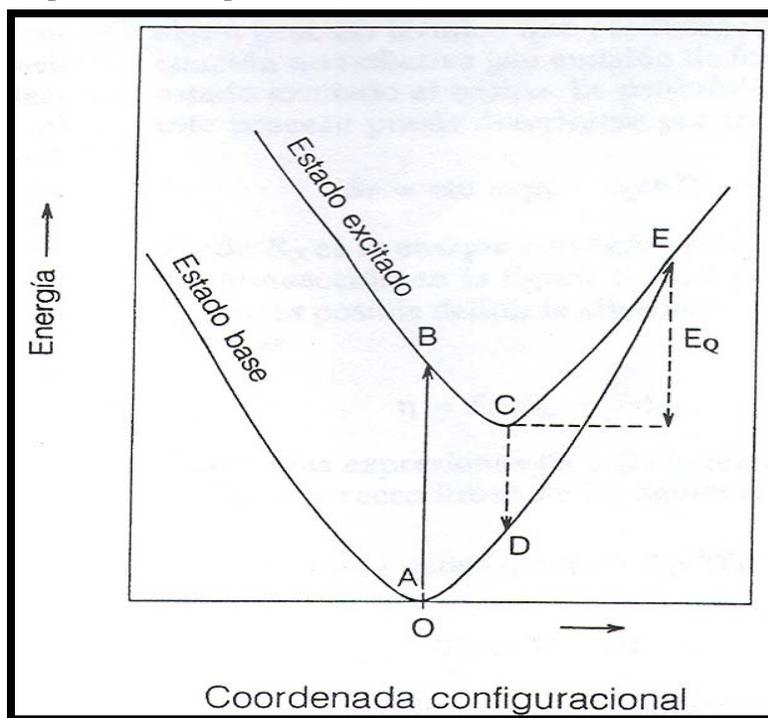
Sistemas en los cuales la absorción y la emisión de la energía ocurren en el mismo centro, la energía involucrada incluye contribuciones iónicas y electrónicas.

Para entender mejor los sistemas luminiscentes del tipo I se estudia el diagrama configuracional del centro luminiscente en el esquema de Von Hippel⁵. Las coordenadas configuracionales son la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente, es decir describe la posición de los iones del sólido que se encuentran a menor distancia (primeros vecinos) respecto al centro luminiscente.

El esquema de Von Hippel explica:

Se tiene un centro luminiscente en la posición de equilibrio, el cual es excitado electrónicamente desde el estado base un estado excitado (A-B).

Posteriormente el centro luminiscente dentro el estado excitado se relaja liberando energía mediante vibración de la red para pasar a una posición de equilibrio dentro del estado excitado (B -C). Aquí el centro luminiscente tiene dos posibilidades de de-excitación ; la primera posibilidad es la emisión de luz y su posterior regreso al estado base en una posición de no equilibrio (C - D). En este punto el centro luminiscente aun estando en estado base contiene un exceso de energía por lo que lo tiene que liberar en forma de luz para regresar a su posición de equilibrio (D - A).



ESQUEMA DE VON HIPPEL

Ahora la fuerza que une a los iones con centros luminiscentes obedece la ley de Hooke. Donde el tiempo de excitación del centro luminiscente es mucho menor que el tiempo de cambio de posición del mismo, a esto se le conoce como principio de Franck-Condon. De acuerdo al esquema de Von Hippel se puede observar:

$$\lambda_{\text{emitida}} \gg \lambda_{\text{absorbida}}$$

El decrecimiento de la eficiencia de la emisión del material luminiscente al aumentar la temperatura a la cual se realiza el proceso de emisión. Proceso que se conoce como destrucción térmica luminiscente (parte derecha del diagrama de Von Hippel).

En cada emisión de luz a la red cristalina, por el centro luminiscente siempre se observa un corrimiento de la frecuencia de la energía absorbida tanto en el estado excitado como en el estado base, a este corrimiento se le conoce como corrimiento de Stokes.

TIPO II y III.

Los sistemas que absorben la energía de excitación en un centro luminiscente y la emisión correspondiente que ocurre en otro centro diferente al absorbedor. Desde que se excitan los electrones, hasta que la energía es disipada (re-radiada), la energía puede viajar dentro del material de un átomo o molécula a otro (transferencia de energía).

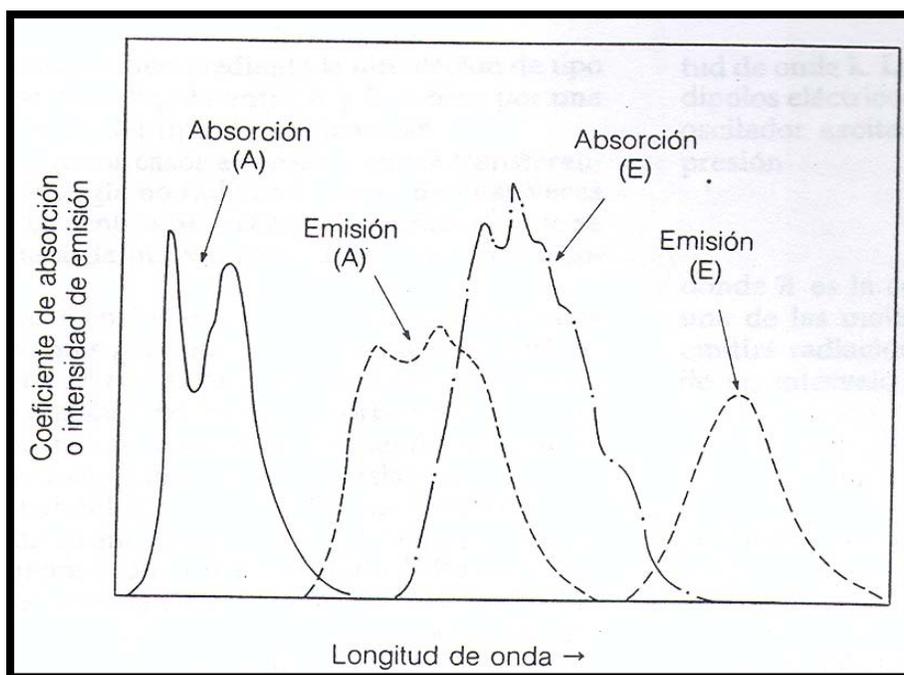
Los mecanismos básicos de transferencia de energía son:

Fotoconductividad. La radiación ionizante crea pares libres electrón-hueco que viaja en el sólido y acarrea energía y carga.

