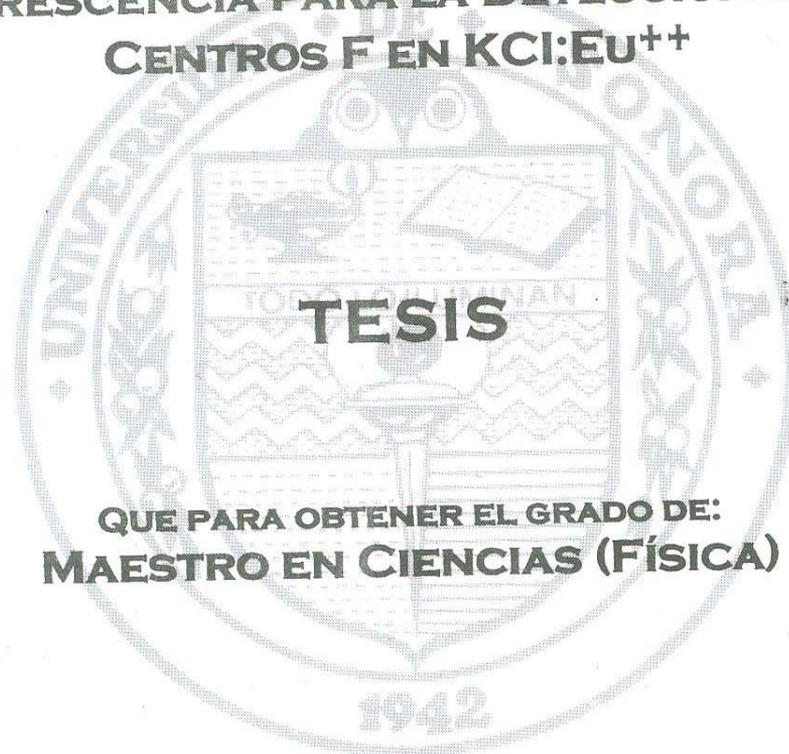


UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

**INVESTIGACIÓN DE UNA TÉCNICA BASADA EN
FLUORESCENCIA PARA LA DETECCIÓN DE LOS
CENTROS F EN $KCl:Eu^{++}$**



**PRESENTA:
L.F. ÁNGEL YOCUPICIO YOCUPICIO**

HERMOSILLO, SONORA

7M093
JULIO DE 2003

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Contenido

Resumen	iv
Introducción	v
Capítulo 1. Teoría del Centro F	6
<i>1.1 Defecto Schottky y Defecto Frenkel</i>	6
<i>1.2 Centros F y Defectos Relacionados</i>	11
<i>1.3 Modelos del Centro F</i>	16
<i>1.4 Diagrama de Configuraciones</i>	21
<i>1.5 Conversión $F \rightarrow F_z$ y Blanqueo</i>	24
Capítulo 2. Arreglo Experimental	27
<i>2.1 Fotodiodo</i>	28
<i>2.1.1 Modo fotovoltaico</i>	28
<i>2.1.2 Rango lineal</i>	29
<i>2.1.3 Frecuencia de respuesta</i>	30
<i>2.1.4 Modo fotoconductor</i>	31
<i>2.2 Primer Diseño del Arreglo</i>	31
<i>2.3 Segundo Diseño del Arreglo</i>	35
Capítulo 3. Detección de Centros F	39
<i>3.1 Determinación del Rango Espectral</i>	39
<i>3.2 Concentración de Centros F</i>	42
<i>3.3 S/R en Absorción y Fluorescencia</i>	44

Capítulo 4. Atenuación Térmica y el Blanqueo de	
Centros F en KCl:Eu⁺⁺	50
<i>4.1 Introducción</i>	<i>50</i>
<i>4.2 Métodos y Materiales</i>	<i>51</i>
<i>4.3 Resultados y Discusión</i>	<i>52</i>
Discusión y Conclusiones	55
Apéndices	57
<i>A.1 Programa Principal IREX</i>	<i>57</i>
<i>A.2 Programa KRATOS</i>	<i>64</i>
<i>A.3 Puerto Paralelo</i>	<i>68</i>
<i>A.3.1 Identificación y detección del puerto paralelo</i>	<i>70</i>
<i>A.3.2 Escritura y lectura de datos en el puerto paralelo</i>	<i>70</i>
Bibliografía	73

Resumen

En este trabajo desarrollamos una técnica para medir bajas concentraciones de centros F en halogenuros alcalinos. La técnica está basada en la medición de la fluorescencia de los centros F. Durante el desarrollo de la técnica usamos como muestra KCl: Eu⁺⁺. Los centros F emiten radiación infrarroja de 1016 nm cuando se excitan con luz de 550 nm a bajas temperaturas. Para la detección usamos un fotodiodo de silicio. Nuestro arreglo fue comparado con un espectrofotómetro modelo Lambda 19 en el que se puede medir concentraciones de centros F mediante absorción óptica. La comparación de nuestro arreglo con el Lambda 19 se hizo en cuanto a la sensibilidad de detección. Encontramos que nuestro arreglo fue 10 veces más sensible para medir bajas concentraciones de centros F que el espectrofotómetro Lambda 19.

Introducción

Durante las últimas dos décadas la actividad científica principal del Laboratorio de Estado Sólido del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora ha sido relacionada a la investigación de los efectos de la radiación en los halogenuros alcalinos puros y dopados. El principal objetivo de la investigación ha sido el desarrollo y caracterización de los nuevos dosímetros de estado sólido y la mejora de los procedimientos dosimétricos. Fue puesta una especial atención en los dosímetros de estado sólido para luz ultravioleta (UV). La dosimetría puede ser llevada a cabo mediante técnicas que usan fenómenos como la termoluminiscencia y la luminiscencia ópticamente estimulada. Además el laboratorio siempre tiene considerado como de extrema importancia la investigación fundamental que hay detrás de estos fenómenos. Diversas líneas de investigación fundamental están comúnmente desarrollándose. Por ejemplo la investigación de la luminiscencia persistente inducida por UV a bajas temperaturas en halogenuros alcalinos dopados con europio, la investigación de la conversión del centro F a F_z , la investigación de la luminiscencia estimulada ópticamente, la investigación de los efectos de la radiación en películas de halogenuros alcalinos y la investigación de pastillas de halogenuros alcalinos dopados con Eu presionadas y sintetizadas a altas temperaturas. En todas estas investigaciones el centro F (una vacancia halógeno con un electrón) juega un papel importante. El centro F puede ser detectado por absorción óptica si la concentración es suficientemente grande. Desafortunadamente en muchos casos no es posible producir una concentración considerablemente alta de centros F para medirse por absorción óptica. Especialmente para mediciones de espectros de muestras irradiadas con luz UV es muy difícil generar centros F o centros F_z de tal manera que sea posible medirlos con absorción óptica. Por esta razón iniciamos un proyecto de tesis para desarrollar un arreglo para medir centros F con un método más sensible que la absorción óptica. El método usado en este arreglo está basado en la fluorescencia de los centros F en la parte infrarroja (IR) del espectro. Esta tesis describe el desarrollo de tal sistema. El Capítulo 1 describe globalmente las propiedades del centro F, como puede ser generado y aniquilado. El Capítulo 2 describe dos arreglos que fueron diseñados durante el trabajo de tesis. El Capítulo 3 demuestra el funcionamiento de ambos arreglos y compara la sensibilidad de detección de la fluorescencia y la técnica de absorción para medir la concentración de centros F. El Capítulo 4 discute un experimento hecho con uno de los arreglos diseñados que trata dos propiedades importantes para el desarrollo de esta técnica y después, en Discusión y Conclusiones, se discute como el arreglo puede ser mejorado y contiene las conclusiones más importantes de la tesis.

Capítulo

1

Teoría del Centro F

El presente capítulo tiene como objetivo introducir los conceptos fundamentales que sustentan la teoría del centro F. Esto porque la detección del centro F es uno de los temas centrales en el desarrollo de esta investigación. Por su importancia fundamental introducimos los conceptos del defecto Schottky y el defecto Frenkel. En el segundo tema se habla brevemente de los centros de color y la forma de producirlos en cristales halogenuros alcalinos. El tercer tema se centra en la discusión particular de un solo defecto como lo es el centro F y aquí también se presentan algunas de sus propiedades. El cuarto tema da una explicación de la estructura del centro F y defectos relacionados como por ejemplo el centro F_z . Posteriormente se trata la teoría de absorción y emisión del centro F usando un modelo de pozo cuántico y un modelo basado en coordenadas configuracionales. Por último se menciona el proceso de conversión de centros F a F_z y el blanqueo de centros F en los cristales halogenuros alcalinos.

1.1 Defecto Schottky y Defecto Frenkel

En un cristal, cualquier alteración de la red o estructura periódica perfecta es una imperfección. Comúnmente las imperfecciones son puntuales como impurezas químicas, sitios vacantes en la red, y átomos extra que están ubicados fuera de las posiciones regulares de la red. Una imperfección lineal es una dislocación. La superficie del cristal es una imperfección plana. Todo cristal real, de alguna manera, es imperfecto. Mucho trabajo es involucrado con los halogenuros de plata (AgX) y halogenuros alcalinos (MX), germanio, silicio, cobre y compuestos en general.

Muchas propiedades de los cristales son debido en gran parte a las imperfecciones como a la naturaleza del cristal base, el cual puede actuar únicamente como una matriz para las imperfecciones. La conductividad en algunos semiconductores se debe completamente a las cantidades de impurezas químicas. Las imperfecciones en los cristales son responsables

de las siguientes características: 1) el color de los cristales, 2) la luminiscencia de los cristales, 3) las propiedades mecánicas y plásticas, y 4) la aceleración de la difusión de átomos en los cristales.

La imperfección más simple es una vacancia en un sitio de red, lo cual es un ion faltante. Una vacancia de red frecuentemente es indicada en ilustraciones y en ecuaciones químicas por un cuadrado, ver Figura 1.1. Se crea un defecto Schottky en un cristal perfecto transfiriendo un átomo desde un sitio de red interior hasta un sitio en la superficie del cristal, ver Figura 1.2(a).

La probabilidad de que un sitio de red dado esté vacante es proporcional al factor de Boltzmann para el equilibrio térmico: $P = \exp(-E_v/k_B T)$, donde E_v es la energía requerida para mover a un átomo desde un sitio interior a la red del cristal hasta llevarlo a un sitio en la superficie del cristal, es decir, la energía para crear un defecto Schottky, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Si hay N átomos, el número n de vacancias en el equilibrio está dado por,

$$(n/N-n) = \exp(-E_v/k_B T) \quad (1.1)$$

si $n \ll N$, se puede aproximar la ecuación (1.1) con:

$$(n/N) = \exp(-E_v/k_B T) \quad (1.2)$$

En un cristal iónico se tienen dos tipos de sitios. Estos son los sitios de ion negativo y ion positivo. Para los dos tipos de sitios se puede calcular la concentración de vacancias:

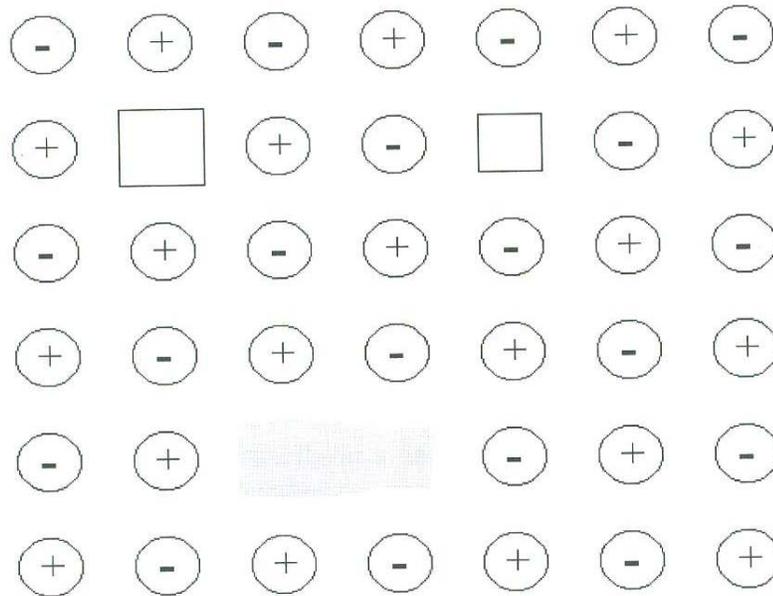


Figura 1.1 Un plano de un cristal halogenuro alcalino puro, mostrando un sitio vacante de un ión positivo, uno de ión negativo y un par acoplado de sitios vacantes de signo opuesto.



Figura 1.2 Defectos en la red de un cristal iónico: (a) defecto Schottky y (b) defecto Frenkel. Cada uno de estos dos tipos de defectos son representados por un par de imperfecciones.

$$n_a = N \exp(-E_{va} / k_B T) \quad (1.3)$$

$$n_c = N \exp(-E_{vc} / k_B T) \quad (1.4)$$

en donde n_a y n_c son las concentraciones de las vacancias de ion negativo y de ion positivo respectivamente. Además E_{va} y E_{vc} son las energías de formación de estas vacancias.

En los cristales iónicos es usual y energéticamente favorable formar irregularmente igual número de vacancias de ion positivo n_c como de ion negativo n_a . La formación de pares de vacancias mantiene al cristal electrostáticamente neutro en una escala local.

Si sustituimos n por n_a y n_c en la ecuación (1.4) y tomamos la raíz cuadrada del producto entre las expresiones (1.3) y (1.4) nos da,

$$n = N \exp(-E_v / 2k_B T) \quad (1.5)$$

para el número de pares, donde $E_v = E_{va} + E_{vc}$ es la energía de formación de un par. Los defectos Schottky son más comunes en los cristales MX. Por ejemplo, para KCl $E_F = 2.2$ eV entonces el número de vacancias a una temperatura de 773 K, que usualmente se usa para preparar al cristal antes de los experimentos, la concentración de vacancias será $(n/N) = 6.5 \times 10^{-8}$ y a temperatura ambiente $T = 300$ K se tiene $(n/N) = 3.36 \times 10^{-19}$.

Otro defecto de vacancia no muy importante en los cristales MX es el defecto Frenkel, ver Figura 1.2(b). Si el número n de defectos Frenkel es mucho menor que el número N de sitios de la red y que el número N' de sitios intersticiales, se puede demostrar de forma similar al caso anterior que el resultado es,

$$n = (NN')^{1/2} \exp(-E_f / 2k_B T) \quad (1.6)$$

donde E_f es la energía necesaria para llevar a un átomo desde un sitio de la red hasta una posición intersticial. Este tipo de defectos son comunes en los cristales AgX.

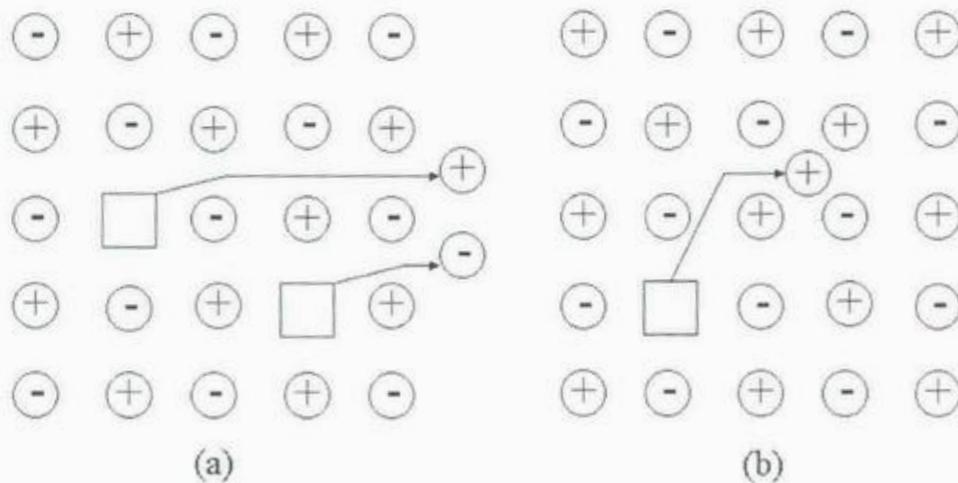


Figura 1.2 Defectos en la red de un cristal iónico: (a) defecto Schottky y (b) defecto Frenkel. Cada uno de estos dos tipos de defectos son representados por un par de imperfecciones.

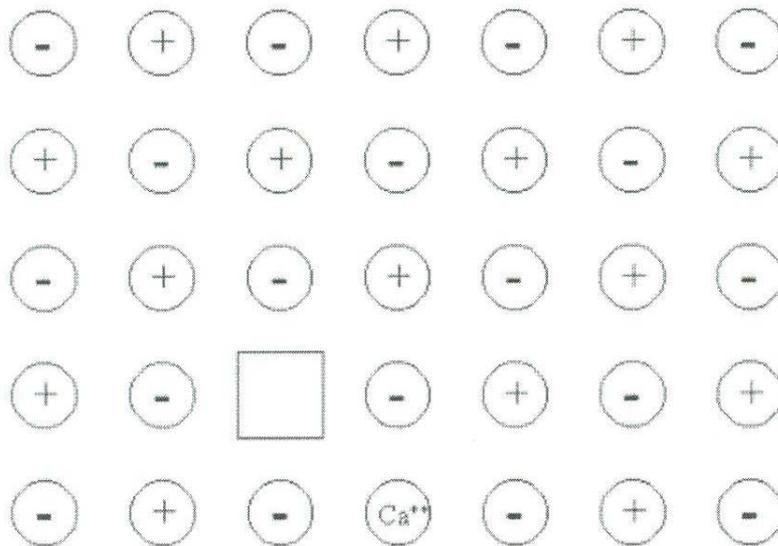


Figura 1.3 Producción de vacancias en la red mediante la solución CaCl_2 en KCl.

Al introducir impurezas divalentes a un cristal MX aumenta la cantidad de vacancias de ion positivo para compensar la carga extra. A la vez disminuye el número de vacancias negativas por la ley de acción de masas [Hayes, 1985] que dice que el producto entre la concentración de vacancias negativas y positivas es una constante.

El mecanismo de la conductividad eléctrica en cristales MX y AgX es usualmente el movimiento de iones y no el movimiento de electrones. Esto se ha establecido al comparar el transporte de carga con el transporte de masa medido por el material aplanado sobre los electrodos en contacto con el cristal. El estudio de la conductividad iónica es una importante herramienta en la investigación de los defectos de red. Las vacancias de la red introducidas con iones divalentes son responsables de la difusión, ver Figura 1.4(c). La difusión de una vacancia en una dirección es equivalente a la difusión de un átomo en la dirección opuesta. Cuando los defectos de la red son generados térmicamente, su energía de formación da una contribución extra a la capacidad calorífica del cristal, como se muestra en la Figura 1.5.

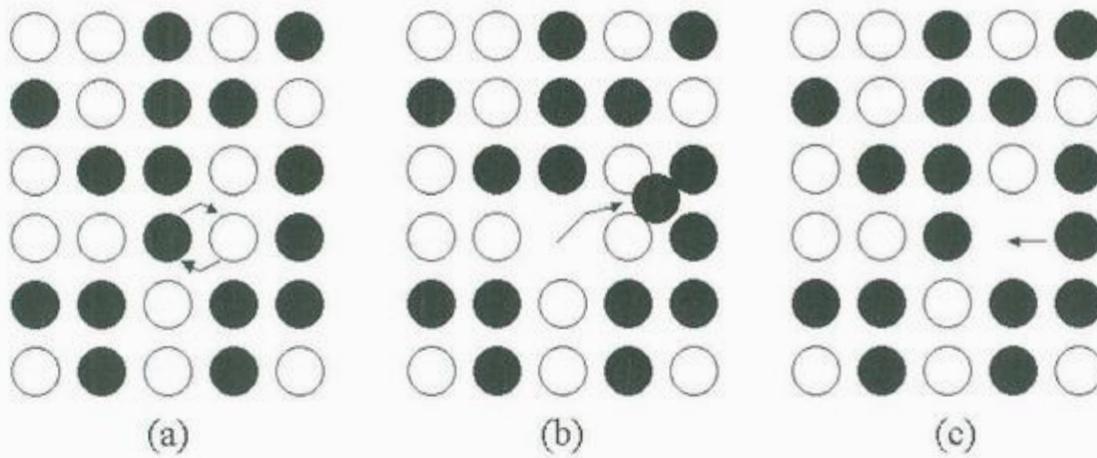


Figura 1.4 Tres mecanismos básicos de difusión: (a) Intercambio por rotación alrededor de un punto medio. Solamente dos átomos pueden rotar juntos. (b) Migración a través de un sitio intersticial. (c) Intercambio de posición de átomos con sitios vacantes en la red. (Introduction to Solid State Physics, 5th ed., C. Kittel).