Reabsorción radiativa. La transferencia de energía radiativa produce efectos observables experimentalmente ya que depende del tamaño de la muestra y de la configuración del sistema experimental. En este tipo de proceso no reduce la vida media de la emisión fluorescente del átomo absorbente (A) en comparación con otros procesos.

Transferencia no radiativa. Es un proceso resonante mecánico cuántico basado en el intercambio de un fotón "virtual" mediante la interacción multipolo-multipolo entre el átomo absorbedor y emisor (E), o por interacción de intercambio.

La transferencia radiativa o no radiativa de energía depende del espectro de emisión de A traslapa al espectro de absorción de E.



Esquema de transferencia Radiativa

Cuan mayor sea el traslape mayor es la probabilidad de la transferencia y su eficiencia aumenta.

El hecho de que la probabilidad de absorción de red del centro luminiscente emisor (E) es bastante pequeña, favorece la transferencia d energía no sea radiativo. Si los iones A y E están separados mas de 3×10^{-10} m, la transferencia no se puede dar, aun cuando haya un traslape significativo.

APÉNDICE B^{12,33}.

MODELO SEMICLASICO DE LA TRANSFERENCIA ENERGÉTICA.

Considere 2 moléculas con momentos bipolares eléctricos p oscilando con frecuencia única ω y capaces de absorber o emitir radiación de longitud de onda λ .

Se asume que una de las moléculas es excitada, y después emitirá radiación con λ en tiempo

$$\tau_A = \frac{\hbar c^3}{M\omega^3}$$

Si la distancia entre las moléculas A y E es menor igual a 30×10^{-10} m, entonces la interacción entre sus campos dipolares permitirá que se transfiera energía entre A y E.

Se define a la distancia crítica R_0 ($\tau_T = \tau_A$) para que exista la transferencia de energía entre A y E y la energía potencial entre los dipolos como

$$U \approx \frac{M^2}{R^3}$$

Como resultado del acoplamiento se puede transferir la energía entre las moléculas en un tiempo $1/\omega$, esto es

$$\tau_T' = \frac{1}{\omega} = \frac{\hbar}{U} = \frac{\hbar R^3}{M^2}$$

Aunque experimentalmente las líneas de absorción y de emisión tienen un ancho finito, pero no cero pues los centros A y E pueden oscilar en un intervalo de frecuencias. El ensanchamiento de las líneas se debe principalmente a la interacción entre el sistema electrónico y las vibraciones atómicas de la molécula.

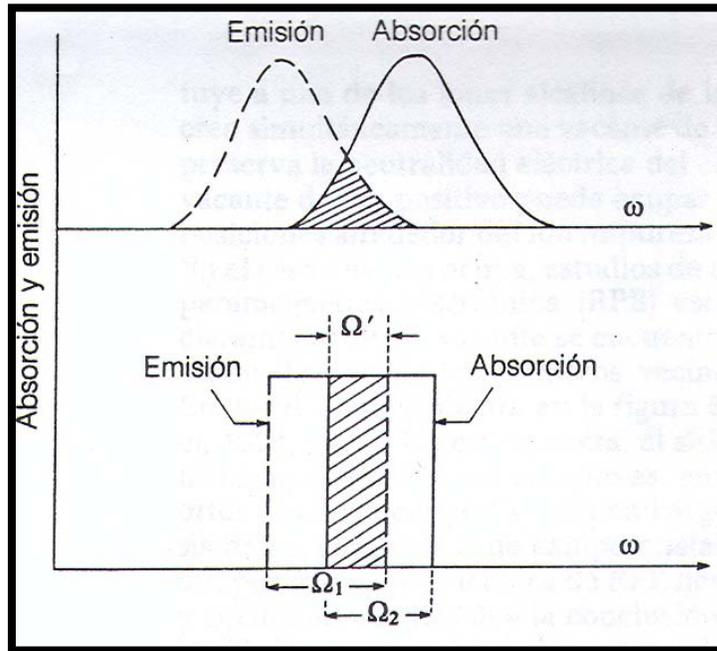
Al tomar en cuenta que la probabilidad de que una molécula oscile en el intervalo de frecuencias Ω es $p = \left(\frac{\Omega'}{\Omega}\right) \left(\frac{U}{\hbar\Omega}\right)$ (Donde $\left(\frac{U}{\hbar\Omega}\right)$ es la probabilidad de transferir la energía

a la frecuencia ω , y $\left(\frac{\Omega'}{\Omega}\right)$ es la probabilidad de que una de las moléculas resuene en el intervalo Ω') entonces

$$\tau_T \approx \tau_T' \frac{\Omega^2 \hbar}{\Omega' U} \approx \frac{\Omega^2 \hbar^2 R^6}{\Omega' p^4}$$

Cuando $\tau_E = \tau_T$, tenemos que $R = R_0$, entonces

$$R_0 \approx \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\Omega'}{\tau_E \Omega^2}}$$



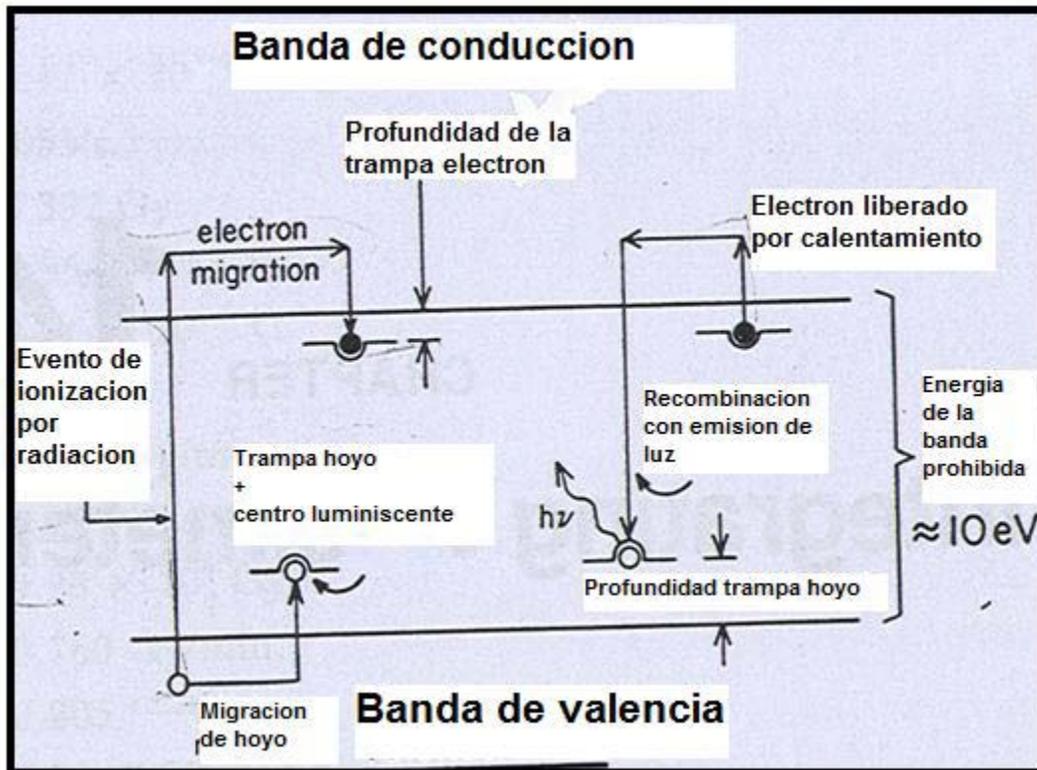
Esquema de probabilidades de una transferencia energética semi-clásica.