Un par de vacancias asociadas de signo opuesto genera un momento dipolar, con contribuciones a la constante dieléctrica y a la relajación dieléctrica debido al movimiento de pares de vacancias. La relajación dieléctrica en el tiempo es una medida del tiempo requerido para uno de los sitios vacantes al saltar de una posición atómica con respecto a la otra. El momento dipolar puede cambiar a bajas frecuencias, pero no a altas frecuencias. En el cloruro de sodio la frecuencia de relajación es de 1000 s^{-1} a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ [Kittel, 1976].

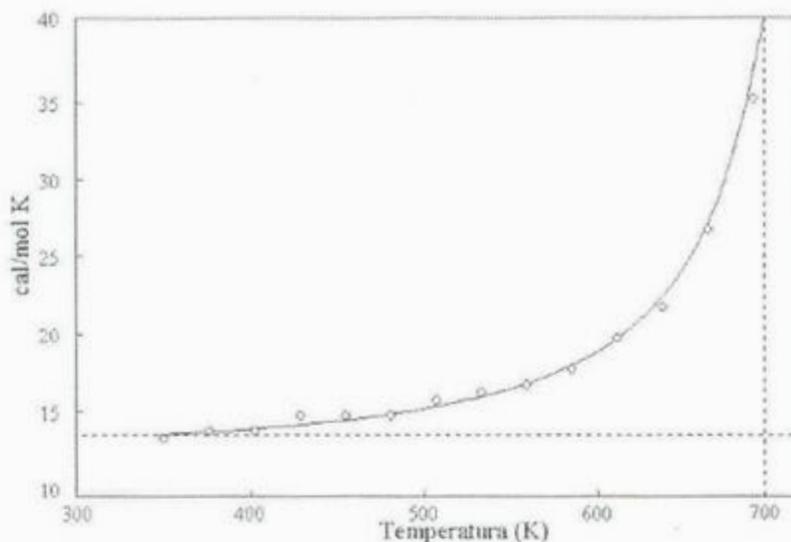


Figura 1.5 Capacidad calorífica del bromuro de plata mostrando el exceso de la capacidad calorífica desde la formación de los defectos de la red. [Después de R. W. Christy and A. W. Lawson, J. Chem. Phys. 19, 517 (1951).]

1.2 Centros *F* y Defectos Relacionados

Un centro de color es un defecto en la red que absorbe la luz visible. Una vacancia ordinaria de red no hace color en cristales MX, aunque ésta afecta la absorción en el ultravioleta. Los cristales MX puros son transparentes a la región visible del espectro. Los cristales pueden ser coloreados de distintas maneras:

1. Por introducción de impurezas químicas
2. Por introducción de un exceso de iones metálicos (podemos calentar el cristal en un vapor de un metal alcalino y entonces enfriar súbitamente; un cristal de NaCl calentado en la presencia de vapor de sodio resulta amarillo; un cristal de KCl calentado en vapor de potasio resulta púrpura). Esto también se conoce como coloración aditiva.
3. Por rayos X, por rayos β , por rayos γ , por bombardeos de neutrones o de electrones
4. Por electrólisis.

En el caso de este trabajo de tesis coloreamos al cristal de KCl: Eu^{++} mediante radiación ionizante, ya sea rayos X o rayos β para poder iniciar con el trabajo de detección de defectos.

El centro de color más simple es el centro F. El nombre viene de la palabra alemana para color, *Farbe*. Las energías de absorción y emisión de los centros F están listadas en la Tabla 1.1. Las propiedades experimentales de los centros F han sido investigadas en detalle,

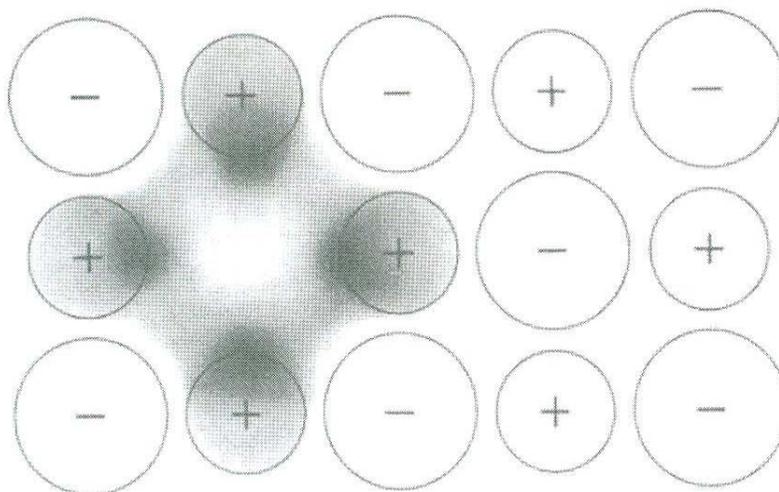


Figura 1.6 Representación del centro F como una vacancia de ion negativo con un exceso de electrones rodeando a la vacancia. La distribución del exceso electrónico está concentrada en los iones metálicos positivos adyacentes al sitio vacante de la red cristalina.

originalmente por Pohl [Kittel, 1976]. El centro F ha sido identificado por la resonancia del espín del electrón como un electrón que rodea a una vacancia de ion negativo de acuerdo con un modelo sugerido por de Boer [Kittel, 1976], ver Figura 1.6. El centro F es el centro más simple de un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo, en los cristales MX. La absorción óptica de un centro F surge desde una transición dipolar hasta un enlace de estado excitado del centro. Un centro F es neutro en la red debido a que el electrón en la vacancia sustituye a la carga del ion negativo faltante.

Una vacancia sin electrón tiene una carga positiva respecto a la red y por esta razón se nombra también como centro F^+ . Una vacancia también puede atrapar dos electrones y así tiene una carga negativa respecto a la red y se llama centro F^- . Otros defectos de red intrínsecos son los centros F_2 , F_3 y F_4 los cuales son agregados de centros F en los sitios anión del vecino más cercano. La Figura 1.7 [Henderson, 1989] muestra un esquema de distintos centros de color en una red cristalina de algún MX. El centro F_3 es un arreglo de tres centros F en los sitios vecinos en el plano (111). La Figura 1.8 [Henderson, 1989] muestra una representación tridimensional de estos agregados de centros F. El centro F_A resulta cuando un catión vecino más cercano es un catión monovalente que difiere de los cationes en la red principal, es decir, cuando uno de los seis vecinos más cercanos al centro

	E_a (eV)	λ_a (nm)	E_e (eV)	λ_e (nm)		E_a (eV)	λ_a (nm)	E_e (eV)	λ_e (nm)
LiCl	3.1	401	----	----	NaBr	2.3	540	----	----
NaCl	2.7	460	0.975	1266	KBr	2.0	621	0.916	1347
KCl	2.2	565	1.215	1016	RbBr	1.8	690	0.870	1418
RbCl	2.0	621	1.328	929	LiF	5.0	248	----	----
CsCl	2.0	621	----	----	NaF	3.6	345	1.673	741
LiBr	2.7	460	----	----	KF	2.7	460	1.669	743

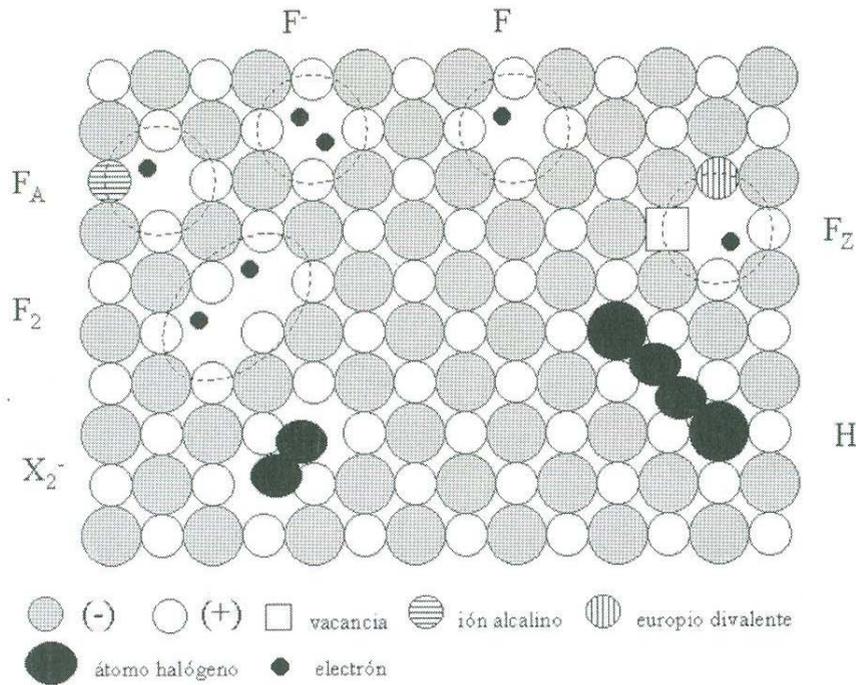


Figura 1.7 Modelos bidimensionales de centros de color de halogenuros alcalinos.

F es reemplazado por un ion alcalino diferente. De igual forma, el centro F_z resulta cuando uno de los cationes vecinos más cercanos es un catión divalente, y otro vecino es un catión vacante, por ejemplo un dipolo formado por un ion europio y una vacancia de ion positivo. En la Figura 1.9 pueden observarse los picos de absorción de los centros F y algunos de sus agregados en el KCl después de haber sido irradiado con radiación ionizante. La Figura 1.10 muestra las bandas F para algunos MX. La creación de centros F por radiación es mediante un mecanismo excitónico en el que también se crean centros H [Itoh, 1989]. Este mecanismo de formación de centros F se explica como sigue. Durante la irradiación se forman electrones y huecos libres y el hueco se auto atrapa inmediatamente. El hueco auto atrapado se llama centro V_k o X_2^- , ver la Figura 1.7. Este centro V_k atrapa un electrón debido a su carga positiva respecto a la red, para formar un excitón auto atrapado. Este excitón puede disociarse y así formar un centro F y un centro H. El centro H consiste de cuatro átomos halógenos ubicados en solo tres sitios localizados en una línea en la dirección $\{110\}$ como se ve en la Figura 1.7. Mediante el método de producción de centros F coloración aditiva no se producen centros H. En este método se introducen cationes monovalentes al cristal forzando la formación de centros F para compensar el exceso de cationes.

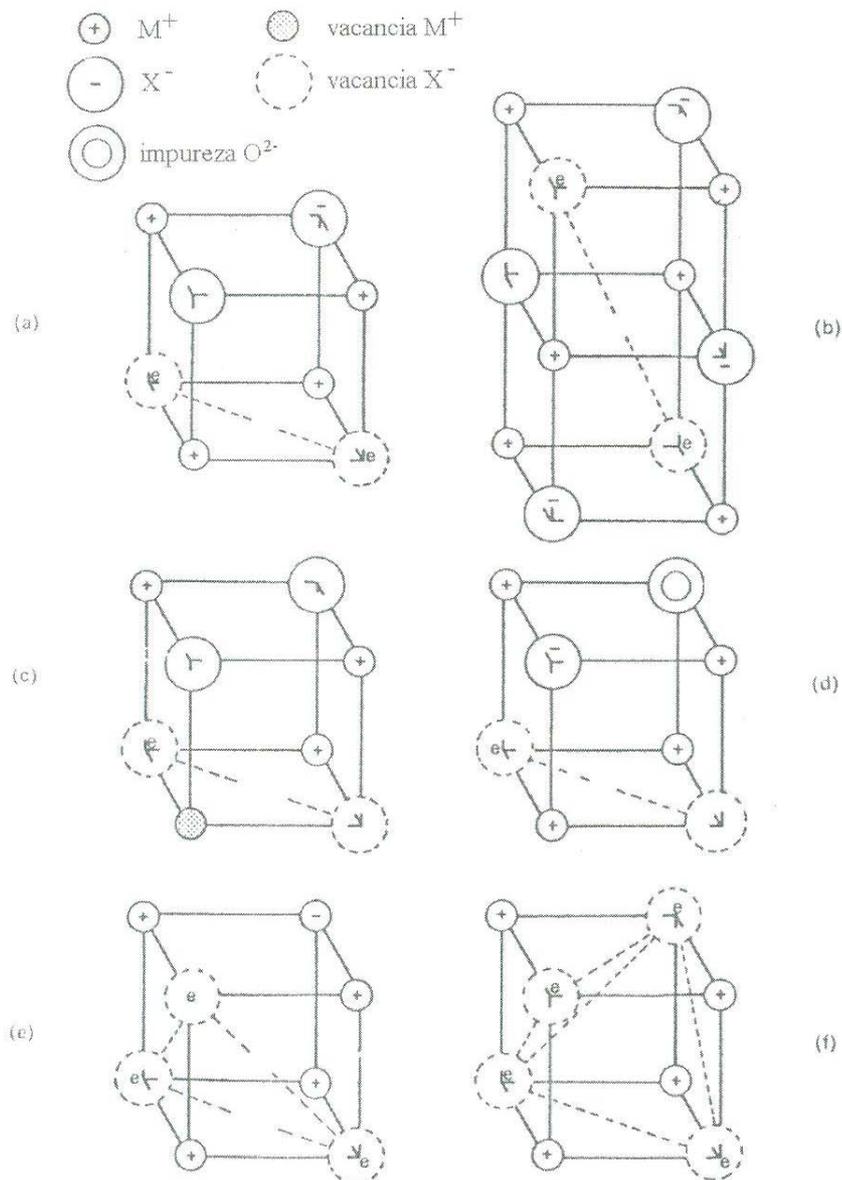


Figura 1.8 Representación tridimensional de los centros F_2 , F_3 , y F_4 en halogenuros alcalinos. En (a) y (b) se muestran dos arreglos diferentes de vacancias anión en los centros F_2 , en tanto que en (c) y (d) están las versiones estabilizadas del centro F_2^+ . Las estructuras de los centros F_3 y F_4 están ilustradas en (e) y (f) respectivamente.

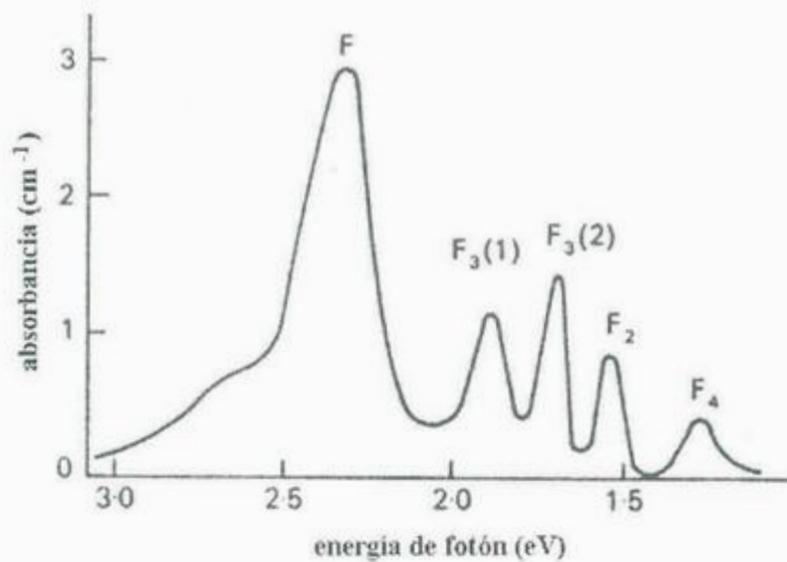


Figura 1.9 Espectro de absorción óptica para el cloruro de potasio medido a 95 K después de ser irradiado con rayos X a temperatura ambiente.

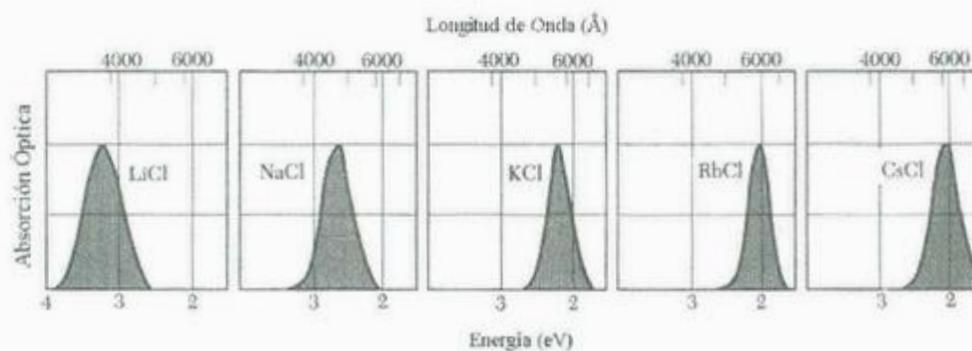


Figura 1.10 Banda F para diversos halogenuros alcalinos: se muestra la absorción óptica contra la longitud de onda para cristales con centros F.

1.3 Modelos del Centro F

Como se ha mencionado anteriormente, el centro F en cristales MX consiste de un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo. La Figura 1.11(a) [Henderson, 1989] muestra un esquema más claro del centro F. En ausencia del ion negativo la vacancia de ion negativo es cargada positivamente respecto al resto del cristal tal que cuando el centro F se forma entonces este resulta con carga neutra. Consecuentemente en la ausencia del campo central asociado con el átomo halógeno, los electrones atrapados experimentan solamente la interacción de Madelung (interacción mediante fuerzas eléctricas culombianas) residual debido a los demás iones positivos y negativos en el cristal. Las energías de Madelung para algunos cristales MX están típicamente en el rango 5-10 eV por ion. Aunque el volumen vacío disponible para el electrón no está precisamente definido en el cristal, como una primer aproximación éste se supone cúbico con una dimensión $2L = 2(R_+ + R_-)$, donde R se refiere al radio iónico univalente de iones positivo (+) y negativos (-). Puesto que la energía de Madelung de un cristal es grande respecto a la energía cinética de un electrón en equilibrio térmico con su alrededor, puede suponerse que esto tiene una energía potencial de cero dentro de la vacancia y una energía potencial infinita en cualquier parte fuera del volumen cúbico que representa la vacancia, ver la Figura 1.11(b). El cálculo de los niveles de energía del centro F se reduce a encontrar los eigenvalores de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E_{lmm} \right) \psi_{lmm} = 0 \quad (1.7)$$

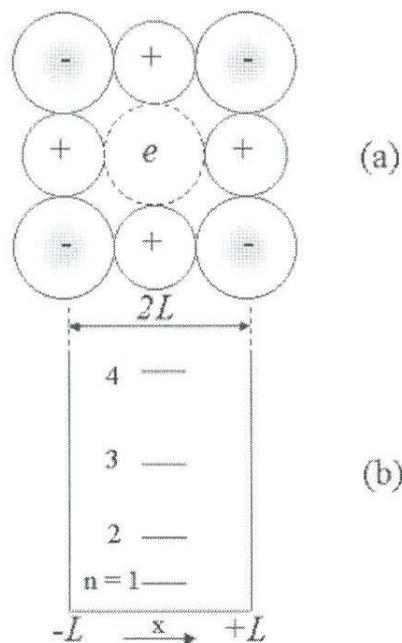


Figura 1.11 (a) Modelo bidimensional de De Boer del centro F en el plano (100). (b) Partícula confinada en una dimensión que representa el modelo usado para definir las propiedades ópticas del centro F.

con la condición de frontera la función de onda χ_{lmn} en la frontera del potencial cuadrado. En consecuencia, las eigenfunciones normalizadas de (1.7) son,

$$\chi_{lmn} = \left(\frac{1}{L^3}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(\frac{l\pi x}{L}\right) \text{sen}\left(\frac{m\pi y}{L}\right) \text{sen}\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \quad (1.8)$$

con los correspondientes eigenvalores de energía,

$$E_{lmn} = \frac{\hbar^2}{8m(2L)^2} (l^2 + m^2 + n^2) \quad (1.9)$$

en la cual los números cuánticos l , m y n pueden tener valores enteros 1, 2, 3, ... , ∞ . La regla de selección para transiciones dipolares eléctricas permitidas toma la forma $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$ o $\Delta n = \pm 1$. La primer transición dipolar permitida es del estado base ψ_{111} a cualquiera de los estados excitados ψ_{211} , ψ_{121} , ψ_{112} . Cuando L es medida en nanómetros (nm) el modelo predice que la banda F ocurre a una energía dada por,

$$E_F = \frac{1.13}{(2L)^2} \text{ eV} \quad (1.10)$$

Siendo E_F la energía pico del ancho de la banda F. El mérito de este modelo tan sencillo es que puede predecir las escalas de energía de las bandas de absorción F como el inverso del cuadrado del *espacio de red* $2L$, como la longitud de un cubo en los cristales MX. Se ha observado con experimentos que en los cristales MX la banda F es ancha y casi sin estructura. En la Figura 1.12 se muestran los resultados que puede dar la ecuación (1.10) para los centros F en los cristales MX en la cual el pico de la banda F es graficado logarítmicamente como una función del espacio de red $2L$. En esta gráfica el mejor ajuste lineal es según la función,

$$E_F = \frac{0.97}{(2L)^{-1.772}} \text{ eV} \quad (1.11)$$

comparando con la ecuación (1.10) y tomando en cuenta las suposiciones aventuradas el modelo no es tan malo.

Un modelo algo más realista para el centro F es un electrón atrapado en un potencial finito cuadrado, siendo la energía potencial del electrón en la vacancia igual a la energía de Madelung. Cambiar la energía potencial desde el infinito hasta un valor finito altera las condiciones de la frontera tal que la función de onda es finita en la frontera de la vacancia y cae a cero cuando $r \rightarrow \pm \infty$. Así el potencial queda definido,

$$V(x) = \begin{cases} -V_o & \text{para } -L < x < +L \\ 0 & \text{para } |x| > L \end{cases} \quad (1.12)$$

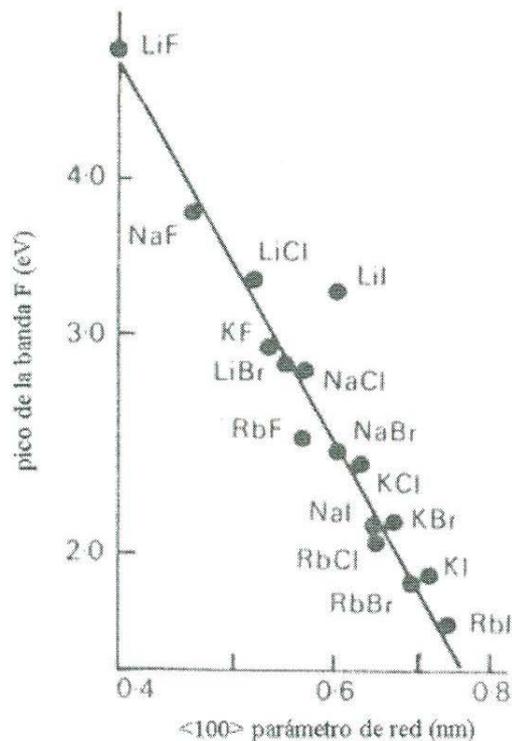


Figura 1.12 Variación del pico de energía de la banda F con la constante de red. La energía del fotón y el espacio de red son graficados logarítmicamente.

entonces las soluciones de interés deben tener energías entre 0 y $-V_0$, y si la energía se toma como $-E$ entonces E y V_0 son cantidades positivas tal que E está en $0 < E < V_0$. Con las siguientes definiciones,

$$\alpha = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

$$\beta = \left[\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \right]^{1/2} \quad (1.13)$$

las soluciones dentro del potencial unidimensional son $\cos(\beta x)$ (paridad par) y $\sin(\beta x)$ (paridad impar). Fuera del potencial las soluciones caen exponencialmente siendo una de estas $\exp(-\alpha x)$ para $x > L$ y la otra $\exp(\alpha x)$ para $x < -L$. Sin embargo, ambas soluciones deben conectarse en las fronteras del potencial y esto es posible para valores discretos de E dados por las ecuaciones trascendentales siguientes,

$$\text{soluciones pares, } \tan \left[\frac{2mL^2}{\hbar^2} (V_0 - E) \right]^{1/2} = \left(\frac{E}{V_0 - E} \right)^{1/2} \quad (1.14)$$

$$\text{soluciones impares, } -\tan\left[\frac{2mL^2}{\hbar^2}(V_0 - E)\right]^{1/2} = \left(\frac{V_0 - E}{E}\right)^{1/2} \quad (1.15)$$

entonces para (1.14) se tiene la solución par,

$$\cos\theta = \pm\left(\frac{V_0 - E}{V_0}\right)^{1/2} = \pm(1 - \varepsilon)^{1/2} \quad (1.16)$$

y para (1.15), la solución impar,

$$\text{sen}\theta = \pm\left(\frac{V_0 - E}{V_0}\right)^{1/2} = \pm(1 - \varepsilon)^{1/2} \quad (1.17)$$

siguiendo la definición,

$$\theta = \left[\left(\frac{2mL^2V_0}{\hbar^2}\right)(1 - \varepsilon)\right]^{1/2} \quad (1.18)$$

$$\varepsilon = \frac{E}{V_0} \quad (1.19)$$

ambas soluciones pares o impares pueden ser obtenidas desde una gráfica sencilla del primer cuadrante de una función coseno con la línea de pendiente positiva, $-\theta/K$ siendo éste último parámetro,

$$K = \frac{2mL^2V_0}{\hbar^2} \quad (1.20)$$

En la Figura 1.13 se da una ilustración de estas ecuaciones. Se han usado, para esta gráfica, los datos de los centros F en el fluoruro de litio, para el cual $L = 0.201$ nm y $V_0 = 10.53$ eV. Puesto que los puntos de intersección ocurren en valores específicos de θ , es decir, en

$$\frac{\theta_k}{K} = (1 - \varepsilon)^{1/2} \quad (1.21)$$

se obtienen los eigenvalores

$$E_k = V_0\left(1 - \frac{\theta_k}{K^2}\right)^2 \quad (1.22)$$

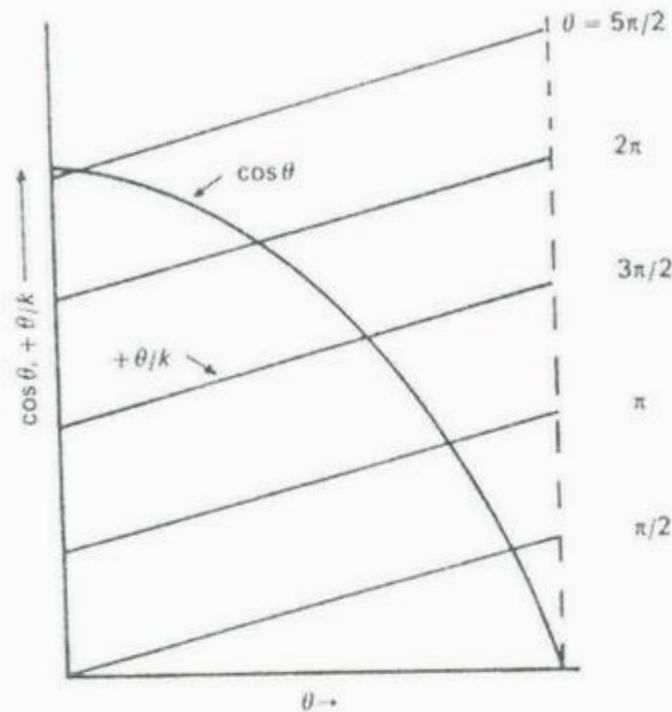


Figura 1.13 Solución de la ecuación de Schrödinger para el centro F atrapado en una caja. La profundidad y altura de la caja son definidas por los centros F en el fluoruro de litio.

siendo k cada uno de los estados de energía.

Los primeros dos eigenvalores son $E_1 = -9.77$ eV y $E_2 = -5.22$ eV. El pico de la banda F de absorción del LiF teóricamente ocurre en $E_F = 4.55$ eV y medido a 4.2 K el valor es $E_F = 4.95$ eV y el error es del 10 %. En el caso de otros MX, se encuentran errores entre 10 y 20 % pero esto es razonable por lo crudo de este modelo hidronegoide.

Así el tratamiento del centro F como una partícula atrapada en un potencial de pozo cuadrado finito tiene dos virtudes tales como una obvia simplicidad y una fácil aplicación general ya que la función coseno es idéntica para todos los potenciales cuadrados y para partículas de diferentes masas.

Las manifestaciones experimentales de la amplitud no nula de la función de onda ψ/k en la frontera de la vacancia son: 1) la fotocorriente observada cuando los centros F son foto excitados hacia la banda de conducción; y 2) la conversión del centro F a F_z , ver Sección 1.5.

1.4 Diagrama de Configuraciones

El ancho de las bandas de absorción y emisión para los centros F; la diferencia del pico de la banda de emisión respecto al pico de la banda de absorción; y la dependencia de la temperatura, vienen a ser de las propiedades más relevantes del centro F para la detección mediante absorción y fluorescencia. Todas estas propiedades tienen un origen común, esto es, el acoplamiento de los estados electrónicos del centro y el movimiento vibratorio del cristal.

Considerando un modo particular de vibración de los iones vecinos más cercanos del centro F tal que éste modo pueda ser visto como las vibraciones de las fronteras del potencial de pozo cuadrado infinito [Henderson, 1989] y tomando en cuenta la elasticidad de los sólidos simples se puede suponer que las fuerzas son proporcionales a los desplazamientos de los iones resultando en una vibración armónica. Entonces, si así es considerado éste problema, y además suponiendo que el desplazamiento es mucho más pequeño que el ancho del pozo, la energía del estado base del centro F está dada por,

$$E_g = \frac{3\hbar^2}{8m(2L)^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad L = \text{constante} \quad (1.23)$$

siendo k la constante de restauración del cristal como si se portara como un resorte y x el desplazamiento de las paredes del pozo cuadrado.

El relajamiento de los iones en los estados electrónicos excitados a lo largo de las posiciones apropiadas del estado base causa distribuciones de carga diferentes en el cristal de tal manera que las aristas del pozo cuadrado se relajan hasta $L + \Delta L$. Esto causa que las paredes del pozo cuadrado oscilen alrededor de $x = \Delta L$ en vez de $x = 0$ como en la ecuación (1.23). Por lo tanto, la energía total del centro F en el primer estado excitado es

$$E_e = \frac{6\hbar^2}{8m} \left[\frac{1}{2(L + \Delta L)} \right]^2 + \frac{1}{2}k(x - \Delta L)^2 \quad (1.24)$$

ya que $L \gg \Delta L$, tenemos el desarrollo en serie de $(L + \Delta L)^{-2}$ en potencias de $\Delta L / L$,

$$E_e = E_e^0 + \frac{1}{2}k(x - \Delta L)^2 - 2\frac{\Delta L}{L}E_e^0 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 E_e^0 \quad (1.25)$$

esta ecuación es sustentada por las siguientes definiciones,

$$E_e^0 = \frac{6\hbar^2}{8m(2L)^2} \quad (1.26)$$

el primer término en la ecuación (1.25) representa la energía electrónica del estado excitado en la configuración iónica apropiada al estado base. El segundo término involucra un

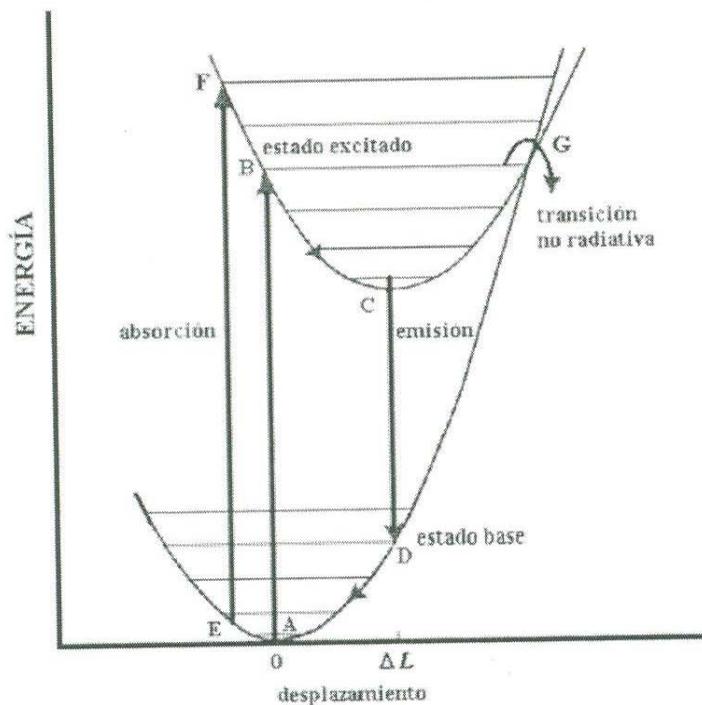


Figura 1.14 Modelo simple para las propiedades ópticas de los centros y defectos en sólidos en los cuales la relajación lineal electrón-red es limitada por la fuerza de restauración armónica.

comportamiento de oscilador armónico simple de los iones alrededor de su nueva posición de equilibrio dada por ΔL . Además la energía electrónica es reducida por una cantidad dada por $2(\Delta L / L)E_e^0$. Las gráficas de las expresiones (1.23) y (1.25) se muestran en la Figura 1.14. La absorción de la transición ocurre con la probabilidad más grande en $x = 0$ y es representada en ésta figura por la flecha vertical en el segmento AB y ésta es una transición de Franck-Condon. Una vez en el estado excitado, la red se relaja alrededor del defecto perdiendo energía vibratoria hasta llegar al punto C. Entonces, la desexcitación del sistema es manifestada por la emisión de un fotón y es representado en la Figura 1.14 por la transición CD, y la relajación vibratoria vuelve a la red a $x = 0$.

Si las parábolas tienen la misma forma entonces el cambio entre los picos en la absorción y emisión está dada por

$$E_{abs} = E_{emi} + 2k\Delta L^2 \quad (1.27)$$

Para el cloruro de potasio (KCl) se sabe que la energía de absorción del centro F es $E_{abs} = 2.296$ eV y $E_{emi} = 1.215$ eV, entonces el factor $k\Delta L^2 \sim 0.54$ eV. Estimando $k = 650$ eV/nm² de la constante elástica del cristal puro da el siguiente resultado $\Delta L = 0.03$ nm que es el 10 % del valor de $L = 0.315$ nm.

Aumentando la temperatura se distribuye la ocupación de estados vibrónicos en el estado base electrónico favoreciendo la ocupación de los estados de más alta energía de tal

forma que será posible transiciones del tipo EF mostrado en la Figura 1.14. Esto causa que la banda de absorción se haga más ancha al aumentar la temperatura.

Por otro lado, el estado excitado tiene un tiempo de vida muy grande como para permitir que los estados vibrónicos lleguen al equilibrio térmico. El aumento de la temperatura también favorece la ocupación de los estados vibrónicos con energías más altas en el estado excitado. Esto permite una transición G no radiativa compitiendo con la transición radiativa. Esta es la razón de que las transiciones radiativas no se den a altas temperaturas. Una manera cuantitativa de explicar la atenuación térmica de la emisión centro F al estado base es mediante la proporción de las frecuencias de transición para cada caso. La probabilidad de que ocurra una transición radiativa δ es la frecuencia en la que ocurre una transición radiativa ν_r entre la frecuencia en la que ocurre cualquier transición:

$$\delta = \frac{\nu_r}{\nu_r + \nu_{nr}} \quad (1.28)$$

donde ν_{nr} es la frecuencia de la transición no radiativa. Con la definición de ν_{nr} tenemos,

$$\nu_{nr} = \nu_0 \exp(-E/kT) \quad (1.29)$$

con ν_0 una constante de frecuencia característica, E la energía de activación para un decaimiento no radiativo, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Entonces combinando las expresiones (1.28) y (1.29) encontramos,

$$\delta = \frac{1}{1 + \frac{\nu_0}{\nu_r} \exp(-E/kT)} \quad (1.30)$$

Nótese que cuando $T \ll E/k$ la probabilidad de transición radiativa es casi 1 y para el caso $T \gg E/k$ la probabilidad de transición δ es ν_r/ν_0 y tomando en cuenta que $\nu_0 \gg \nu_r$ entonces esta probabilidad es casi cero.

1.5 Conversión $F \rightarrow F_z$ y Blanqueo

En los experimentos del Capítulo 3 modificamos la concentración de centros F mediante el blanqueo de éstos con luz de 550 nm (Luz F). También se ve que parte de la concentración de centros F se convierten durante el blanqueo en centros F_z . El mecanismo de estos procesos no es muy claro para KCl con impurezas divalentes pero para KCl con impurezas monovalentes existe una buena descripción de conversión de F a F_A [Fowler, 1968] y se ha sugerido que la conversión de F a F_z en KCl dopado con impurezas divalentes como el Eu es similar a esto. En seguida damos una descripción de la conversión de F a F_z según este mecanismo sin pretender aseverar que es el mecanismo correcto. Es simplemente el mecanismo mejor documentado. Una investigación más precisa sobre la conversión de F a F_z está fuera del contexto de esta tesis.

Anteriormente se vio que al excitar al centro F hay una probabilidad de que el electrón se escape. Entonces el electrón liberado desde la vacancia por la absorción óptica

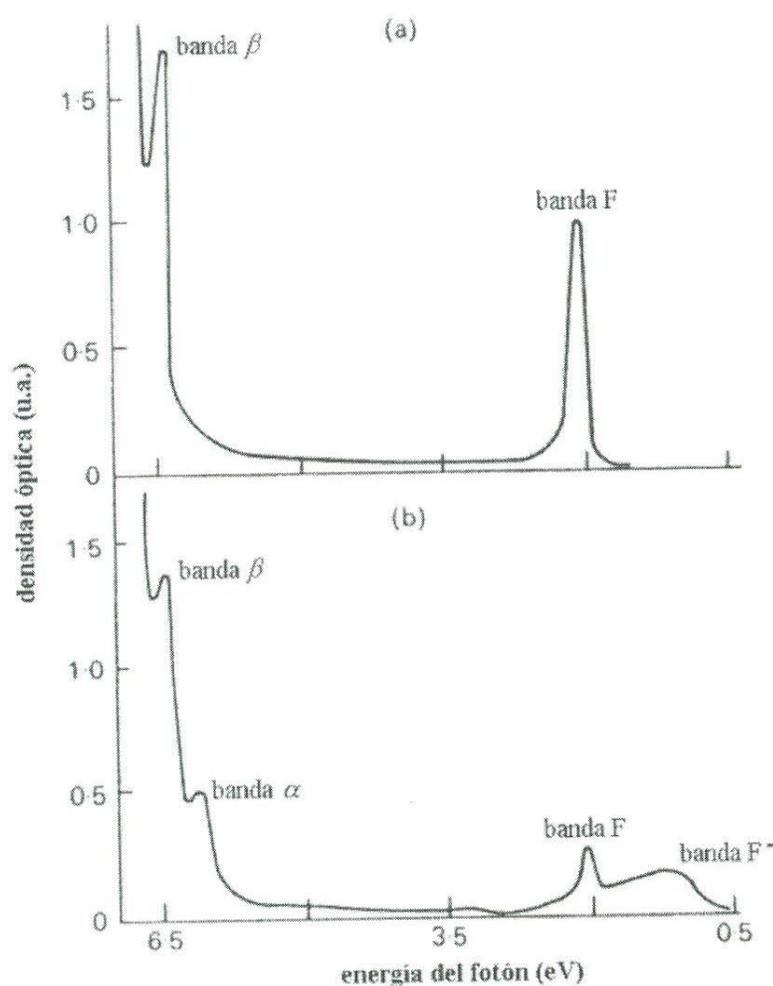


Figura 1.15 Espectro de absorción óptica del KBr coloreado y medido a 10 K. (a) antes y (b) después del blanqueo con luz de la banda F a 125 K.