Se representa el proceso de absorción en un centro luminiscente y la emisión en un centro recombinatorio (este proceso puede darse en el mismo centro o en uno diferente) para cualificar la eficiencia en la transferencia de la energía.

APÉNDICE C^{12,33}.

TERMOLUMINISCENCIA (TL).

DEFINICION: El fenómeno de termoluminiscencia se define como la perturbación de un sistema electrónico de un aislante o semiconductor en equilibrio termodinámico por medio de la absorción de energía externa, producida por radiación ionizante, llevándolo a un estado meta-estable. Seguido de su estimulación termal y relajación para regresar a la condición de equilibrio.



Proceso microscópico de la Termoluminiscencia.

Macroscópicamente, la termoluminiscencia es una emisión de luz estimulada por el incremento de la temperatura de un cristal, después de remover la excitación (radiación ionizante).

Descripción física de la termoluminiscencia como un fenómeno luminiscente térmicamente estimulado.

Un proceso luminiscente termalmente estimulado tiene una emisión de tipo fosforescente. Considere el caso de electrones atrapados en una energía E_t (debajo de la banda de conducción), aquí la energía de activación para la emisión fosforescente es $E = E_t$, previamente excitado el centro luminiscente.

Si se incrementara la temperatura a una razón $\beta = dT / dt$, entonces una temperatura puede ser alcanzada en la cual la probabilidad p (de emisión) es bastante alta para asegurar que el

electrón es liberado y la emisión luminiscente es observada. Pero no como fosforescencia, la cual normalmente, aparece a una temperatura fija, por lo que esta emisión estimulada es una situación no isotérmica.

Así que como la temperatura continua incrementándose, la intensidad de la emisión luminiscente se incrementa hasta un momento en que la población de electrones atrapados en el estado meta-estable es agotada en tal punto la intensidad de la emisión luminiscente disminuye con un incremento mayor de la temperatura. El resultado es el pico característico de la curva intensidad en la curva luminiscente contra la temperatura, donde la temperatura en el máximo del pico está relacionada con la profundidad de la trampa E_t , el factor s y la tasa de calentamiento β .

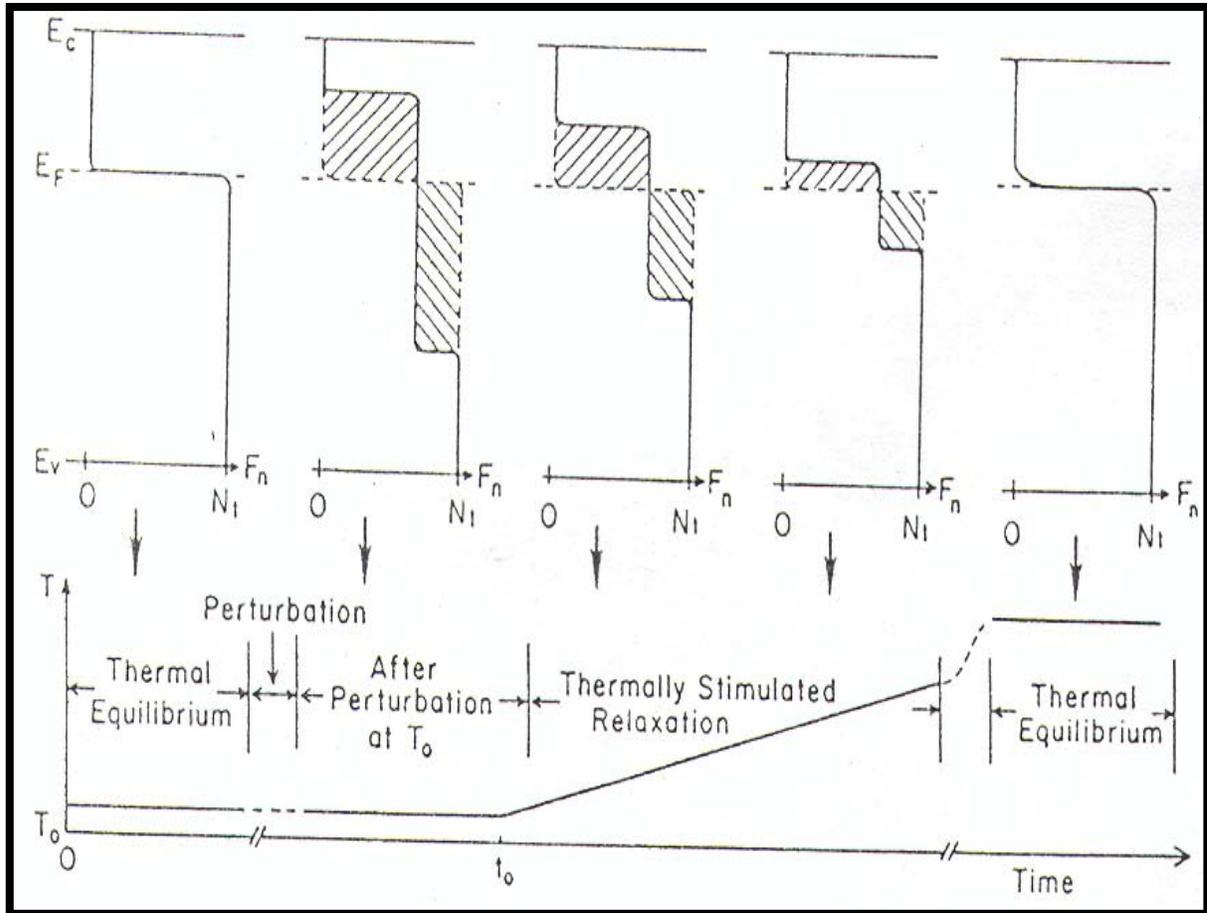
Esto es la descripción de un proceso térmicamente estimulado (TPS). Cuando la radiación excitante es radiación ionizante se le llama TERMOLUMINISCENCIA (TL).