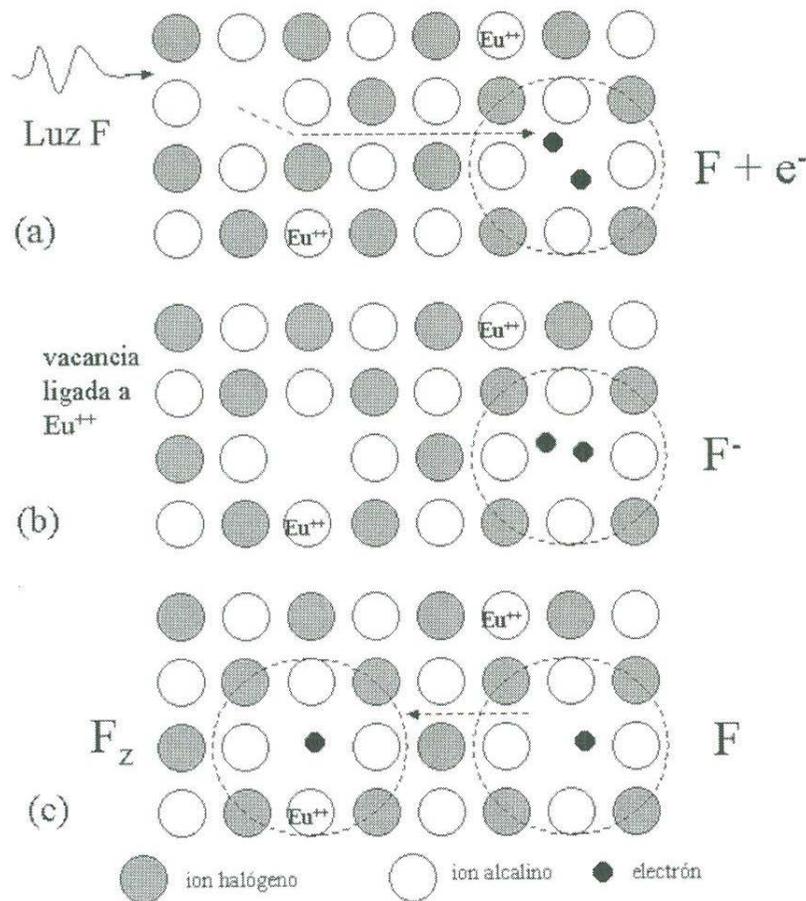


Figura 1.16 Proceso de conversión $F \rightarrow F_z$ en $KCl:Eu^{++}$. (a) Absorción de luz F por el centro F liberando un electrón y surgiendo una vacancia; (b) el electrón liberado es atrapado por otro centro F formando un centro F^- inestable y la migración de la vacancia es hacia una impureza Eu^{++} ; (c) el electrón en el centro F^- es liberado dejando un centro F y a la vez atrapado en una vacancia ligada a una impureza Eu^{++} para formar el centro F_z .

del centro F puede ser atrapado por otro centro F en alguna otra posición, en el cristal de $KCl:Eu^{++}$ por ejemplo, formando así un centro F^- el cual se considera metaestable. Este proceso es demostrado para KBr puro en la Figura 1.15 que muestra la banda F y su posición relativa con la banda F^- . En el material puro se forman vacancias de ion negativo y centros F^- como es mostrado en la Figura 1.15. En materiales dopados la vacancia puede migrar hasta la impureza divalente. El dipolo atrapa a esta vacancia de ion negativo ligándose a ella. Después de este proceso, la inestabilidad del centro F^- causa la liberación del electrón y así se generan electrones libres que ahora pueden ser capturados por las vacancias ligadas a una impureza de Eu^{++} para formar el centro F_z en el cristal de KCl . La Figura 1.16 muestra un esquema del proceso de conversión de F a F_z en $KCl:Eu^{++}$. En esta figura no se muestra a la vacancia de ion positivo con la que el europio forma el dipolo para obtener mayor claridad de la misma.

A una temperatura de 20 K el proceso de conversión de F a F_z es difícil de llevarse a cabo debido a la poca movilidad de las vacancias en la red. Si el tiempo de vida de una

vacancia de ion negativo es más corto que el tiempo que demora la impureza catión en atraparla entonces puede suponerse que el electrón liberado inicialmente desde el centro F puede caer de nuevo en una vacancia de ion negativo y formar nuevamente el centro F.

El proceso de blanqueo tampoco es bien conocido. Aquí se describe el proceso de blanqueo sin pretender afirmar que es correcto. El objetivo de esta descripción es únicamente dar una idea de cómo se puede entender el blanqueo mediante la luz F. Aquí describimos dos formas en las que se puede dar el proceso de blanqueo según las ideas descritas anteriormente: 1) El electrón del centro F se atrapa en un centro H para formar un intersticial (I). La vacancia (α) y el intersticial son más móviles que los centros F y H y pueden recombinarse; y 2) El electrón se atrapa otra vez en un centro F y se forman una vacancia y un centro F. La vacancia se puede mover hasta un centro H atrapado y formar un centro V_k . Después el electrón es liberado por el centro F y cae en el centro V_k y se aniquila con el hueco.

Capítulo

2

Arreglo Experimental

En el capítulo anterior vimos que los centros F en algunos halogenuros alcalinos absorben y emiten radiación en la región visible e infrarroja al espectro electromagnético respectivamente. Por ejemplo en el KCl la absorción es en $E_{abs} = 2.296$ eV que corresponde con $\lambda_{abs} = 550$ nm y emiten en $E_{emi} = 1.215$ eV que corresponde con $\lambda_{emi} = 1016$ nm. Este fenómeno de fluorescencia puede ser usado para detectar centros F. En este capítulo se presentan detalles del arreglo experimental para la medición de luz IR emitida por los centros F. Se hicieron dos diseños durante el desarrollo de esta tesis. En ambos diseños los valores de longitud de onda de la luz de excitación podían ser controlados y la emisión infrarroja fue medida por un fotodiodo. En el primer diseño se tomó especial cuidado para reducir el ruido generado en el fotodiodo. Para este propósito se diseñó un contenedor de nitrógeno líquido en el cual el fotodiodo fue integrado. Durante las mediciones de las concentraciones de centros F se notó que la señal fue relativamente alta y que el ruido en la señal provenía principalmente del circuito electrónico para amplificar la señal. Por lo tanto, en un segundo diseño se tomó más cuidado para reducir el ruido en la amplificación de la señal. Esto se llevó a cabo mediante un amplificador lock-in. El fotodiodo fue usado sin ser enfriado lo cual tuvo las ventajas: 1) poder hacer el detector más compacto y 2) poder colocar el fotodiodo lo mas cercano posible de la muestra. Así el arreglo completo podía ser colocado en el compartimiento de la muestra en el interior de un espectrógrafo para medir absorción óptica hecho en las mismas condiciones de las medidas de fluorescencia. Estas mediciones fueron usadas para comparar la efectividad de los métodos basados en las medidas de absorción óptica y las medidas de fluorescencia para la detección de pequeñas concentraciones de centros F. En ambos diseños el fotodiodo juega un papel importante como detector. Por lo tanto, el primer párrafo 2.1 será dedicado al funcionamiento del fotodiodo y los diferentes modos en los que éste puede ser usado. Después de que sea discutido el primer diseño en el párrafo 2.2 sigue la discusión del segundo diseño en el párrafo 2.3.

2.1 Fotodiodo

El fotodiodo es un dispositivo electrónico que convierte señales ópticas en señales eléctricas. Por lo tanto, se puede utilizar el fotodiodo en muchos experimentos o aplicaciones como un detector de radiación.

Existen dos formas de operación de un fotodiodo que son: 1) Modo Fotovoltaico y 2) Modo Fotoconductor. La elección de uno de estos dos modos de operación dependerá del tipo de resultado que se desea obtener. A continuación se definen brevemente cada uno de estos modos.

2.1.1 Modo fotovoltaico

Un fotodiodo operado en un modo fotovoltaico es directamente conectado a una impedancia de carga sin usar una fuente de voltaje adicional [Oriol Co, 1989]. Entonces el potencial sobre el fotodiodo solamente es dado por la generación de corriente en el fotodiodo. El cuarto cuadrante de la Figura 2.1 muestra el comportamiento en el modo fotovoltaico. Porque el ruido aumenta con el voltaje sobre el diodo, este modo tiene el mejor PER (Potencia Equivalente del Ruido) a bajas frecuencias comparado con el método fotoconductor en donde se aplica un voltaje relativamente grande sobre el diodo. Por esta razón usamos el método fotovoltaico en nuestro arreglo.

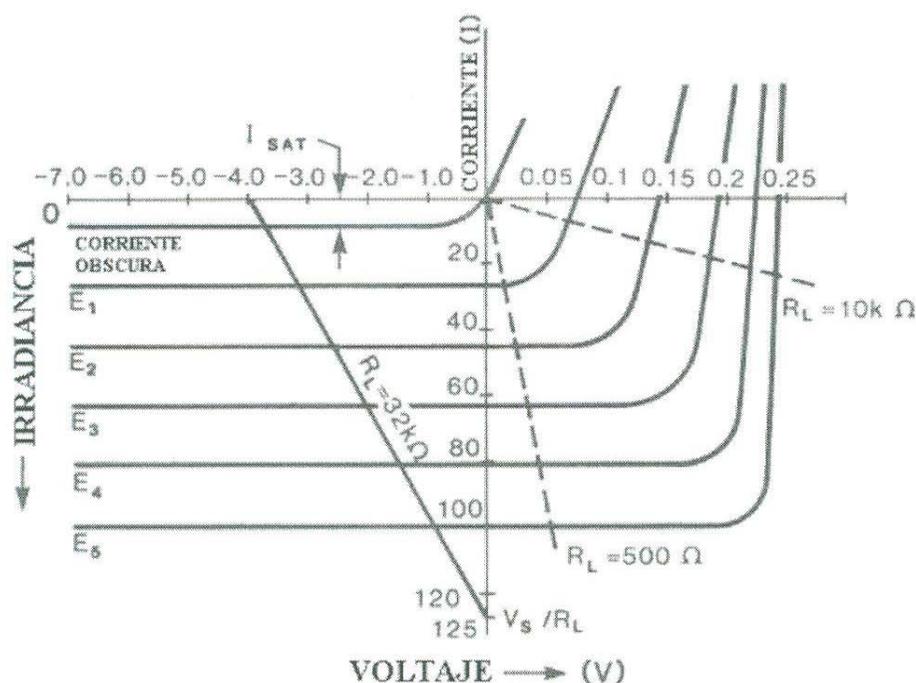


Figura 2.1 Características típicas corriente-voltaje de un fotodiodo de unión.

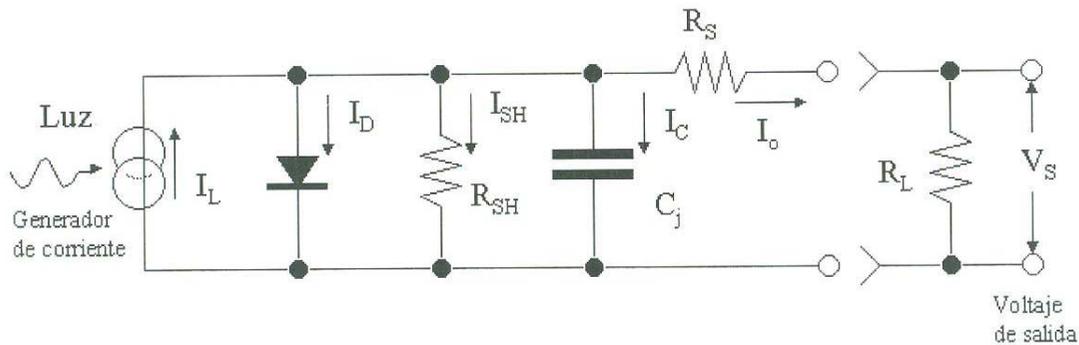


Figura 2.2 Circuito equivalente de un fotodiodo de unión.

2.1.2 Rango lineal

La foto-corriente se divide entre la trayectoria desviada interna y la resistencia de carga externa, R_L , en la Figura 2.2. La desviación interna depende del valor del voltaje de codo a través del diodo. Si el valor del voltaje sobre el fotodiodo es mucho más pequeño que el voltaje de codo, entonces la desviación de corriente interna es dominada por la corriente que pasa por el resistor R_{SH} siendo este muy grande respecto a R_L de tal manera que la mayoría de la corriente generada va por R_L . El valor de la resistencia de carga es muy importante como esta mostrado por la líneas para dos resistores de carga en la Figura 2.1. Si el voltaje sobre el diodo esta cerca del valor del voltaje de codo, entonces el valor de la corriente a través de R_L empieza a disminuir ya que hay una cantidad de corriente desviada por este diodo. Por otro lado, si el voltaje sobre el diodo es más grande que el voltaje de codo la corriente interna es dominada por el diodo. El punto de trabajo (V/R) y (IR) se puede encontrar en la dirección de la línea del correspondiente valor del resistor R_L . En la Figura 2.1 se puede ver que para un comportamiento lineal se necesitan resistencias de carga bajas. La respuesta se aleja más de ser lineal cuando la resistencia de carga es aumentada, hasta lograr un voltaje de circuito abierto aumenta logarítmicamente con el nivel de la luz. Se puede determinar la máxima resistencia de carga para el 1% de linealidad de la Figura 2.3. Por ejemplo, si la señal de la luz produce una foto-corriente de 0.2 mA, entonces la resistencia de carga puede ser tan grande para un área activa del fotodiodo de 5 mm² de tal forma que el voltaje sea de 40 mV correspondiente con un valor resistencia de 200 Ω .

La Figura 2.4 muestra un circuito que incluye un detector y un amplificador de transimpedancia formado por el amplificador operacional (OpAmp) y la resistencia R_F . Un amplificador de transimpedancia que tiene una impedancia de entrada muy baja, resuelve las restricciones de gran linealidad y permite voltajes de salida superiores. Un potenciómetro variable conectado entre los pins 1 y 5 (con una leva de +15 V) puede anular el desbalance (offset), los voltajes y la corriente oscura.

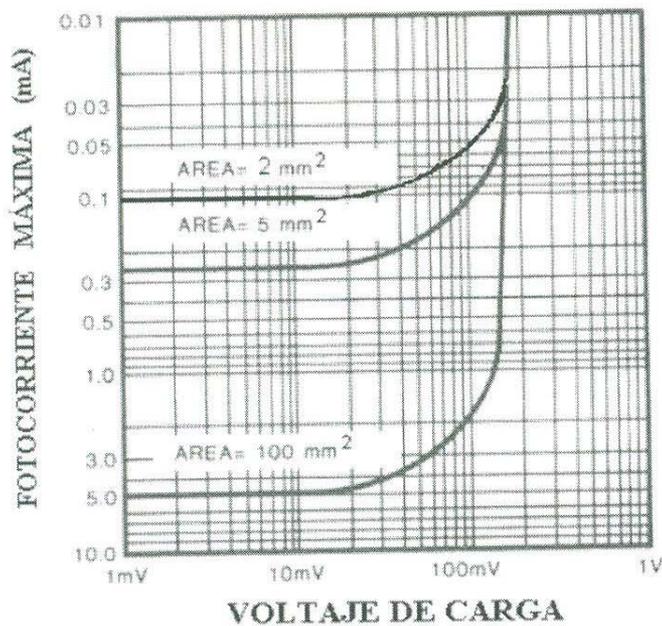


Figura 2.3 Fotocorriente máxima para la no linealidad $\leq 1\%$.

2.1.3 Frecuencia de respuesta

La capacitancia C_j que se ve en la Figura 2.2 forma una malla con R_S y R_L formando un circuito RC que deja pasar bajas frecuencias. Esta es proporcional al área de la unión, típicamente 100 pF/mm^2 para el modo fotovoltaico. Por esta razón, un fotodiodo con grandes áreas activas en el modo fotovoltaico tienen respuestas de alta frecuencia pobres. La frecuencia de corte depende de la resistencia de carga. La frecuencia máxima que deja pasar este circuito está típicamente entre 100 kHz y 1 kHz dependiente del valor de R_L .

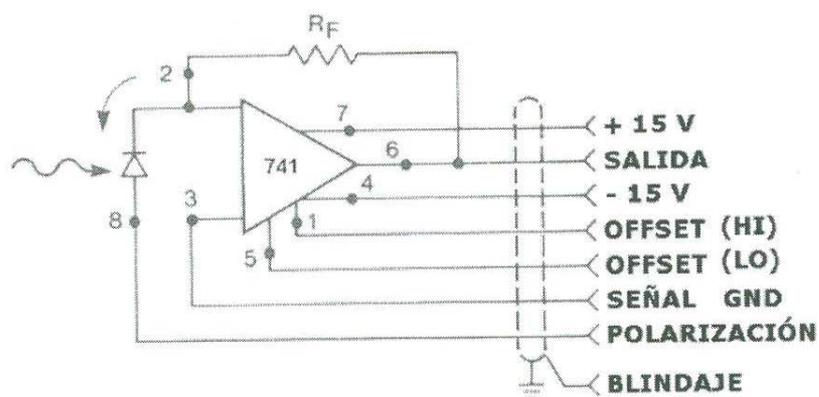


Figura 2.4 Circuito práctico para conectar un fotodiodo en modo fotovoltaico.

2.1.4 Modo fotoconductorivo

En el modo fotoconductorivo se conecta el fotodiodo en serie con R_L , con polarización inversa [Oriol Co, 1989]. El comportamiento de este modo se muestra en el tercer cuadrante de la Figura 2.1. En este modo se puede usar resistencias de carga R_L muy altas sin perder la linealidad. La capacitancia de la unión disminuye con la polarización dado que la zona de agotamiento es ampliada. Aquí el valor típico de la capacitancia es 10 pF/mm^2 que es 10 veces más pequeña que en el modo fotovoltaico. Debido a esto, la frecuencia del modo de respuesta es aumentada, y en consecuencia el límite es el valor RC del circuito externo. La desventaja de este modo con respecto al modo fotovoltaico es que el PER es más grande. Para el uso de frecuencias por debajo de 1 kHz es preferible usar el modo fotovoltaico.

2.2 Primer Diseño del Arreglo

En la Figura 2.5 se ve esquemáticamente el diseño del primer arreglo. Como se ha explicado en el capítulo 1, debe entenderse que la emisión IR de centros F puede ser observada solamente a bajas temperaturas. Por lo tanto, la muestra está localizada en un dedo frío de un criostato de ciclo cerrado de helio que puede alcanzar temperaturas del orden de los 15 K en condiciones óptimas. El dedo frío está cubierto por un tubo cuyo extremo inferior termina en forma de cubo de alrededor de 5 cm de arista exterior con tres ventanas de cuarzo y una metálica de acero inoxidable. A través de tales ventanas puede pasar luz y así poder excitar la muestra y a la vez poder recibir desde adentro del criostato la radiación de emisión de la muestra. El tubo se mantiene al vacío para evitar conducción térmica y una condensación de los gases en el dedo frío.

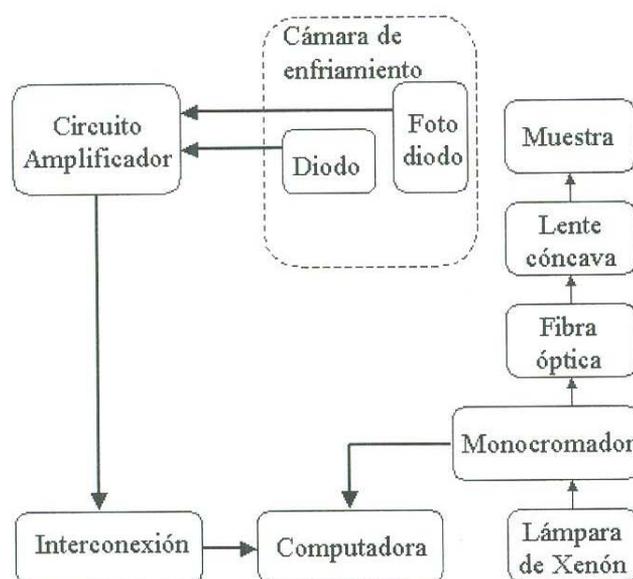


Figura 2.5 Diagramas de bloques del primer diseño utilizado para la detección de emisión infrarroja.

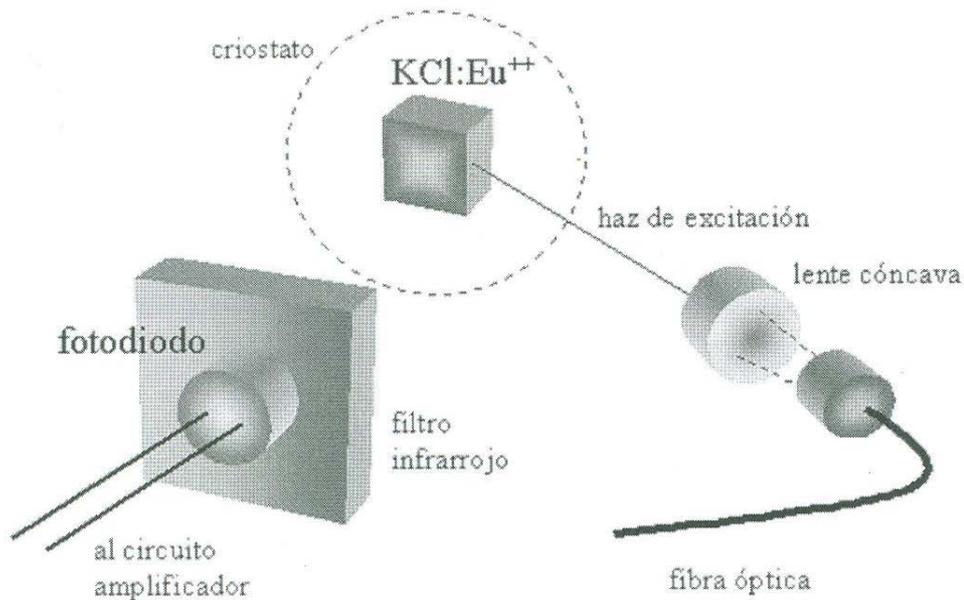


Figura 2.6 Detección de emisión infrarroja desde la muestra de KCl: Eu⁺⁺ por el fotodiodo a través de un filtro infrarrojo.

Como fuente de excitación se usa una lámpara de Xenón de 450 Watts. Para elegir la longitud de onda de la radiación de excitación en un rango espectral de 400 a 700 nm se usa un monocromador modelo GM252 (Kratos). Un obturador hecho en el laboratorio fue integrado al arreglo y se colocó entre la lámpara de Xenón y el monocromador para poder interrumpir a comodidad el flujo de radiación según lo requiera el método de medición. A la salida del monocromador la radiación seleccionada es guiada mediante una fibra óptica la cual lleva la luz a un sistema de lentes colocado previamente a una de las ventanas de cuarzo del criostato. Mediante este sistema óptico se puede concentrar una cantidad óptima de luz sobre la muestra en el dedo frío. Ver Figura 2.6.

La luz IR emitida es detectada por un sistema de detección diseñado en el laboratorio. Este diseño consiste de tres partes: primero el detector, el amplificador de la señal y finalmente el sistema de monitoreo. El diseño y construcción del detector fue uno de los principales objetivos de este trabajo de tesis. Por lo tanto se discute cada parte del detector con más detalle a continuación.

La Figura 2.7 muestra el interior del detector. El fotodiodo está localizado en el extremo del tubo del detector. El tubo del detector contiene adicionalmente un diodo que se usa para medir la temperatura del tubo del detector. En la parte posterior de este tubo se colocó un conector para alimentar al diodo y recibir la señal del fotodiodo en el circuito amplificador. Para aumentar la razón señal a ruido (S/R) del fotodiodo, el tubo que contiene el fotodiodo ha sido conectado a un depósito de nitrógeno líquido a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. El sistema es encapsulado de tal manera que existe aislante térmico entre el recipiente de nitrógeno líquido y la capa exterior. Existe un flujo de nitrógeno evaporado que circula desde el recipiente hasta la cámara de enfriamiento, con el objeto de desplazar el aire y evitar así la formación de escarcha de hielo sobre el detector. Un pequeño hueco en la capa exterior da

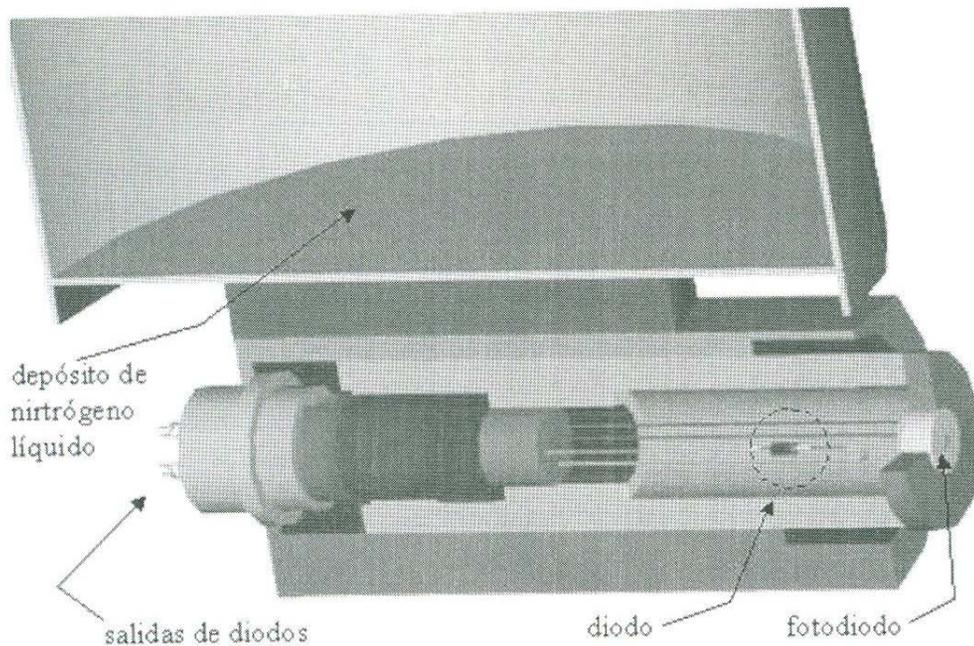


Figura 2.7 Cámara de enfriamiento del fotodetector. Se muestra también el diodo de unión que mide la temperatura.

el paso a la luz IR hasta el fotodiodo. El hueco es tapado por un filtro IR el cual sirve como una ventana para evitar que el aire llegue directamente al fotodiodo y que únicamente pase la luz IR. El rango espectral del detector es de 880 – 1140 nm. Este rango está determinado por la combinación del filtro IR y la sensibilidad del fotodiodo (consultar el Capítulo 3 para observar como fue determinado).

La señal del fotodiodo es enviada a un amplificador diseñado en laboratorio. El circuito se muestra en la Figura 2.8. El amplificador funciona en dos pasos. El primer paso es un convertidor de corriente a voltaje formado por OA1, una resistencia R_3 y un condensador C_1 . La impedancia de entrada del circuito puede ser calculada con la fórmula $R_{in} = R_3 / A$. Con $R_3 = 10 \text{ M}\Omega$ y A como el factor de amplificación del opamp el cual está alrededor de 10^5 , la impedancia de entrada es aproximadamente 100Ω . El factor de amplificación del circuito de la primer etapa depende del resistor R_3 y es -10^7 V/A . El condensador suprime el ruido reduciendo el factor de amplificación para señales de corriente alterna (CA). Con una impedancia de $100 \mu\text{F}$ para C_1 se estima un factor de amplificación de 1.7 kV para A a una frecuencia de 60 Hz y esto significa una reducción de la amplificación de casi 6000 veces respecto a la corriente directa. Los 3 dB es la frecuencia para la cual la amplificación es solamente un factor de 0.707 de la amplificación de corriente directa (CD). Esto corresponde con la frecuencia para la cual la impedancia de la combinación resistor y condensador está alrededor de $700 \text{ k}\Omega$. El segundo paso es un amplificador inversor de voltaje que convierte el voltaje del primer paso a un voltaje adecuado para el sistema de monitoreo. Acepta voltajes en el rango de -2.5 a 2.5 V con una resolución de 50 mV. El factor de amplificación de la segunda etapa puede ser calculado por $A = -R_2/R_1 = 1.8$. El rango de las foto-corrientes de nuestro detector es de esta manera de 0 a 0.14 mA con una resolución de alrededor de 2.8 nA.

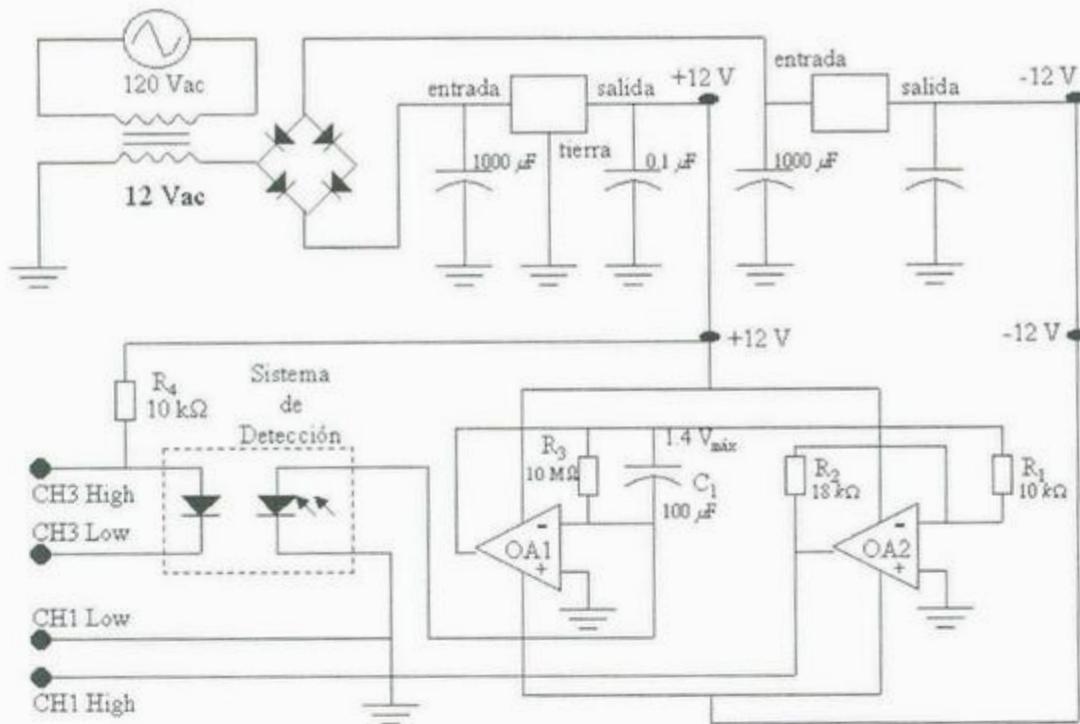


Figura 2.8 Circuito interfase convertidor y amplificador de señal que conecta el sistema de detección a la computadora con el sistema de monitoreo por las salidas CH3 High, CH3 Low, CH1 Low y CH1 High.

Para el sistema de monitoreo se usa una tarjeta DASCON en una computadora para convertir la señal análoga desde el amplificador a una señal digital la cual es leída por el programa IREX. Este programa lo desarrollamos en laboratorio para monitorear la señal y controlar al monocromador. El programa es hecho en Quick Basic 4.5. El programa no solo puede ser operado desde el teclado de la computadora que lo posee sino también remotamente a través de un puerto serie (RS 232). Esta última opción fue usada en el segundo diseño. Se muestra un diagrama de flujo en la Figura 2.9 y el programa es listado en el apéndice A.1. Para controlar el monocromador para la luz de excitación el programa IREX llama a otro programa llamado KRATOS. También este programa fue desarrollado en laboratorio. Este usa el puerto paralelo para mandar señales al control del motor de paso del monocromador y de esta forma se puede tener un control del monocromador durante un barrido de excitación. El diagrama de flujo del programa KRATOS se encuentra en el Apéndice A.2.

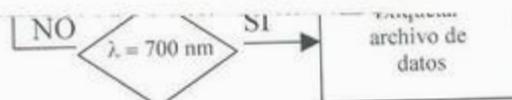


Figura 2.9 Diagrama de flujo del programa IREX en el primer diseño. En los bloques con * se llama al programa KRATOS.

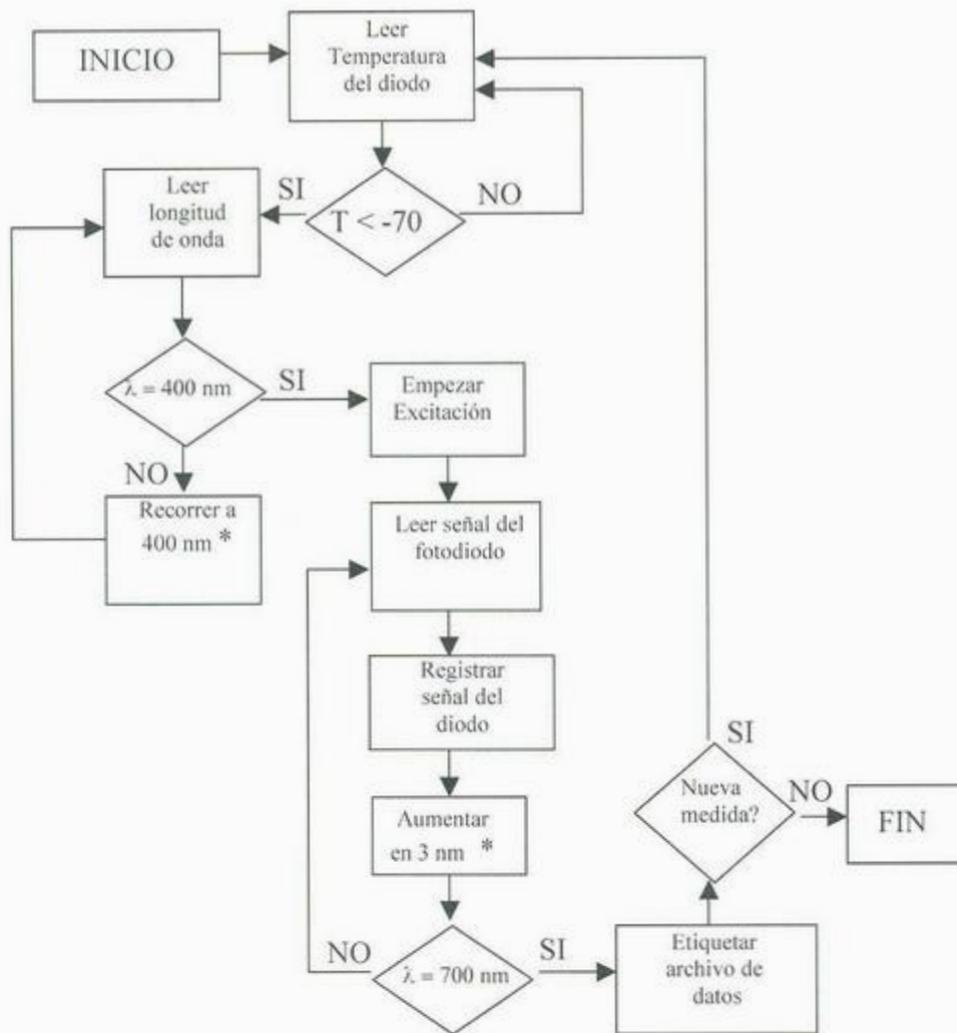


Figura 2.9 Diagrama de flujo del programa *IREX* en el primer diseño. En los bloques con * se llama al programa *KRATOS*.

2.3 Segundo Diseño del Arreglo

El segundo arreglo fue construido después de obtener experiencia valiosa con el primer arreglo. Este último arreglo fue principalmente diseñado para comparar la efectividad entre los métodos de fluorescencia IR y foto-absorción para detectar concentraciones de poblaciones de centros F. Adicionalmente, a las características del primer diseño, incluimos la posibilidad de controlar la temperatura de la muestra y la automatización de la toma de mediciones.

Para controlar la temperatura integramos dos resistores y un termopar AuFe-Constantan en el porta muestras en el dedo frío. La señal del termopar fue medida por una tarjeta DASCON en una computadora. Esta computadora contiene el programa TMPAUA

el cual controla la fuente de alimentación de los resistores mediante la tarjeta DASCON. Con el programa TMPAUA podríamos fijar temperaturas estables o aplicar razones de calor controladas. El programa puede ser controlado remotamente a través del puerto serie de comunicación RS 232. En este arreglo usamos esta opción.

El porta muestras en el dedo frío de un criostato contiene un pequeño hueco de alrededor de 3 mm de diámetro. La muestra fue pegada sobre el porta muestras encima del hueco de tal manera que fuera posible al paso de luz de un lado a otro de la muestra una vez en el porta muestras para las medidas de absorción. Se usó grasa de vacío para fijar la muestra en el porta muestras. El criostato fue orientado de tal forma que el haz de luz de un espectrofotómetro Lambda 19 quedara alineado y llegara perpendicular a la muestra atravesándola junto con el porta muestras mediante el pequeño agujero. Esta parte del arreglo fue usada para las medidas de absorción. El espectrofotómetro Lambda 19 fue conectado a una computadora y controlado por un programa comercial llamado UVWINLAB basado en Windows.

La parte del arreglo para las medidas de fluorescencia fue similar a la del primer arreglo excepto por el sistema de detección. La manera diferente de medir la señal requerida es que el haz de excitación ahora fue pulsado. Por lo tanto, se requirió de un obturador con frecuencia controlada (*chopper*) que fue instalado justo por donde el haz de excitación pasa. El haz de excitación incide sobre la muestra perpendicular al haz de absorción del espectrofotómetro, la Figura 2.10 muestra el alineamiento de la muestra con respecto al haz de excitación. La ventana de cuarzo del criostato en frente de la ventana a través de la cual entra el haz de excitación fue reemplazada por un filtro IR. Se pegó un fotodiodo usando plastilina al filtro IR para medir la emisión IR de la muestra. Entonces se colocó de tal manera que el fotodiodo mirara a la muestra dentro del criostato.

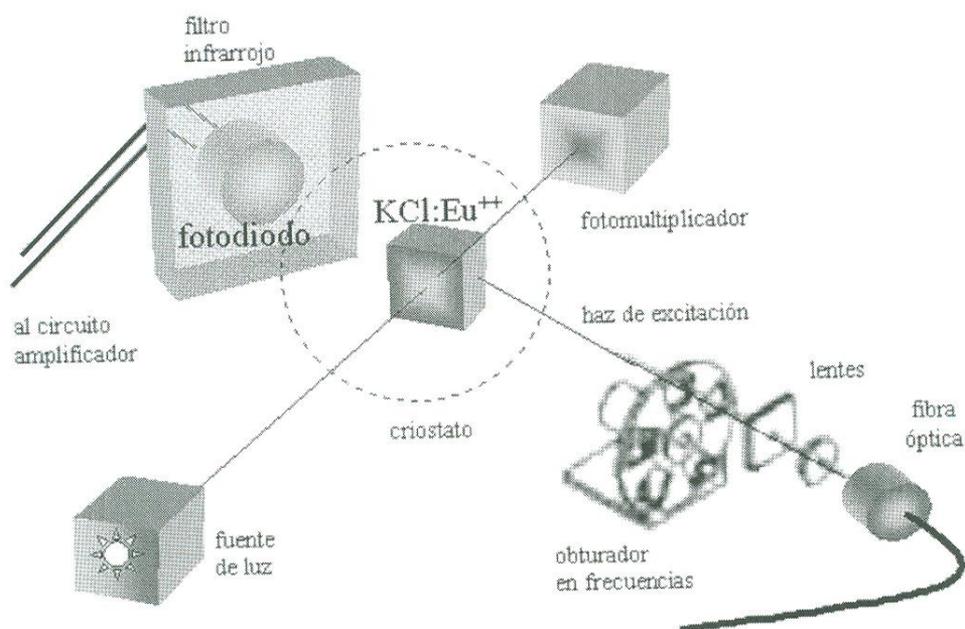


Figura 2.10 Diagrama esquemático del segundo diseño para medición de fluorescencia y absorción.

El fotodiodo fue conectado a la señal de entrada de un amplificador lock-in modelo 116. La impedancia de entrada del amplificador lock-in es $100\text{ M}\Omega$ la cual es mucho más alta que la que se puede usar para una operación propia del fotodiodo. Esto puede ser visto como sigue. La impedancia de entrada del amplificador lock-in es el resistor de carga de la Figura 2.1. Una carga alta causa que el voltaje aumente hasta que el diodo comienza a conducir. Después esas variaciones en el voltaje son muy pequeñas con variaciones en la emisión IR. El punto de trabajo podría estar en el eje positivo horizontal de la Figura 2.1 en la vecindad de 0.7 V . Por lo tanto, desviamos la entrada con un resistor de $100\text{ k}\Omega$. Esto es moderadamente alto con respecto a los valores mencionados en la Figura 2.1, sin embargo la foto-corriente fue tan baja que los voltajes medidos en esta configuración estuvieron a pesar de eso en un rango bajo algunos milivolts. En este rango esperamos a la señal proporcional a las intensidades de emisión, ver Figura 2.3. La luz de excitación pulsada causa que la emisión IR desde la muestra sea también pulsada. Así deberíamos estar preocupados por la frecuencia de respuesta del fotodiodo, especialmente debido a que usamos al fotodiodo en el modo voltaico. Tomando para la capacitancia específica 100 pF/mm^2 y estimando que el área activa es 2 mm^2 encontramos la capacitancia del fotodiodo en el modo voltaico de 200 pF . Los valores de RC resultan de esta manera de $20\text{ }\mu\text{s}$. Los 3 dB llevan de esta manera a alrededor de 15 kHz . Esto es, la frecuencia del obturador de frecuencia controlada debe ser mucho mas pequeña que 15 kHz para tener una buena respuesta del fotodiodo. Usamos una frecuencia de interrupción de alrededor de 100 Hz la cual está muy por debajo del punto de 3 dB .