Otra forma de TSP es la conductividad termalmente estimulada (TSC), después de la excitación con radiación ionizante, la relajación termal regresa al equilibrio por monitoreo de las cargas libres durante su paso a través de estados excitados dé localizados (es decir, en la banda de conducción para electrones y banda de valencia para agujeros) y otras.

Los procesos anteriores pueden ser descritos también en términos de la perturbación del equilibrio del nivel de Fermín en el material bajo estudio. A 0° K y en equilibrio termodinámico, de la estadística de FD se espera que los estados sobre E_F estén vacíos y los que estén debajo se encuentran llenos, presentándose una función de llenado F_0 .

Después de la perturbación una nueva función de llenado $F_n(E)$ muestra una distribución de electrones atrapados en estados localizados en la banda prohibida sobre E_F e igual concentración de agujeros atrapados debajo de E_F . Aquí se puede definir 2 cuasi niveles de Fermi, uno para electrones E_{Fn} y uno para agujeros E_{Fp} .

Durante la relajación termalmente estimulada, esto es durante el calentamiento, la función de llenado $F_n(E)$ gradualmente regresa a su estado de pre-perturbación, aunque con una temperatura más alta. Mientras los cuasi niveles de Fermín gradualmente regresan al nivel de Fermín conforme la concentración de cargas atrapadas decae regresando a sus valores de equilibrio. En esta etapa el calentamiento sigue una función del tipo $T(t) = T_0 + \beta t$, donde $T_0 = T$ (0° K) y $\beta = \Delta T/\Delta t$.



Se observa el comportamiento del nivel de Fermi conforme se aumenta la temperatura linealmente y su posterior regreso al equilibrio termal, pero a temperatura más alta.

Las suposiciones para la descripción del fenómeno TL son:

No se incluyen transiciones directas todas pasan a través de bandas de localizadas.

Se definen a los estados atrapantes como en los cuales la probabilidad de excitación termal desde el nivel dentro de la respectiva banda de localizadas es más grande que la probabilidad de recombinación de que la carga quede atrapada con una carga libre de signo opuesto, también se define un centro recombinatorio como un centro en el cual la probabilidad de recombinación con una carga de signo opuesto es más grande que la de excitación termal del portador atrapado. Se define también una demarcación de nivel de energía en el cual las probabilidades anteriores son iguales. Por lo que se tiene un nivel de demarcación para electrones E_{Dn} y otro para agujeros E_{Dp} .

Las transiciones de electrones desde la banda de conducción a través de las trampas de electrones de energía E , para las cuales $E_c > E > E_{Dn}$, son no radiativas, emitiendo fonones. Similarmente, la transición de agujeros desde $E \leq E_v$ a trampas de agujeros donde $E_{Dp} > E > E_v$ son también no radiativas.

Las transiciones de electrones libres desde $E \geq E_c$ a sitios de recombinación donde $E_F > E > E_{Dp}$ o agujeros libres desde $E \leq E_v$ a centros de recombinación en $E_{Dn} > E > E_F$ son radiativas, emitiendo fotones.

Una vez que una trampa está vacía, los portadores liberados y las trampas son indistinguibles entre ellas.

Únicamente electrones atrapados son termalmente liberados durante la estimulación termal, lo que significa que la emisión TL es estimulada por la liberación de electrones atrapados. así que se puede tomar que $n_v = 0$, por lo que la concentración de agujeros en la banda de valencia es cero así que los agujeros fueron termalmente inestables portadores de carga.

La más importante de las suposiciones es la del cuasi equilibrio (QE, siglas en ingles)

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right|$$

donde $n_c + n = m$, donde n es la concentración de electrones atrapados, m es la concentración de estados disponibles para recombinación en los estados meta-estables y n_c es la concentración de electrones libres en la banda de conducción. Se exige que la concentración de electrón libre en la banda de conducción n_c es cuasi estacionaria, con lo que la concentración de inicial de portadores es pequeña, es decir $n_{c0} \approx 0$, esto es que la carga libre nunca se acumula en la banda de conducción durante la estimulación termal.

así que $n \cong m$ y por tanto

$$I_{TL} = -\eta \frac{dm}{dt} \cong -\frac{dn}{dt} \quad (1)$$

Si todas recombinaciones producen fotones y todos los fotones son detectados entonces $\eta=1$. Y Tomando

$$-\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (2)$$

$$\frac{dn}{dt} = -s n \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} + n_c (N - n) A \quad (3)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (4)$$

así que se tiene

$$I_{TL} = \frac{1}{\left[\frac{(N-n)\sigma_n}{m\sigma_{mn}} + 1 \right]} ns \exp\left\{ -\frac{E_t}{kT} \right\}$$

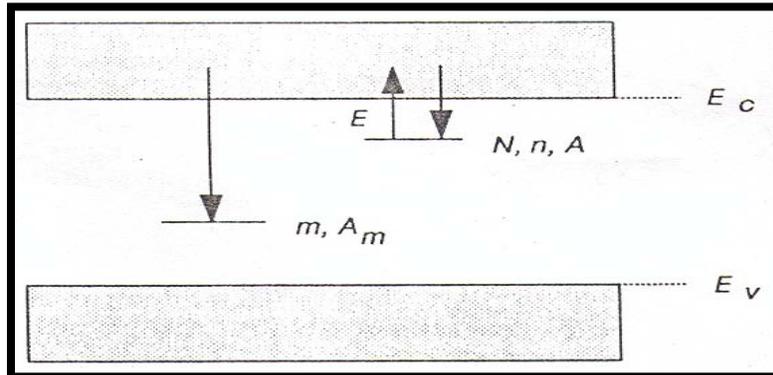
o

$$I_{TL} = ns \exp\left\{ -\frac{E_t}{kT} \right\} \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}} \right] \quad (5)$$

se le conoce como intensidad TL general para una única trampa (GOT, siglas en ingles) y donde el termino

$$1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}} \quad (6)$$

corresponde a la probabilidad total de que se presente una recombinación desde el estado excitado al estado base previa una estimulación termal (sin re-atrapamiento) que es uno menos la probabilidad de presentarse una recombinación a un estado meta-estable en un re-atrapamiento y luego el paso al estado base.



Se observa posteriormente a la excitación del material la concentración de electrones atrapados en estado meta-estable n con probabilidad A. Después del calentamiento a una razón lineal se ven los posibles la concentración de estados meta-estables de recombinación m, con probabilidad A_m.