La señal del fotodiodo contiene así una señal periódica. Durante un ciclo la señal representa primero la intensidad de la luz de emitida IR mas algún fondo durante el tiempo en que el *obturador en frecuencias* deja pasar luz y solamente la señal de fondo durante el tiempo en que el obturador en frecuencias bloquea la luz. El control del obturador en frecuencias da una señal de sincronización al amplificador lock-in para restar la señal de una parte del ciclo correspondiente a la señal de fondo desde la otra parte del ciclo correspondiente a la señal mas el fondo. Esto hace este método insensible para variaciones en el fondo. El resultado de la señal es enviado a la tarjeta DASCÓN y monitoreado con IREX descrito en la sección previa.

El arreglo completo fue automatizado con la ayuda del programa MANAGER hecho en Visual Basic. El MANAGER puede mandar comandos al programa UVWINLAB que controla el espectrofotómetro Lambda 19 y localizado en la misma computadora. Al usar los puertos serie de comunicación, MANAGER podía mandar comandos a la segunda computadora que contiene el programa IREX para controlar el monocromador, el obturador y la lectura de datos. IREX puede mandar comandos al programa TMPAUA en la tercera computadora para el control de temperatura. De esta forma MANAGER controla UVWINLAB (espectrofotómetro), IREX (sistema de detección y excitación) y TMPAUA (control de temperatura). Un experimento complejo surge de una serie de comandos a los tres diferentes programas de control UVWINLAB, IREX y TMPAUA en un cierto orden programados dentro de MANAGER.

Capítulo

3

Detección de Centros F

En los capítulos anteriores se mencionan dos métodos para medir las concentraciones de centros F en cristales MX. El primer método es por absorción óptica y el segundo método es por emisión infrarroja. El método que usa la absorción óptica para determinar la concentración de centros F es un método muy bien establecido en nuestro laboratorio. Para este propósito se usa un espectrofotómetro estándar y tales concentraciones así como concentraciones de centros F_2 pueden ser medidas. En el capítulo 2 se describió el desarrollo de dos arreglos en los cuales la concentración del centro F puede ser determinada mediante luminiscencia IR. Uno de estos arreglos también tiene un foto-espectrógrafo integrado para medir la absorción y luminiscencia sobre la misma muestra. En este capítulo se describe el funcionamiento del equipo con respecto al rango espectral y sensibilidad de detección de centros F. Además comparo el arreglo construido por nosotros con el espectrofotómetro estándar con respecto a la detección de centros F.

El filtro con el fotodiodo fue colocado en el haz de referencia tal que el brillo de luz sobre el área activa del fotodiodo atravesara el filtro. La intensidad de la señal del fotodiodo fue medida con un amplificador lock-in configurado para medir voltaje alterno. El paso de la banda del filtro tiene su máximo a 46.5 Hz correspondiente a la frecuencia del haz de luz pulsado en el espectrofotómetro. El ancho de banda fue de alrededor de 1 Hz tal que la componente de 60 Hz debido a la inducción esparcida de las líneas de poder fue eliminada. El lock-in fue conectado a la computadora de la misma manera como esta descrito en el diseño para el segundo arreglo en el Capítulo 2. El resistor de desviación sin embargo, fue elegido mucho más pequeño ($100\ \Omega$ en vez de $100\ \text{k}\Omega$) debido a la señal relativamente alta. Un barrido de tiempo de la señal del fotodiodo de nuestro detector fue iniciado simultáneamente que el barrido de longitud de onda del Lambda 19. El Lambda 19 fue configurado para medir la intensidad del haz de muestra. El resultado del barrido de tiempo con el eje X convertido a nanómetros (nm) y el resultado del barrido de longitud de onda en el haz de muestra son mostrados en la Figura 3.1, curvas b y c. El manual del Lambda 19 sugiere que la señal del detector en el Lambda 19 es corregida por la respuesta espectral ...use this mode to measure the energy in the sample beam... [UV WinLab Software Guide For use with Lambda Series Instruments, PERKIN ELMER, pág. 49]. De esta manera consideramos el resultado de la longitud de onda de barrido como la intensidad del haz de luz. De cualquier forma, como puede ser visto en la Figura 3.1, la respuesta espectral de un fotodiodo de PbS el cual es usado por el Lambda 19 para longitudes de onda más grandes que 864 nm, es casi horizontal.

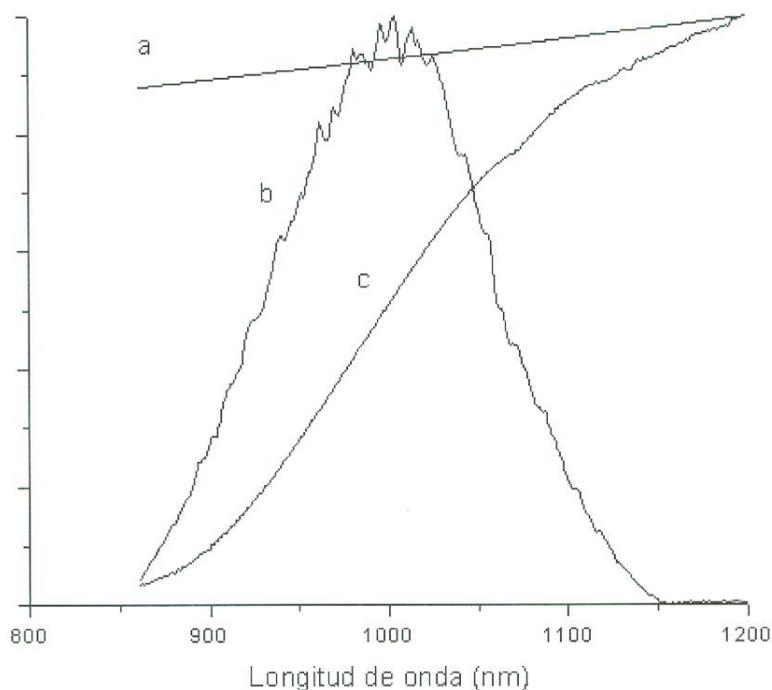


Figura 3.1 (a) Respuesta espectral de un fotodiodo de PbS usado por el espectrofotómetro Lambda 19, (b) señal de nuestro detector, (c) intensidad del haz de muestra medida por el Lambda 19.

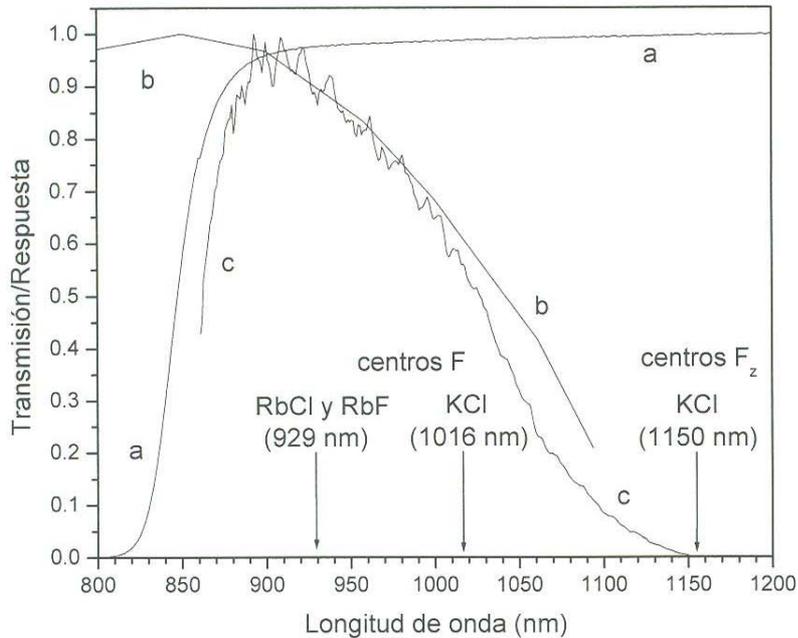


Figura 3.2 (a) Curva de transmisión del filtro IR, (b) respuesta del fotodiodo de silicio y (c) respuesta normalizada obtenida del detector.

Con estas mediciones la respuesta espectral del detector utilizado en nuestro arreglo podría ser determinada dividiendo la señal de nuestro detector con la del Lambda 19. El resultado es mostrado en la Figura 3.2 junto con la respuesta espectral de un fotodiodo de Si y la curva de transmisión del filtro. La respuesta espectral del detector mostrada por la curva (c) de la Figura 3.2, es consistente a lo esperado debido a la curva (a) y (b) del filtro y el fotodiodo respectivamente. Como se puede ver los límites de detección son determinados por el filtro IR y el fotodiodo; en longitudes de onda cortas por el filtro IR y en longitudes de onda grandes por el fotodiodo. El rango es de 850 nm – 1150 nm.

En la Figura 3.2 puede apreciarse también la posición de emisión estimada para los centros F_z en KCl:Eu⁺⁺ la cual está alrededor de los 1150 nm. En la Figura 3.2 puede apreciarse las posiciones de emisión de centros F para el RbCl, RbF, KCl y NaCl. También la posición de emisión de los centros F_z se muestra en 1150 nm. Este valor lo estimamos basándonos en la diferencia que hay entre los picos de energía de absorción y emisión para los centros F en los cristales MX y haciendo un cálculo correspondiente para el pico de emisión del centro F_z.

3.2 Concentración de Centros F

En esta sección investigamos como estudiar la concentración de centros F mediante irradiación y blanqueo. Usamos la fórmula de Smakula para encontrar la concentración absoluta. Las muestras usadas fueron de KCl dopadas con 0.2 % de Eu. Seleccionamos este material para nuestras mediciones debido a que la emisión IR coincide con el rango espectral de nuestro detector, ver Figura 3.2. La dimensión de la muestra típica fue de 1 mm de espesor, 3 mm de ancho y de largo. Para producir centros F se usaron rayos X y rayos beta. Los dos tipos de radiación tienen el mismo efecto sobre la muestra pero la fuente de rayos beta, con una dosis de 5 Gy/min, es más potente. Por ejemplo, para obtener la misma concentración de centros F se tiene que irradiar 3 días con rayos X mientras que con rayos beta media hora. Sin embargo, no es el tipo de radiación ionizante lo relevante en este estudio de la concentración de centros F.

La concentración de centros F se puede cambiar irradiando al cristal con luz verde por un cierto tiempo. Usamos el espectrofotómetro para hacer este tipo de irradiación. En el mismo espectrofotómetro podemos medir la absorción de este cristal para detectar los centros F. De esta manera, los cambios de la concentración los podemos medir usando absorción óptica. En la Figura 3.3 son mostrados los resultados de estas mediciones para diferentes tiempos de irradiación. En esta figura se ve que la banda F baja como función del tiempo de irradiación, mientras que el lado derecho de la curva de absorción se levanta. Esto es dado por el aumento de la población de centros F_2 .

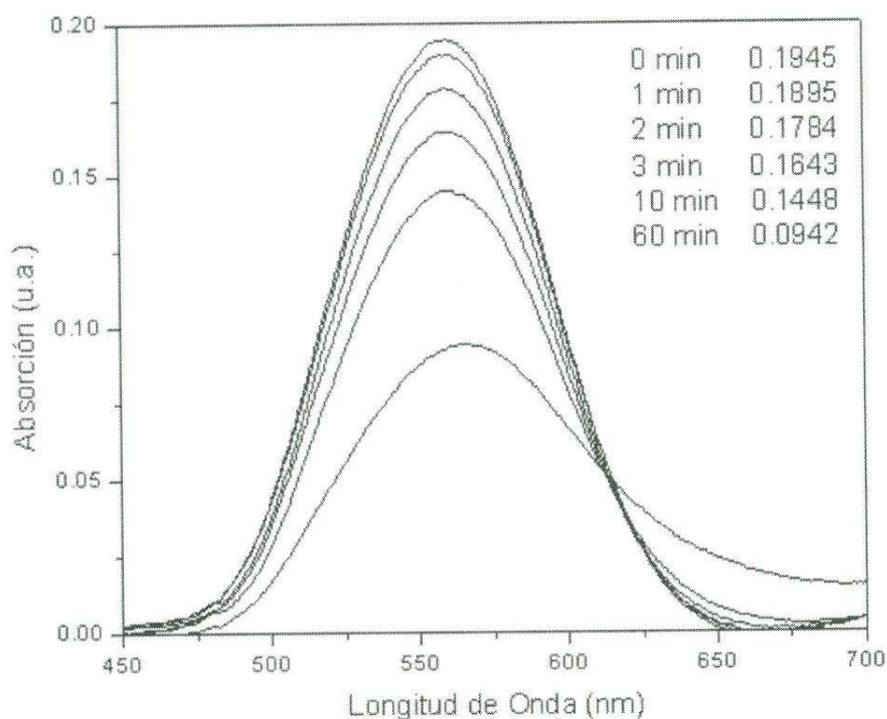


Figura 3.3 Espectros de absorción de una muestra de KCl: Eu^{2+} para cada tiempo de irradiación de 550 nm.

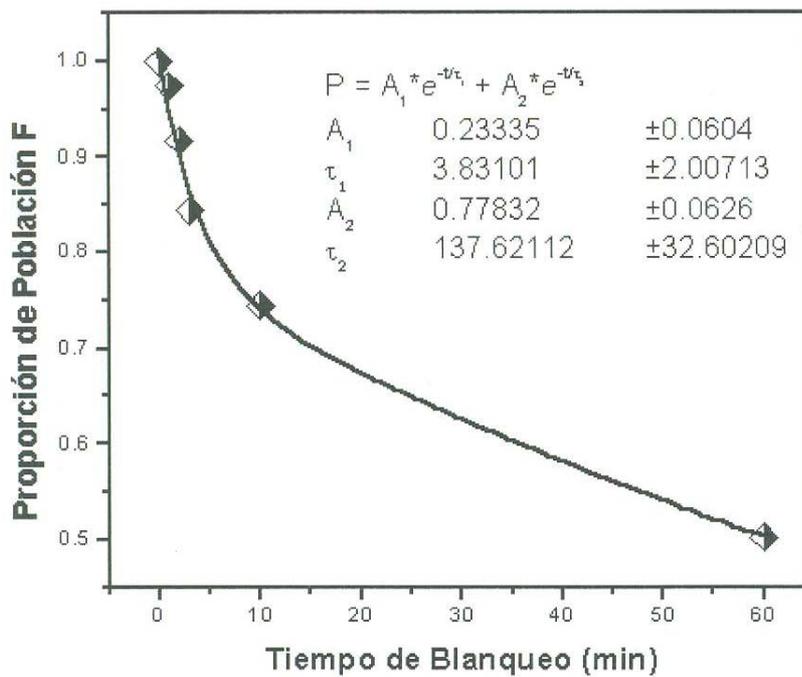


Figura 3.4 Comportamiento de la proporción de la población de centros F con respecto al tiempo de irradiación de 550 nm en un cristal de KCl: Eu⁺⁺.

La Figura 3.4 muestra los valores pico de la banda de centros F relativos a la curva correspondiente a la medición inmediatamente después de la radiación ionizante como función del tiempo. Ajustamos una curva bi-exponencial en la Figura 3.4,

$$P(t) = A_1 * \exp(-t/\tau_1) + A_2 * \exp(-t/\tau_2) \quad (3.1)$$

los valores de los parámetros en esta ecuación que ajustan mejor a los datos son $A_1 = 0.2 \pm 0.06$, $\tau_1 = 3.8 \pm 2.0$, $A_2 = 0.77 \pm 0.06$ y $\tau_2 = 137 \pm 32$. Podemos calcular la proporción de la población para un tiempo (del orden de unas horas) de blanqueo, por ejemplo, para un tiempo de 2 horas,

$$P(120 \text{ min}) = 0.2 * \exp(-120 / 3.8) + 0.77 * \exp(-120 / 137) \quad (3.2)$$

$$P(120 \text{ min}) = 0.32 \quad (3.3)$$

Así que mediante este sencillo modelo se observa un lento decaimiento de la proporción de la población con la irradiación de blanqueo.

Por otro lado, se puede calcular la cantidad de centros F por unidad de área o volumen haciendo uso de la fórmula de Smakula [Fowler, 1968],

$$N = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{\alpha_{\max} W}{f} \text{ cm}^{-3} \quad (3.4)$$

en donde N es la concentración de centros F, n es el índice de refracción ($n = 0.6$ para KCl), α_{\max} es el coeficiente de absorción en el máximo de la banda F, W es el ancho medio de la curva medido en eV, y f es la fuerza oscilatoria ($f = 0.66$ para KCl).

Cuando se requiere calcular la cantidad de centros F por unidad de área en una muestra de espesor d , entonces a la fórmula anterior se multiplica por el espesor de la muestra y nos queda la ecuación como sigue,

$$Nd = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{\alpha_{\max} dW}{f} \text{ cm}^{-2} \quad (3.5)$$

entonces el producto Nd es una cantidad de centros F por unidad de área en la muestra y considerando la definición del coeficiente de absorción α ,

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(10) \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.6)$$

si usamos el producto $\alpha_{\max} d$ de la ecuación (3.6) en la ecuación (3.5), entonces debemos considerar que el valor que obtenemos en absorción óptica es $\log_{10}(I_0/I)$ en el eje vertical de la gráfica del espectro y al multiplicar por $\ln(10) = 2.303$ obtenemos el valor $\alpha_{\max} d$ en la ecuación (3.5) para obtener la cantidad de centros F por unidad de área. Por ejemplo, para la curva de 1 minuto en la Figura 3.3, usando la ecuación (3.5) $W = 0.33$ eV y $\alpha_{\max} d = 2.303 \times 0.1895$, obtenemos,

$$Nd = 20.42 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \quad (3.7)$$

3.3 S/R en Absorción y Fluorescencia

Para los casos estudiados es posible idear una curva de decaimiento exponencial como en el caso de la Figura 3.4 en lo que podemos estimar para una dosis dada un decremento de estos defectos especulando con esto a la vez la gran influencia que la luz F (luz de 550 nm) tiene en la concentración de centros F. Sin embargo, cabe mencionar que irradiar a una temperatura ambiente, hablemos de 300 K, es distinto a hacerlo a una relativamente baja temperatura de alrededor de 20 K, fundamentándose éste fenómeno en las propiedades conocidas de estos defectos que a bajas temperaturas no se pueden recombinar los centros F al incidir sobre una población determinada luz de 550 nm.

Una referencia de la diferencia entre los dos tipos de detección de centros F es la razón señal a ruido. El ruido es causado por la electrónica y la estadística de fotones. Cada una de las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 muestran dos gráficas medidas bajo las mismas condiciones, pero para diferentes concentraciones para cada figura. En la Figura 3.5 observamos que la razón señal a ruido S/R es de 9 para el método de absorción pero según como se ve en la gráfica de emisión no se puede estimar la razón señal a ruido por falta de

absorción es S/R = 0.7.

Para obtener valores para el ruido de las Figuras 3.5 – 3.7 se hace uso de χ^2 . A continuación se ven las ecuaciones de χ^2 [Press, 1990],

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i' - y_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (3.8)$$

en donde y_i' es el valor de la intensidad según la curva de ajuste y y_i es la medida

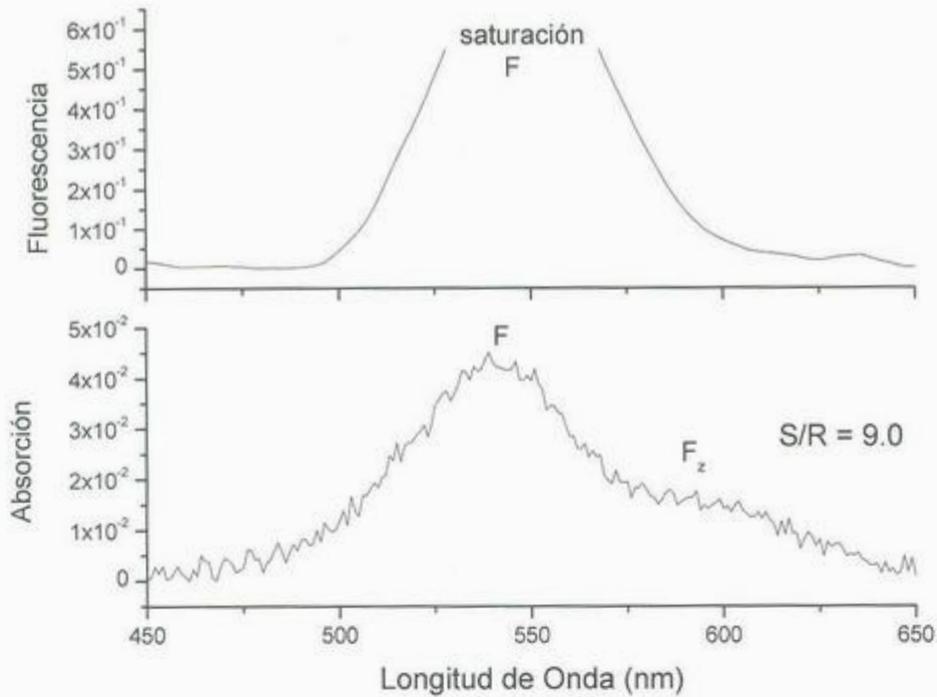


Figura 3.5 Relación señal a ruido en el método de fluorescencia y absorción para una cantidad de centros F por unidad de área de $2.47 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

datos alrededor de la posición pico. En la Figura 3.6 este valor ya es distintivo del método de detección puesto que para el caso de fluorescencia el valor es de 20.2 y para absorción es de 3.4. En el último caso, Figura 3.7, el valor para fluorescencia es $S/R = 6.3$ y para absorción es $S/R = 0.7$.

Para obtener valores para el ruido de las Figuras 3.5 – 3.7 se hace uso de χ^2 . A continuación se ven las ecuaciones de χ^2 [Press, 1990],

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i' - y_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (3.8)$$

en donde y_i' es el valor de la intensidad según la curva de ajuste, y_i es la medición, σ_i es el error en y_i y el índice se refiere a la longitud de onda de la medición. Si se supone al error constante en todos los datos de medición, la ecuación (3.8) cambia como sigue,

$$\sigma^2 \chi^2 = \sum_{i=1}^N (y_i' - y_i)^2. \quad (3.9)$$

En un programa para ajustar el valor de la derecha de la ecuación (3.9) da uno de los resultados de ajuste. En el programa este valor se le llama χ^2 pero no es, sino que es $\sigma^2 \chi^2$. Tomando el valor de χ^2 igual al número de parámetros libres $\nu = N - p$, en donde p es el número de parámetros ajustados, podemos calcular el error en los datos,

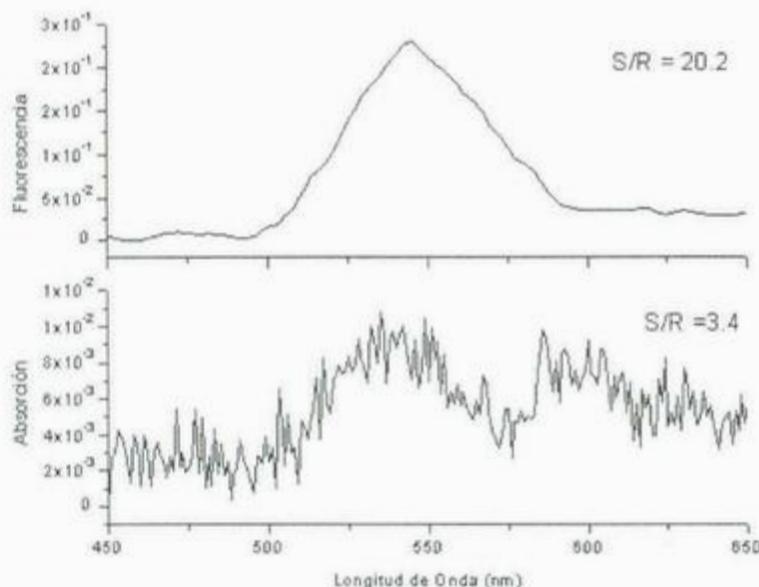


Figura 3.6 Relación señal a ruido de los métodos de fluorescencia y absorción para una cantidad de centros F de $0.62 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i' - y_i)^2}{N - p}} \quad (3.10)$$

Para la señal podemos usar la señal sobre el pico,

$$S = \langle y_i \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (3.11)$$

Identificando el error con el ruido encontramos para la razón señal a ruido, la ecuación (3.12),

$$\frac{S}{R} = \frac{\langle y_i \rangle}{\sqrt{\sigma^2}} \quad (3.12)$$

Para cada curva se calculó el valor S/R en absorción y fluorescencia y el resultado de este cálculo se muestra en cada gráfica.

Para las concentraciones bajas se puede demostrar teóricamente que el método de fluorescencia es más sensible que el de absorción. El ruido tiene una componente dada por el ruido de la electrónica de detección y una componente dada por la estadística de fotones que llegan al detector. Abajo hacemos un análisis tomando en cuenta únicamente el ruido dado por la estadística de fotones para demostrar que el método de fluorescencia es más sensible que el de absorción para bajas concentraciones. La absorción óptica puede detectar a los centros F mediante la incidencia de una cantidad de radiación I_0 de la cual una

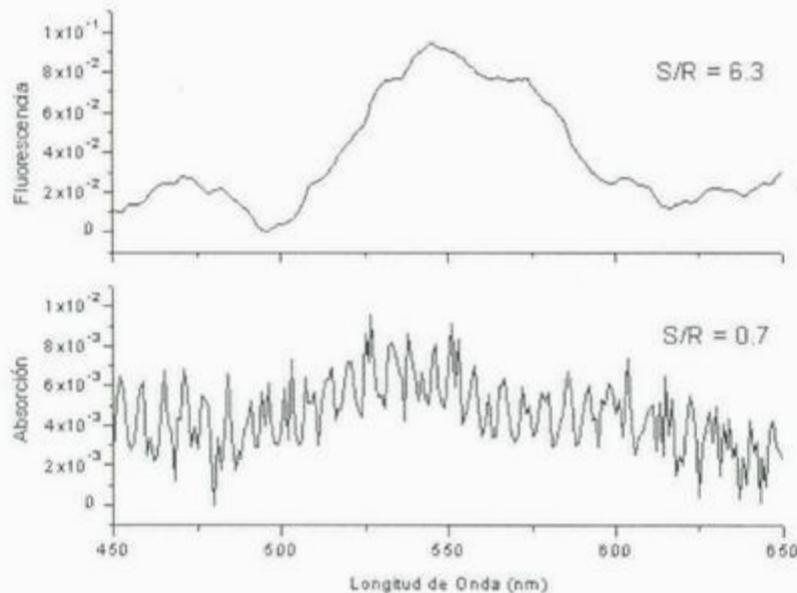


Figura 3.7 Relación señal a ruido de fluorescencia y absorción óptica con una cantidad de centros F por unidad de área de $0.49 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

radiación saliente I desde la muestra es el resultado de la cantidad de absorción de una parte de la intensidad inicial.

La absorción se determina midiendo primero I_0 (luz incidente en la muestra) y después midiendo I (luz saliente de la muestra). Para pequeñas concentraciones el valor de I_0 es casi el valor de I . La absorción $(I_0 - I)/I_0$ que es igual a $cd\varepsilon$ en donde ε es la absorbancia molar, c es la concentración y d el espesor de la muestra. La señal S se define como,

$$S = \frac{I_0 - I}{I_0} = cd\varepsilon \quad (3.13)$$

El ruido causado por el flujo de fotones es igual a la raíz de la cantidad de fotones que llegan al detector, es decir, $(AI_0)^{1/2}$ para la medición de la luz incidente y $(AI)^{1/2}$ para la medición de la luz saliente, donde A es el área de incidencia.

El error en la señal, Ecuación (3.13), se puede calcular mediante la siguiente ecuación,

$$(\Delta S)^2 \approx \left(\frac{\partial S}{\partial (AI)} \sqrt{AI} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial (AI_0)} \sqrt{AI_0} \right)^2 \quad (3.14)$$

de aquí se obtiene suponiendo que $I \approx I_0$ para bajas concentraciones,

$$R = \Delta S = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{AI_0}} \quad (3.15)$$

entonces la ecuación de señal a ruido para el método de absorción está determinada por la concentración c , el espesor del cristal d , la eficiencia ε , y la intensidad inicial I_0 ,

$$\frac{S}{R} = \frac{\sqrt{I_0 A}}{\sqrt{2}} \cdot c \cdot d \cdot \varepsilon \quad (3.16)$$

En fluorescencia la señal es proporcional a la cantidad de luz que emite el cristal y que llega hasta el detector. La cantidad de luz que sale de la muestra es proporcional al volumen del cristal que se excita, al ángulo sólido Ω con que el detector ve al cristal, a la concentración c , y a la eficiencia η de fluorescencia molar. La ecuación es la siguiente,

$$S = I_0 \cdot A \cdot d \cdot \eta \cdot \Omega \cdot c \quad (3.17)$$

esto es, la cantidad de fotones por segundo que llega al detector. El error en esta cantidad es como sigue,

$$\Delta S = \sqrt{S} = \sqrt{I_0 \cdot A \cdot d \cdot \eta \cdot \Omega \cdot c} = R \quad (3.18)$$

de forma similar al caso anterior obtenemos el cociente S/R ,

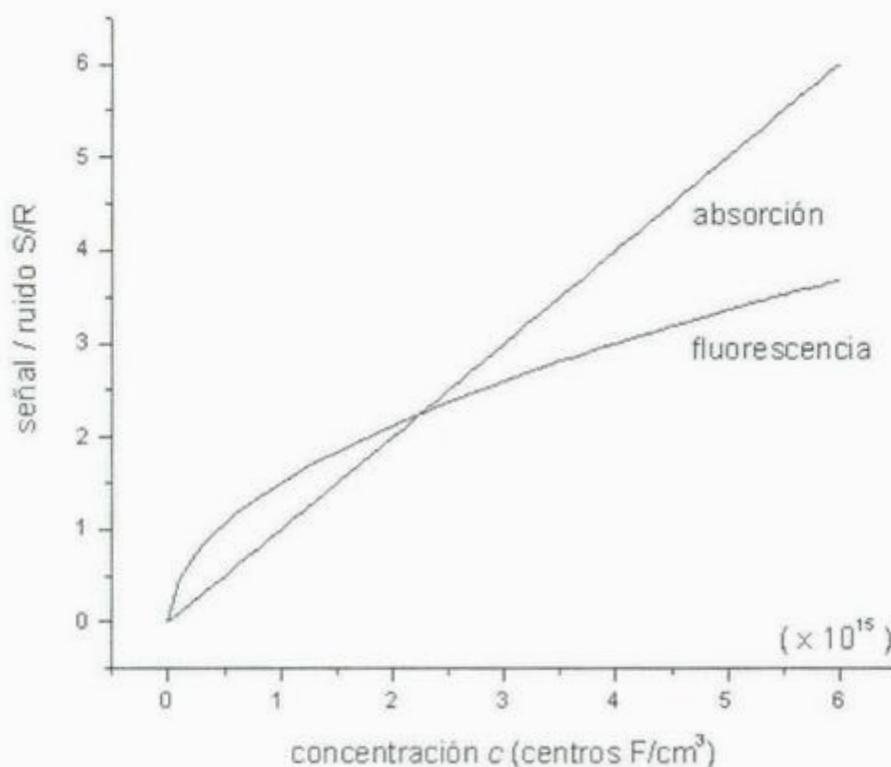


Figura 3.8 Comportamiento de la razón S/R con la concentración c de centros F en $KCl:Eu^{2+}$.

$$\frac{S}{R} = \sqrt{AI_0} \cdot \sqrt{\Omega} \cdot \sqrt{c \cdot d \cdot \eta} \quad (3.19)$$

Las gráficas de las expresiones (3.16) y (3.19) son mostradas en la Figura 3.8 en la cual se puede apreciar el factor S/R contra c . La figura nada más tiene la intención de mostrar el efecto que tiene la concentración sobre la señal a ruido. En el punto en donde se cruza la línea y la curva depende de los parámetros particulares de cada arreglo. Si se considera el ruido causado por la electrónica del sistema de detección entonces las curvas serán desplazadas hacia arriba una cantidad proporcional al ruido.

En conclusión se ve que para concentraciones bajas realmente se puede esperar una mejor señal para fluorescencia que para absorción óptica.

Capítulo

4

Atenuación Térmica y el

Blanqueo de Centros F en KCl:Eu^{++}

En los capítulos anteriores fue descrito en detalle el diseño y funcionamiento de un arreglo para medir centros F mediante luminiscencia IR. El límite de detección está alrededor de 10 veces mas abajo lo que se puede alcanzar con las medidas de absorción. En este capítulo se describe una aplicación que se puede llevar a cabo con nuestro arreglo. Las características particulares de este arreglo usadas en el experimento fueron el control de la temperatura y la posibilidad de automatizar las mediciones. Puede parecer más apropiada la relevancia de la sensibilidad superior del arreglo con un experimento detectando centros F en películas delgadas o después de la irradiación UV. Sin embargo, el experimento de abajo está directamente relacionado con las propiedades del centro F las cuales hacen posibles la detección de éstos por luminiscencia IR. Además esperamos que la sensibilidad del equipo pueda ser mejorada mucho utilizando un detector comercial el cual está en el proceso de compra. El experimento con muy baja concentración de centros F lo dejaremos para después de los mejoramientos del equipo.

4.1 Introducción

Una de las propiedades importantes del centro F para el método de detección mediante luminiscencia IR es que este emite radiación IR cuando es excitado con luz de la banda F. Esta propiedad depende de la temperatura de tal manera que a baja temperatura la luminiscencia es más efectiva que a alta temperatura. Esta es la razón del por qué las mediciones de la concentración del centro F deben ser llevadas a cabo a bajas temperaturas.

La razón de la dependencia de la temperatura en la emisión del centro F es la atenuación térmica que fue explicada en el Capítulo 1, Sección 1.4. La eficiencia de la emisión puede ser descrita por la siguiente Ecuación (4.1):

$$\delta = \frac{1}{1 + \rho \exp(-E/kT)} \quad (4.1)$$

donde $\rho = (v_0/v_r)$ también representa el cociente entre el tiempo de vida radiativa τ_r y el tiempo de vida no radiativa a alta temperatura τ_0 y además E es la energía de activación para un decaimiento no radiativo.

En este capítulo intentamos obtener los valores de los parámetros ρ y E para la atenuación térmica usando una parte del arreglo del segundo diseño en el Capítulo 2. Las mediciones necesarias para este objetivo son hechas aumentando la temperatura. Durante las mediciones es inevitable que ocurra algún blanqueo. Por lo tanto, la secuencia experimental y las condiciones fueron preparadas de tal manera que el efecto de blanqueo pueda ser corregido.

4.2 Métodos y Materiales

La muestra usada fue un cristal de KCl dopado con 0.1 % de masa de Eu con dimensiones de 8x4x1 mm³. Antes del experimento la muestra fue envuelta en papel de aluminio y puesta en un horno a una temperatura de 500 °C alrededor de un tiempo de una hora. Después el cristal envuelto en el aluminio fue irradiado por un tiempo de 3600 s por una fuente beta Sr/Y con una dosis de 5 Gy/min. Después de la irradiación la muestra fue desenvuelta y colocada en un dedo frío de un criostato. Esta operación fue llevada a cabo en el laboratorio con la luz prendida para ser capaces de realizar tal tarea más eficiente. El cristal tenía un color azul fuerte y pudimos observar una decoloración lenta durante este operación. Después de cerrar el criostato, las ventanas del criostato fueron cubiertas por el papel de aluminio amoldándolo a éstas. Antes de llevar el dedo frío hasta 22 K se formó el vacío en el criostato. A esta temperatura la decoloración mediante la iluminación del medio ambiente es despreciable.

El espectro de excitación fue medido con el segundo arreglo del Capítulo 2, sin el espectrofotómetro. Las divisiones de las ranuras del monocromador kratos fueron fijadas a 1 mm. Los espectros de excitación fueron medidos entre 480 y 600 nm con saltos de 1 nm, a una velocidad de 0.2 nm/s. La constante de tiempo del amplificador lock in, amplificando la señal de luminiscencia IR del fotiodo, fue fijada a 10 s y el rango de amplificación fue fijado a 2 μ V. Se usó un offset para cubrir el rango de intensidades. La señal a cada longitud de onda fue promediada sobre 5000 mediciones.

El experimento fue hecho automáticamente usando el programa *MANAGER*.

4.3 Resultados y Discusión

La Figura 4.1 muestra las mediciones típicas de los espectros de excitación a diferentes temperaturas. En esta figura el efecto de atenuación se ve claramente. A 140 K la luminiscencia IR ya está completamente atenuada. Desde esta figura fue estimada la línea base a -0.75 . Lo bueno de esta estimación es demostrado por las curvas sólidas de la Figura 4.1 las cuales son funciones de Gauss con la misma línea base a -0.75 ajustada a los datos. La Figura 4.2 muestra la luminiscencia IR integrada como una función de la temperatura. Cada punto en esta figura es la integración de la señal de la luminiscencia (corregida por el offset de -0.75) sobre las longitudes de onda de excitación de 480 a 600 nm. Después de cada medición del espectro de excitación a una cierta temperatura, el cristal fue enfriado hasta los 30 K y los espectros de excitación fueron medidos de nuevo. Esto fue hecho para medir el decaimiento de la concentración del centro F debido al blanqueo durante la excitación a temperaturas elevadas. El decaimiento de la luminiscencia del centro F a 30 K, correspondiente al decaimiento de la concentración del centro F es mostrado en la Figura 4.2, la curva (b). De esta curva se puede ver que el decaimiento de la concentración del centro F durante la medición es significativo. La curva (a) de la Figura 4.2 es de esta manera el efecto combinado del decaimiento de la concentración del centro F durante la medición y el blanqueo térmico de acuerdo a la Ecuación (4.1). Para eliminar el efecto del blanqueo dividimos la curva (a) entre la curva (b) en la Figura 4.2. El resultado de esto se muestra en la Figura 4.3 (triángulos dispersos). La Ecuación (4.1) ajustada estos datos que resulta en una $E = 0.0446 \pm 0.005$ eV y una razón $\rho = \tau_r / \tau_0 = 273 \pm 183$. La correlación entre estos

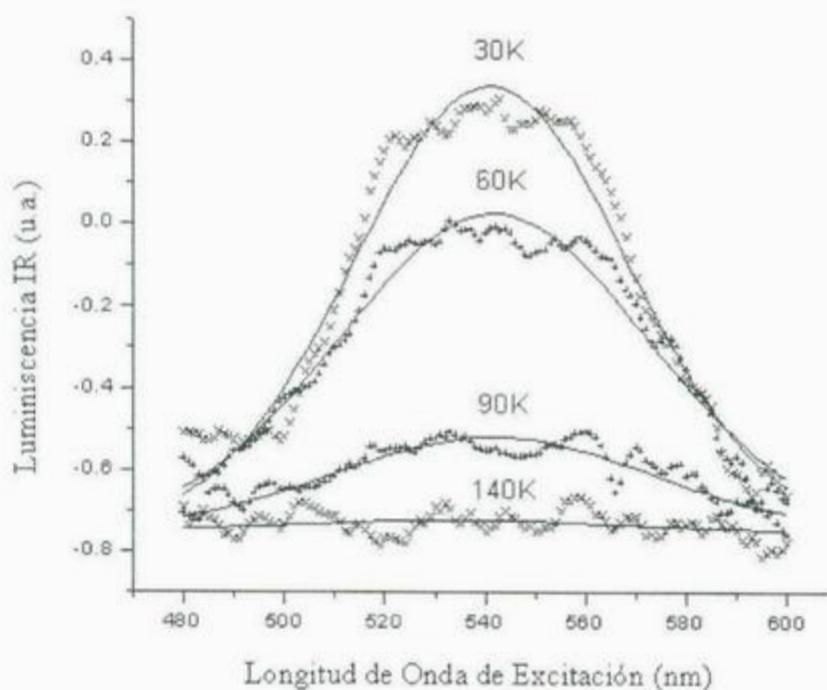


Figura 4.1 Espectros de excitación infrarroja (IR) del centro F.