Como primera aproximación (Primer orden cinético de la emisión TL) Randall y Wilkins, asumieron un re-atrapamiento despreciable (re-atrapamiento bajo) durante el tiempo de estimulación termal, por lo que $(N-n)\sigma_n \ll m\sigma_{mn}$ así que, tomando además que

$-\frac{dn}{dt} \propto n$, integrándolo desde 0 a t y usando una rapidez de calentamiento constante β se obtiene

$$I_{TL} = n_0 \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \exp\left\{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right\} \quad (7)$$

que es conocida como la ecuación de Randall y Wilkins para la intensidad TL a primer orden.

Considerando el re-atrapamiento.

Ahora cuando el re-atrapamiento deja de ser despreciable (se dice alto re-atrapamiento) entonces $(N - n)\sigma_n \gg m\sigma_{mn}$, con $N \gg n$ y $n = m$, se tiene

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = s \left(\frac{\sigma_n}{N\sigma_{mn}}\right) n^2 \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\},$$

pero

$$\frac{dn}{dt} \propto n^2$$

por lo que

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2}{N}\right) s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s}{\beta N}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta\right]^{-2} \quad (8)$$

Esta es conocida como la ecuación de Garlick y Gibson para la intensidad TL para segundo orden cinético.

Las formas de las ecuaciones de Randall-Wilkins y Garlick-Gibson han sido derivadas con el uso de suposiciones específicas concernientes a las probabilidades de recombinación y atrapamiento. May y Patridge (1964) escribieron una expresión empírica de orden cinético general para la emisión TL:

$$I_{TL} = n^b s' \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\}$$

donde s' tiene dimensiones de $m^{3(b-1)}s^{-1}$ y b está definido como el parámetro de orden general y no necesariamente 1 o 2. Rasheedy (1993) propuso

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^b}{N^{b-1}}\right) s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\}$$

la cual se reduce a la forma de las ecuaciones de primer y segundo orden cinético con $b = 1$ y $b = 2$. Así

$$I_{TL} = n_0^b s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} N^{(1-b)} \left[1 + \frac{s(b-1) \left(\frac{n_0}{N}\right)^{(b-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_t}{k\theta}\right\} d\theta \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (9)$$

Apéndice D^{12,33}.

MODELO DE CURVA DE BRILLO TL. ESPECTRO DE EMISIÓN TERMOLUMINISCENTE.

El fenómeno de termoluminiscencia en un material puede ser descrito experimentalmente como sigue: Una muestra sólida es excitada, por radiación ionizante a una cierta temperatura baja. Esta irradiación puede tomar lugar en un laboratorio o cuando se usa la muestra en alguna aplicación, entonces la muestra se encuentra sumergida un medio ambiente radiativo, durante un tiempo determinado, mientras el material TL es excitado. Al final de esta etapa, la muestra es introducida a un horno adecuado y la muestra es calentada. la siguiente etapa después del calentamiento es llamada etapa de lectura de salida ó “readout”. La temperatura en el horno es incrementada a una razón de calentamiento constante, y la emisión de luz como una función de temperatura (o tiempo) es grabada usando un detector sensible a la luz tal como un fotomultiplicador. Esta luz emitida como una función de la temperatura predice la llamada *curva de brillo* termoluminiscente. La forma de la curva de brillo puede presentar un o más picos de luz emitida, algunos de los cuales pueden estar traslapados. La forma de la curva de brillo puede depender de la respuesta espectral del fotomultiplicador, de la naturaleza de la excitación inicial (irradiación con UV, α , β , γ), de la dosis de excitación u otros factores.

La termoluminiscencia es usualmente observada en cristales, aunque el fenómeno también puede presentarse en materiales desordenados.

En principio, un cristal perfecto sin impurezas o defectos se espera no exhiba termoluminiscencia. Por supuesto tal cristal perfecto no existe del todo. Así que la asociación de imperfecciones específicas con cierto pico TL es a menudo bastante delicado. Ya que puede suceder que una cierta impureza o defecto sea abundante (dígase ~ 1%), pero no contribuir a la señal TL medida. Pero suceder que otras imperfecciones indetectables por su baja concentración sean las responsable de la señal TL medida, por tanto se puede decir que la TL es una herramienta muy sensible a detectar imperfecciones en pequeñas cantidades, pero no hay una forma sencilla de identificarlas a ellas mismas.

Para aplicaciones, tales como dosimetría, esta inhabilidad para identificar las imperfecciones importantes no es importante; Si el efecto es reproducible (reproducir el material), lo únicamente importante es que tenga una calibración confiable. Desde el punto de vista físico un mayor entendimiento del rol de los defectos y las impurezas es de gran importancia, y así indirectamente estas pueden influenciar las consideraciones de elegir el apropiado material dosimétrico.

Así que para explicar la aparición de de un solo pico TL, se asume la existencia de al menos dos tipos de imperfecciones en el cristal. Durante la excitación inicial, una de esas imperfecciones atrapa electrones y otra captura hoyos; los electrones y los hoyos son producidos en parejas por la radiación aplicada. Las energía de esos conductores capturados están relacionados a estados atrapantes asociados con las imperfecciones, y las energías están dentro de la banda prohibida del cristal dado. Esos estados son meta-estables, y a bajas temperaturas de excitación, sus tiempos de vida son muy grandes. El electrón en estados atrapantes se considera están más cerca de la banda de conducción, y los hoyos en estados atrapantes están más lejos de la banda de valencia. En este modelo, mientras la

muestra es calentada, los electrones son liberados térmicamente, usualmente a la banda de conducción, y entonces ellos pueden recombinarse con hoyos atrapantes, así emitiendo fotones. En esta situación, los hoyos en estados atrapantes son llamados centros luminiscentes ó centros recombinatorios los cuales están cerca de la banda de valencia y los electrones en estados atrapantes se nombrados como trampas están lejos de la banda de valencia.

La intensidad de la emisión resultante es entonces mostrada en una curva como función de la temperatura. De esta forma se muestran como las diferentes trampas activas muestran picos dispersos en la grafica. Así mientras la resolución en la temperatura puede separar los diferentes procesos sin atrapamiento que sucede en el material, mientras medidas contra la longitud de onda puede distinguir los diferentes procesos de recombinación los cuales se están presentando. Las ecuaciones que muestran el comportamiento del fenómeno hablan simplemente acerca de la recombinación neta a cualquier temperatura fija, sin discutir la posibilidad de algunos otros sitios de recombinación existentes en el material.

Para el caso de un solo electrón atrapado, con concentración n de electrones atrapados y dos centros de recombinación con m_1 y m_2 concentraciones y probabilidades de recombinación A_{mn1} y A_{mn2} , así que $n = m_1 + m_2$. Remplazando $m A_m$ con $m_1 A_{mn1} + m_2 A_{mn2}$, así que la GOT cambia

$$I_{TL} = \frac{ns \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} (m_1 \sigma_{mn_1} + m_2 \sigma_{mn_2})}{\left[(N - n) \sigma_n + (m_1 \sigma_{mn_1} + m_2 \sigma_{mn_2}) \right]} \quad (10)$$

Haciendo $(m_1 \sigma_{mn_1} + m_2 \sigma_{mn_2}) \gg (N - n) \sigma_n$, que implica que el re-atrapamiento es despreciable (aproximación de Randall y Wilkins) se tiene la expresión para primer orden cinético. Ahora cuando $(m_1 \sigma_{mn_1} + m_2 \sigma_{mn_2}) \ll (N - n) \sigma_n$ implica que el re-atrapamiento deja ser despreciable (aproximación de Garlick y Gibson) y haciendo $N \gg n$, implica que la concentración de electrones no atrapados es mucho mayor que la de electrones atrapados, se tiene

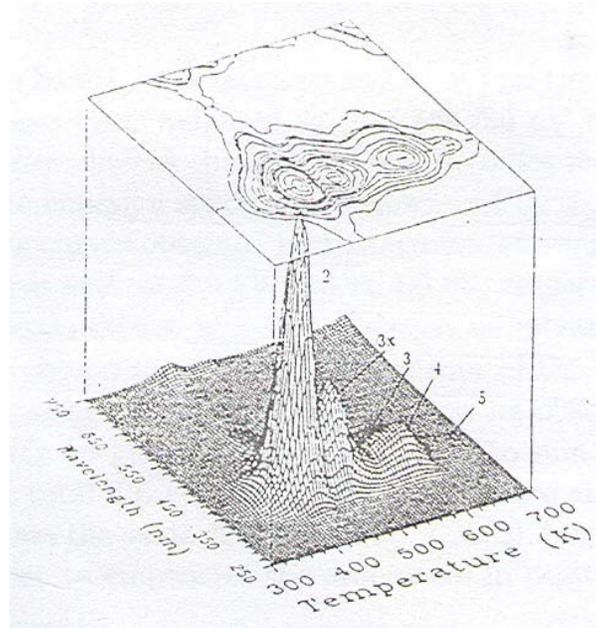
$$I_{TL} = \frac{s \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} (nm_1 \sigma_{mn_1} + nm_2 \sigma_{mn_2})}{N \sigma_n} \quad (11)$$

Esa ecuación no contiene los términos m o A_{mn} y así la posición de los picos y su forma pueden ser independientes del número de recombinación del proceso presente.

Si $m_1 \sigma_{mn_1} > m_2 \sigma_{mn_2}$ entonces el centro de recombinación #1 (emitiendo luz en λ_1) captura electrones más eficientemente que el centro #2 (emitiendo en λ_2). Así pues la longitud de onda de la emisión TL puede cambiar conforme las trampas se vacían. Por lo que se podría esperar que λ_1 pueda aparecer a una temperatura menor que la emisión TL en λ_2 .

Por tanto si se tiene un detector que responde eficientemente para fotones con λ_1 y λ_2 , entonces una distorsión puede ser introducida es decir el pico de brillo será distorsionado, apareciendo como un pico angosto y corrido. Aunque observaciones experimentales de este tipo no son frecuentes. Un ejemplo es dado por Bonjiglioli et al (1958) y otro por Hornyak et al (1992). Ellos observaron emisiones en el “verde” y “UV” desde un pico TL en cuarzo natural. Ellos interpretan el resultado en base a un modelo con una trampa y dos centros recombinatorios y una distribución de estados atrapantes, y se interpreta como una emisión múltiple en λ . Si el proceso de emisión múltiple, la recombinación conduce a la excitación de un ion impuro, se puede ver la emisión múltiple debido a la de-excitación de la impureza desde varios estados excitados, esto es, se puede tener una reabsorción de la emisión inicial por otra impureza conduciendo a una excitación de una segunda impureza, una emisión múltiple en λ .

La única forma de distinguir si se presenta tal situación es estudiar el espectro de emisión TL como una función de la temperatura. Así que datos de I_{TL} contra λ contra T muestran si el espectro de emisión esta variando para todos los picos TL, o si es constante.



Intensidad TL vs. λ vs. T. Para el Lu_2SiO_5 : Ce irradiado con rayos X.

Apéndice E^{12,33}.

LA CINÉTICA DE LA CURVA TL.

Todos los modelos para TL involucran un número de parámetros los cuales son tiene una relación física con los estados atrapantes responsables de la emisión TL

En el modelo de primer orden de Randall-Wilkins descrita por la ecuación (7) en la cual hay tres parámetros físicos a evaluar son: la energía de activación E_t (en eV), el factor de frecuencia s (s^{-1}) y la concentración de electrones atrapados inicialmente n_0 (m^{-3}), los cuales se consideran los parámetros cinéticos de un pico de la curva de brillo TL.

Existe otra constante importante η la cual conecta la intensidad TL $I(t)$ con la razón de cambio de los conductores atrapados $-dn/dt$. Por lo que la constante puede depender de la longitud de onda del espectro de emisión. Así que manteniendo constante a η con unidades definidas de un conjunto arbitrario intensidades y manteniendo las características de la curva de brillo, por tanto la información acerca de los otros parámetros puede aun ser extraída.

En el caso de un solo pico de primer orden, el rol de la concentración inicial de conductores de carga atrapados no es más que una constante multiplicativa por lo que puede ser evaluada con η , mientras el resto de la expresión , contiene dos constantes físicas más básicas E_t y s que pueden ser evaluadas de la forma del pico o por otros métodos como se verá adelante.

Si η es conocida, el valor de n_0 , puede ser encontrado como el área total bajo el pico TL de la curva TL, para el caso de primer orden cinético, donde n_0 es una constante.

En un modelo más realista existen 8 parámetros independientes: A_m , A , E_t , s , n_0 , n_{c0} , m_0 y N que determinan la forma del pico en la curva de brillo, por lo que resolver el conjunto de ecuaciones 1-4, solo se realiza numéricamente; pero extraer los 8 parámetros de una única o varias indistinguibles curvas experimentales es incluso más problemático.

Así pues manteniendo en mente esta dificultad, se puede atacar el problema de la evaluación de los 8 parámetros de diferentes formas.

En el caso de un simple primer orden cinético establecido, es relativamente fácil calcular los parámetros E_t y s . En un caso más general se puede diferenciar entre parámetros “importantes” que tienen una más fuerte influencia sobre la forma de la curva (por ejemplo E_t y s), que pueden ser más fáciles de encontrar del pico experimental y los “menos importantes”, como puede ser el hecho de que n_{c0} es casi cero a temperaturas relativamente bajas (dígase temperatura ambiente) en aislantes; Así para evaluar un cierto parámetro, se busca una característica en las medidas resultantes que es más sensible a este parámetro y menos sensible a los restantes. Por ejemplo la parte de la elevación inicial del pico, donde el análisis de esta región predice la energía de activación independientemente de los otros parámetros.

Bajo estas consideraciones e incluyendo una serie de medidas monitoreando los picos , en diferentes intervalos del espectro de emisión, o después de irradiar en varias temperaturas iniciales, o para diferentes dosis para un análisis TL, conjuntado con métodos de análisis de

procesos termalmente estimulados o alguno para fenómenos relacionados (como la fosforescencia) se puede reducir considerablemente el trabajo.

En ciertos casos se acepta en realidad que algunos parámetros son supuestos, por lo que para un pico descrito con siete parámetros relevantes en un modelo solo se incluyen tres. Siendo esta la situación usual cuando se evalúan los parámetros E_t , s y b en un pico de orden general.

Este modelo simplificado puede servir para la caracterización del un pico de la curva de brillo y ayuda a la estimación de la estabilidad del mismo pico a diferentes temperaturas ambientes. Además este punto es de gran importancia en aplicaciones de dosimetría de radiaciones o en el datado.

Por definición la fosforescencia es el decaimiento de la luminiscencia termalmente estimulada como una función del tiempo a una temperatura constante, así que en esencia la fosforescencia puede ser considerada como termoluminiscencia, o más bien como luminiscencia termalmente estimulada a temperatura constante, la cual se asocia con el atrapamiento de conductores en trampas poco profundas y su subsiguiente expulsión termal y su finalmente recombinación radiativa. Una definición de trampas profundas se puede dar cuando la temperatura de la muestra está contenida en nitrógeno líquido y esta se encuentra a esa temperatura (LNT), entonces una trampa poco profunda puede ser una trampa electrónica de 0.1 a 0.2 eV debajo de la banda de conducción, aunque no es la única definición para una trampa poco profunda.

Si la temperatura ambiente es la temperatura del cuarto de trabajo es decir ~ 300 K, entonces la profundidad de las trampas importantes medidas fosforescentemente (entiéndase que la fosforescencia se diferencia de la fluorescencia en que la primera tiene una dependencia con la temperatura y es un fenómeno de largo tiempo medido en segundo, minutos u horas, mientras el otro no depende del tiempo y es muy corta duración) serán substancialmente mayores a 0.4 – 0.5 eV (a temperatura ambiente la emisión de trampas más profundas es tan pequeña que no es medible por el detector, y para trampas muy poco profundas el tiempo de recombinación es tan corto que el detector le es difícil medirlo).

Aunque el decaimiento fosforescente no es el mejor método para evaluar los parámetros cinéticos es un buen método aproximado.

Apéndice F^{12,33}

FOTO-TRANSFERENCIA TERMOLUMINISCENTE (PTTL).

La foto-transferencia termoluminiscente es termoluminiscencia (TL) proveniente desde trampas superficiales resultado de la transferencia de cargas desde trampas profundas. La PTTL ha sido observada y estudiada para una amplia variedad de materiales y se ha sugerido como una herramienta la dosimetría de radiación y en el fechado arqueológico.

Este fenómeno resulta después de irradiar el material en estudio, enfriarlo e iluminarlo con luz de alguna frecuencia específica.

Este fenómeno puede ser usado para construir el espectro de absorción UV-Vis por variar la longitud de onda en que es iluminado el material.

El modelo más simple considera la transferencia de un carga desde una trampa superficial a una trampa profunda, desde donde es excitada y después se recombina.

En este modelo se considera que las concentraciones de electrones en las trampas superficiales n_1 son cero y en las profundas n_2 es igual a la concentración de hoyos, después de la irradiación y antes de la irradiación. Si la iluminación excita los electrones desde las trampas profundas a una tasa f entonces durante la etapa de iluminación las razones de cambio de las concentraciones puede seguir las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 f + n_c (N_2 - n_2) A_2$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_c (N_1 - n_1) A_1$$

$$\frac{dm}{dt} = -n_c m A_m = \frac{m}{\tau}$$

Donde τ es el tiempo de vida de los electrones en las trampas. Asumiendo que el sistema está en cuasi-equilibrio ($dn_c/dt \approx 0$) y la condición de no re-atrapamiento, entonces $n_2 f \gg n_c (N_2 - n_2) A_2$ por tanto las ecuaciones anteriores tiene las siguientes soluciones

$$n_2(t) = n_{2_0} \exp\{-tf\}$$

$$n_1(t) = N_1 [1 - \exp\{-n_c A_1 t\}]$$

$$m(t) = m_0 \exp\{-t/\tau\}$$

Estas ecuaciones representan la concentración de cargas en cada trampa y hoyos. Al final de la etapa de iluminación en un instante t^* , habrá una cierta concentración de cargas en cada trampa o centro recombinante, representado por las ecuaciones anteriores.

El área bajo curva de brillo S , la cual nos habla acerca del cambio de la intensidad general y particular por pico se define como la integral de la intensidad de la termoluminiscencia medida, dada por $I(t) = -\frac{dn}{dt}$, por unidad de tiempo, en este caso en la etapa intermedia entre la irradiación y la iluminación nos mostrara transferencia entre trampas. Por lo que al considerar el re-atrapamiento $n_1(t^*) \ll (N_2 - n_2(t^*))$, esta se puede re-escribir como

$$s(t^*) = \frac{C \exp\left\{-t^*/\tau\right\} N_1 [1 - \exp\{-n_c A_1 t^*\}]}{\left(\frac{N_2}{n_{2_0}} - \exp\{-t^* f\}\right)}$$

Referencias

1. Tesis: estudio de las propiedades termoluminiscentes y ópticas de fluoruros dobles de potasio e itrio dopado con las tierras raras. A. Gallegos Cuellar, Dir.Doc. J. Azorín Nieto. Codir. J.A.I. Díaz Góngora CICATA_IPN, Sep. 2007.
2. A. Gallegos, J. Azorín, J.C. Azorín, R. Licona, J.F. Rivas-Silva, G. Hernández-Cocolezzi, T. Rivera, N. Khaidukov, y J.A. Díaz -Góngora. Thermo-transferred thermoluminescence (TTTL) in potassium-yttrium double fluoride doped with terbium. *Revista Mexicana de Física* 57, 65 (2011).
3. D. Zverev, H. Vrielinck, F. Callens, P. Matthys, S. Van Doorslaer and N.M. Khaidukov; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 1789-1798 (2008).
4. L. O. Faria, D. Lo, H. W. Kui, N. M. Khaidukov, M. S. Nogueira Rad. Prot. Dos. 2004, 112(3) pp 435.
5. J. Azorín N., N. M. Khaidukov, A. Sánchez R., Termoluminiscencia de fluoruros dobles dopados con TR, VII Conf. Int. XVII Cong. Nac. Sobre Dos. De Edo. Sol. (2004) pp 45.
6. A. A. Gallegos C., N. M. Khaidukov, J. Azorín N., Determinación de los parámetros cinéticos de $K_2YF_5: Tb$, VIII Conf. Int. XVIII Cong. Nac. Sobre Dos. De Edo. Sol. (2005) pp 159.
7. J. Azorín, A. Gallegos, T. Rivera, J.C. Azorín, N. Khaidukov, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 580 (2007) 177–179.
8. Determinación de los parámetros cinéticos del $K_2YF_5: Tb$ por método de decaimiento isotérmico, presentado en X Conf. Int. & XX Cong. Nac. Sobre Dosimetría de edo. Solido, Pué. Pué. 2007.
9. V. Pagonis, R. Chen and A. G. Wintle; *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 998-1006
10. Wang X L, Lu Y C and Wintle A G 2006a Recuperated OSL dating of fine-grained quartz in Chinese loess *Quat. Geochronol.* **1**, 89.
11. Wang X L, Wintle A G and Lu Y C 2006b Thermally transferred luminescence in fine-grained quartz from Chinese loess: basic observations *Radiat. Meas.* **41**, 649.
12. S.W.S. McKeever, M. Moscovitch and P.D. Toesend, *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and uses*, Nuclear Technology. Publishing, Ashford (1995).
13. Wade L.G. *Química Organica* 5th Ed. Pearson Prentice Hall.
14. Brian G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. John Willey & Sons Ltd.
15. G. Blasse, B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag Telos.

16. J. Garcia Sole, L.E. Bausa and D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. John Willey & Sons Ltd.
17. Frank Jensen Introduction to Computational Chemistry, Second Edition. John Willey & Sons Ltd.
18. Christopher J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. Theories and Models. Second Edition. John Wiley & Sons Ltd.
19. Per Kofstad† and Truls Norby. Defects and Transport in Crystalline Solids. Department of Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences. University of Oslo. 2007
20. Transport Phenomena, R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lidtfoot. John Wiley & Sons Ltd.
21. Gerald F. Dionne, Magnetic Oxides. Springer.
22. R. Chen and S.W.S. McKeever. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. Ed. World Sc.
23. M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan. Review of Modern Physics. **64**, 4. 1992.
24. Solid state Physics, Neil W. Ashcroft, N. David Mermin.
25. Introduction to solid state physics, Charles Kittel, seventh Ed. 1996.
26. GlowFit- A new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution; Radiation Measurements Volume: 41, Issue: 6, July, 2006, pp. 659-664 Puchalska, M., Bilski, P.
27. Kharitonov, Yu. A., Gorbunov, Yu.A., Maksimov, B.A. Kristallografiya (1983) **28**, 1031.
28. D. Zverev, H. Vrielinck, P.F. Smet, D. Poelman and F. Callens; Physical Review B 79, 224110 (2009)
29. J.L. Lawless, R. Chen, D. Lo and V. Pagonis. J. Phys: Condens Matter 17 (2005) pp. 737.
30. V. Pagonis, A.G. Wintle, R. Chen, X.L. Wang; Rad. Measurements 43 (2008) 704-708.
31. G. Adamie, R.M. Bailey, X.L. Wang and A.G. Wintle; J. Phys. D. Appl. Phys. 41 (2008) 135503.
32. M. Stephan et al. Journal of Luminescence. **114**, 255 (2005).
33. F. Loncke, D. Zverev, H. Vrielinck, N.M. Khaidukov, P. Matthys and F. Callens; Physical Review B 75, 144427 (2007).
34. J. Rubio Oca. Ciencia (1986) 37 pp. 169.
35. J. Azorín N., N.M. Baillet Guerrero, J.C. Azorín Vega, T. Rivera Montalvo, A. Gallegos Cuellar, J.A. I. Díaz Góngora and P.R. González Martínez, Radiation effects & defects in solid Vol. 161, No. 8, august 2006, 443-449.
36. G. Adamiec et al. J. Phys. D: appl. Phys. 41 (2008) 135503

37. R. Chen, G. Fogel and C.K. Lee, Rad. Protection Dos. Vol. 65, pp. 63 (1996).
38. A. A. Kaminski, V. S. Mironov, S. N. Bagaev, N. M. Khaidukov, M. F. Joubert, B. Jaquier, G. Boulon, Phys. Stat. Sol. A. 145 (1994) pp177.
39. P. Dorenbos, R. Visser, C. W. Evan Eijk, N. M. Khaidukov, IEEE Trans. Nucl. Sci. 40 (4) (1993) pp 388.
40. R. Chen, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) pp 1254
41. R. Chen, N. Kristianpoller, Rad. Prot. Dos. 117 (1986) pp 443.
42. Claudio Furetta, Handbook of Thermoluminescence (2003) Ed. World Sc. Publishing Co. Pte. Ltd.
43. F. Sepúlveda M., J. Azorín N., T. Rivera M., C. Furetta, C. Sanipoli, Parámetros cinéticos termoluminiscentes de la perovskita, KMgF_3 , activada con lantano. VII Conf. Int. XVII Cong. Nac. Sobre Dos. De Edo. Sol. (2004) pp. 167.
44. D. A. Skoog, F. J. Holler, Nieman T.A. Principios de Análisis Instrumental 5ª Edición Mc Graw Hill.
45. A. J. Sievers, III and M. Tinkham. Phys. Rev. 124, 321–325 (1961).
46. Luminescence Dosimetry; Theory and Applications. Azorín Nieto, Juan. Ed. Tec. Científicas S.A. de C.V. 1990. Primera Ed.
47. Protección Radiológica. Azorín Nieto, Juan; Azorín Vega, Juan Carlos. Colección CBI. Primera Ed. U.A.M.- Iztapalapa.
48. E. Chigo-Anota, J. F. Rivas-Silva. Rev. Mex. De Fis. **50** (2) 88. 2004.