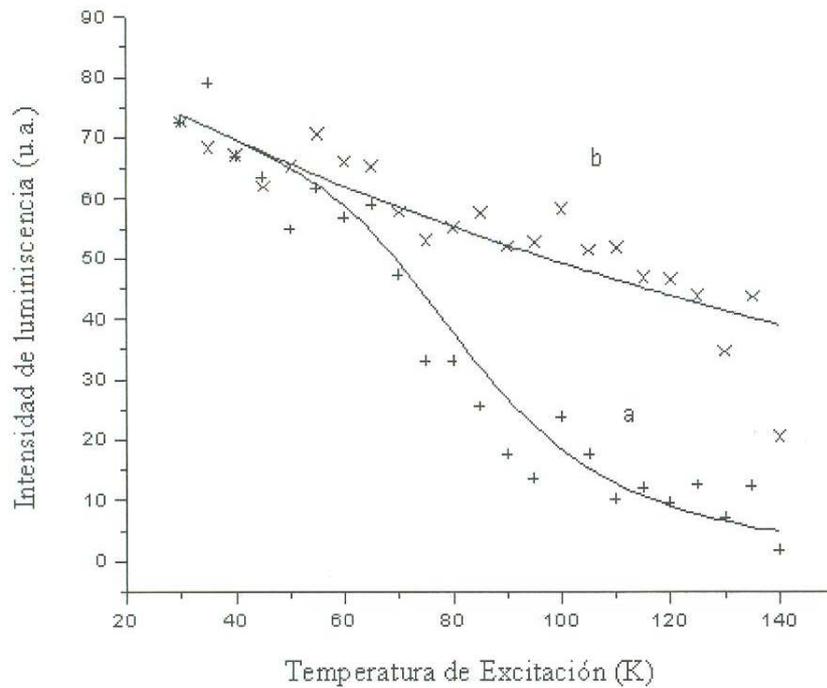


Figura 4.2 (a) Señal integrada de luminiscencia durante la medición a diferentes temperaturas. (b) Luminiscencia del centro F medida a 30 K después de medir el espectro de excitación a la temperatura indicada.

parámetros está alrededor de 0.96. De las mediciones del tiempo de vida del estado excitado del centro F en KCl puro en la literatura se obtienen los valores $E = 0.14$ eV, $\tau_r = 0.58 \times 10^{-6}$ s y $\tau_o = 8.3 \times 10^{-13}$ s [Fowler, 1968]. Con estos valores podríamos esperar una atenuación térmica de acuerdo a la curva (b) en la Figura 4.3. Esto es significativamente diferente de nuestro resultado. No podemos entender esta discrepancia con los resultados. Puede ser algo que sea influenciado por la presencia de Eu en nuestros cristales. Se sabe que en los cristales puros existe también un decaimiento no radiativo, a parte de la atenuación térmica, que no ha sido estudiado en detalle y que no es muy importante en KCl puro. Probablemente los parámetros encontrados en nuestro ajuste están relacionados con este mecanismo y no con la atenuación térmica que mencionamos.

La razón del decaimiento de la concentración del centro F debido al blanqueo de centros F durante la irradiación es constante. Esto sugiere que la razón de decaimiento de la concentración no depende de la temperatura sino del tiempo de irradiación. Usamos un modelo típico de decrecimiento exponencial. Ajustamos al siguiente modelo a los datos (b) en la Figura 4.2:

$$n = n_0 \exp(-bT) \quad (4.2)$$

en donde n es la población de centros F, n_0 la cantidad de centros F presentes en $t = t_0$ y t el tiempo total de irradiación. El tiempo total de irradiación está relacionado a la temperatura en el eje horizontal en la Figura 4.2. Por cada 5 K se obtuvieron dos espectros de excitación correspondientes a 300 s de excitación cada uno. Este tiempo es obtenido multiplicando el

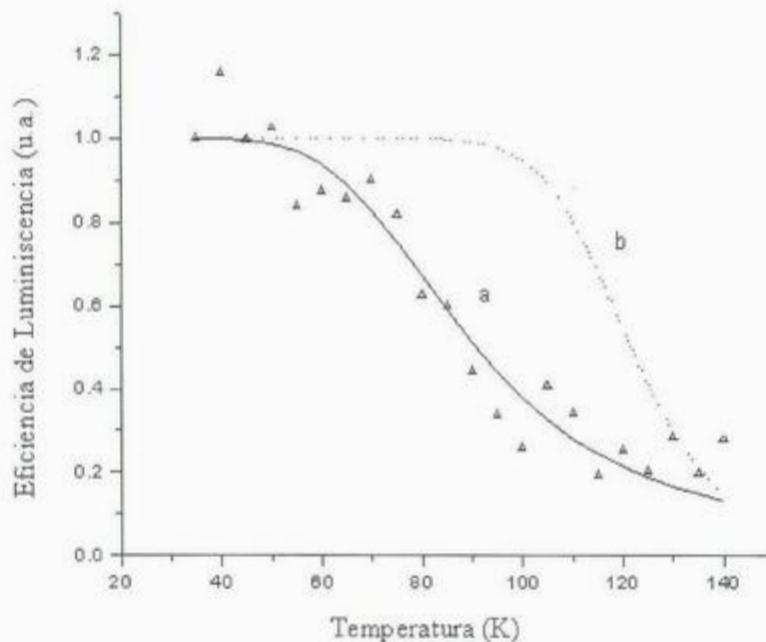


Figura 4.3 Producción de luminiscencia del centro F en KCl: Eu^{2+} . La línea sólida (a) es un ajuste de acuerdo a la ecuación 4.1. La línea punteada (b) es obtenida por parámetros de consulta para el KCl.

ancho del espectro de excitación por la velocidad de barrido (0.2 nm/s). De esta manera la escala de temperaturas puede ser asociada con una escala de tiempo de excitación de 120 s/K. De esta manera hicimos un ajuste de la Ecuación (4.2) a los datos de la Figura (4.2) y el resultado es razonable y representado por la curva sólida (b) en la Figura 4.2. La razón de decaimiento de acuerdo al ajuste es $\lambda = 0.057 \text{ s}^{-1}$. El hecho de que la constante de decrecimiento sea independiente de la temperatura debe ser entendido como sigue. La ionización de los centros F no depende de la temperatura. Aparentemente los electrones ionizados no se vuelven a atrapar en la vacancia anión formada durante la ionización sino que se atrapan en los centros F presentes en una relativamente alta concentración (comparada a las vacancias anión) para formar centros F^- . Los centros F^- en su caso decaen muy lento a temperaturas inferiores a 140 K de tal manera que no se observa otro proceso mas que el proceso simple de ionización y este es independiente de la temperatura.

Discusión y Conclusiones

Podemos afirmar que nuestro arreglo que usa el método de fluorescencia es 10 veces más sensible que el espectrofotómetro Lambda 19 que usa absorción óptica para medir concentraciones de centros F. Demostramos teóricamente mediante un análisis del ruido de fotones que en general se puede esperar que el método de fluorescencia sea más sensible que el método de absorción para medir bajas concentraciones de centros F.

Con los resultados obtenidos podemos afirmar que los centros F_z no se pueden detectar mediante nuestro arreglo probablemente porque el rango de detección del fotodiodo usado en combinación con el filtro infrarrojo es relativamente pequeño comparado con la banda de emisión del centro F_z . El espectro de emisión de este defecto se espera un poco recorrido, por arriba de los 1100 nm. Para mejorar nuestro arreglo hemos iniciado el proceso de compra de un sistema de detección de radiación comercial con un fotodiodo de PbS que da un rango más amplio. Con éste esperamos poder medir también concentraciones de centros F_z .

La idea de bajar la temperatura del fotodiodo utilizado en el detector fue para aumentar la sensibilidad. Sin embargo, no fue posible llevar a cabo esta parte del experimento. Por lo tanto, esto puede considerarse como parte de un experimento en el futuro cuando se utilicen incluso otros detectores más sensibles a la fluorescencia de los cristales MX.

Se pudo apreciar el comportamiento del blanqueo de concentraciones de centros F. Se vio que su decaimiento es bi-exponencial en el tiempo de blanqueo con luz verde sobre la muestra de MX a temperatura ambiente. Lo relevante de la aproximación que se presenta en el Capítulo 3 es que da una idea clara de cómo se manifiesta el proceso de absorción y emisión sobre una población de centros F.

Hicimos el principio de un estudio de la atenuación térmica con el objetivo de demostrar el funcionamiento del arreglo diseñado en un experimento típico. De esto surgieron algunas observaciones interesantes. Hemos encontrado que la atenuación térmica de centros F en $KCl:Eu^{++}$ inicia a una temperatura más baja que para un cristal de KCl puro. Esto requiere un estudio adicional que puede hacerse midiendo el tiempo de vida de los centros F. Esto puede ser un buen motivo de investigación a futuro.

La siguiente Tabla presenta algunas ventajas y desventajas de ambos métodos de detección.

Absorción y Fluorescencia.		
Método	Ventajas	Desventajas
Absorción Óptica	* Medición de concentraciones absolutas * Medición de centros F_z	*Poca sensibilidad
Fluorescencia	* Medición de concentraciones bajas	* Medición a temperaturas bajas

En el caso técnico se encuentra con todo tipo de dificultades al integrar los arreglos experimentales. Aquí relucen bastante las siguientes: 1) El tamaño del espécimen estudiado, esto al momento de colocarlo en el dedo frío para una mejor orientación respecto al eje de incidencia de la luz F; 2) El tamaño de la cámara de enfriamiento criogénico, puesto que esto limita las posibilidades de ubicar el detector; 3) La longitud y rigidez de las mangueras del equipo de criogenia, con lo cual no se puede fijar adecuadamente el criostato en cualquier configuración requerida para los experimentos; 4) La oscuridad ideal, para conservar la población de algunos defectos intacta; 5) Manejo de la rapidez del procesador de la PC mediante el software de control del equipo, ya que sin esto se obtienen resultados no esperados en el experimento. Podemos mencionar muchos de los obstáculos que hay que superar para lograr un estudio detallado del comportamiento de los centros de color pero estos son los más notables en el desarrollo experimental.

Apéndices

A.1 Programa Principal IREX

Para el entendimiento más claro de un programa en cualquier lenguaje de programación siempre se sugiere al programador que desarrolle un diagrama de flujo del funcionamiento sistemático del programa puesto que esta costumbre ayuda a entender mejor el funcionamiento del programa en cada uno de sus instrucciones a ejecutar y aún mejor con el diagrama de flujo presente se pueden encontrar errores de ejecución durante el desarrollo del programa o durante la compilación de éste. Por lo tanto, presentamos un diagrama de flujo para el programa principal *IREX* y también para el programa que administra al monocromador llamado *KRATOS* en la siguiente sesión. En tales diagramas apreciaremos cada punto y cada comando a ejecutarse durante el funcionamiento de cada programa. Los subprogramas utilizados en cada uno de estos programas pueden tener también su propio diagrama de flujo pero debe entenderse que son mucho más cortos que los programas citados. La Figura A.1 presenta el diagrama de flujo seguido en el programa principal *IREX* y a continuación presentamos el código fuente del programa *IREX*.

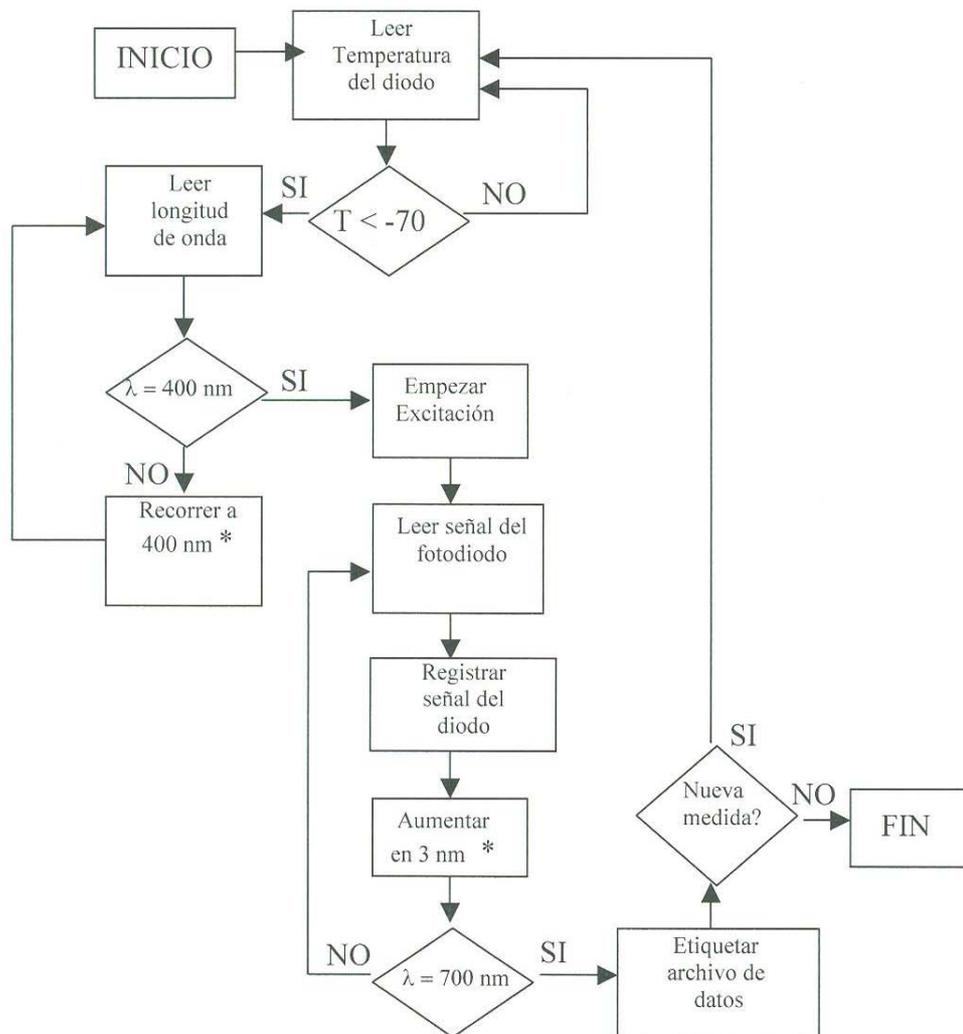


Figura A.1 Diagrama de flujo del programa *IREX* en el primer diseño. En los bloques con * se llama al programa *KRATOS*.

IREX.BAS

```

DECLARE SUB graphinit (xmin!, xmax!, ymin!, ymax!)
DECLARE FUNCTION LOG10! (x!)
DECLARE FUNCTION channel2! ()
DECLARE FUNCTION channel1! ()
DECLARE FUNCTION channel0! ()
DECLARE SUB textviewport ()
DECLARE SUB dasconviewport ()
DECLARE SUB update ()
'PROGRAMM STARTS AT LABEL "PROGRAMM:"
DECLARE SUB dascon (md%, ch%, da%, ba%)
DECLARE FUNCTION channel3! ()
DECLARE SUB SPLINE (yp1!, ypn!, x!(), y!(), y2!())
DECLARE SUB splint (xx!, yy!, x!(), y!(), y2!())
DECLARE FUNCTION diodetemp! ()

```

```

DECLARE SUB MONITORT ()

COMMON SHARED basadr%
COMMON SHARED TEXTXPOS, TEXTYPOS

'-----
OPEN "\dascon1\DASCON1.ADR" FOR INPUT AS #1
INPUT #1, basadr%
CLOSE #1

'-----pone el texto en la vista de puerto para el usuario
SCREEN 9
CLS
CALL textviewport
ON KEY(1) GOSUB key1
KEY(1) ON

GOTO init
'-----
key1:
CALL update
x$ = INKEY$

WHILE x$ = ""
x$ = INKEY$
CALL update
WEND
RETURN
'=====inicializar=====
init:
'-----lee el dato para la conversión de la temperatura del diodo-----
OPEN "\tmp\diode.dat" FOR INPUT AS #1
n = 0
WHILE NOT EOF(1)
n = n + 1
xx = 0: yy = 0
INPUT #1, xx, yy
WEND
CLOSE 1
DIM SHARED diodex(n), diodey(n), diode2(n)
OPEN "\tmp\diode.dat" FOR INPUT AS #1
FOR I = 1 TO n
INPUT #1, diodey(I), diodex(I)
NEXT
CLOSE 1

'-----calcula los arreglos necesarios para la conversión de la temperatura del
'diodo-----
ydl = (diodey(2) - diodey(1)) / (diodex(2) - diodex(1))
ydn = (diodey(n) - diodey(n - 1)) / (diodex(n) - diodex(n - 1))
CALL SPLINE(ydl, ydn, diodex(), diodey(), diode2())

'===== I N F O R M A T I O N =====
'
'DASCON CHANNELS
'-----
'Para conseguir el valor de un canal de entrada del DASCON en la variable n% se
'se usa FUNCTION CHANNELx, donde x es el número del canal. Por ejemplo el
'siguiente comando básico consigue el valor del canal 1:
'
'      n%=CHANNEL1
'
'

```

'GRÁFICAS

'-----

'Para construir una gráfica, se usa la subrutina GRAPHINIT(xmin,xmax,ymin,ymax).
 'Después de esto puedes usar el comando LINE para dibujar la gráfica. Ver el
 'archivo de ayuda básica para mas detalles acerca de LINE (en Basic presionar
 'SHIFT F1, Index, L)

'

'=====

PROGRAMM:

```

10 : F = diodetemp
      IF F > 100 THEN
      GOTO 10
      END IF

      SHELL "shutter cl"           'aislar la muestra del fotodiodo
      Ib = channel1

      SHELL "kratos init"
      SHELL "kratos 400"
      lambda = 400

      SHELL "shutter open"

                                     'revisar que este activada la lámpara

20 :  Ic = channel1
      I = Ic - Ib

      LOCATE 20, 20: PRINT lambda
      LOCATE 20, 25: PRINT I

30 :  F = diodotemp
      IF F > 100 THEN
      GOTO 30
      END IF

      lambda = lambda + 5
      SHELL "kratos lambda"

      IF lambda > 700 THEN
      GOTO 40
      ELSE
      GOTO 20
      END IF

40 :  STOP
      SYSTEM

```

FUNCTION channel0

```

CALL dascon(0, 0, d%, basadr%)
channel0 = d%
CALL dasconviewport
LOCATE 1, 65
PRINT USING "CH0: ##### æV"; d% * 5
CALL textviewport

```

END FUNCTION

FUNCTION channel1

```
CALL dascon(0, 1, d%, basadr%)
channel1 = d%
```

```
CALL dasconviewport
LOCATE 2, 65
PRINT USING "CH1: ####.# mV"; d% * .5
CALL textviewport
```

```
END FUNCTION
```

```
FUNCTION channel2
CALL dascon(0, 2, d%, basadr%)
channel2 = d%
CALL dasconviewport
LOCATE 3, 65
PRINT USING "CH2: ####.# mV"; d% * .5
CALL textviewport
END FUNCTION
```

```
FUNCTION channel3
CALL dascon(0, 3, d%, basadr%)
channel3 = d%
CALL dasconviewport
LOCATE 4, 65
PRINT USING "CH3: ####.# mV"; d% * .5
CALL textviewport
```

```
END FUNCTION
```

```
SUB dascon (md%, ch%, da%, ba%)
xl% = INP(ba% + ch% * 2)
xh% = INP(ba% + ch% * 2 + 1)
da% = xl% + 256 * (xh% AND &HF)
IF (xh% AND &H80) = 0 THEN da% = -da%
END SUB
```

```
SUB dasconviewport
TEXTXPOS = POS(0)
TEXTYPOS = CSRLIN
VIEW PRINT 1 TO 14
END SUB
```

```
FUNCTION diodetemp
nn! = channel3
CALL splint(nn!, t, diodex(), diodey(), diode2()) 'calculate temperature
diodetemp = t
VIEW PRINT 1 TO 14
LOCATE 8, 65: PRINT USING "Temp: ### K"; t
CALL textviewport
END FUNCTION
```

```
SUB graphinit (xmin, xmax, ymin, ymax)
VIEW (1, 1)-(500, 180), 2
CALL dasconviewport
dy = ymax - ymin
Ey = INT(LOG10(dy))
EEY = 10 ^ Ey
Sy = dy / EEY
```

```
IF Sy <= 3 THEN
ylo = INT(ymin / EEY) * EEY
yhigh = (INT(ymin / EEY) + 3) * EEY
```

```

length = LEN(STR$(ylo))
IF LEN(STR$(yhi)) > length THEN length = LEN(STR$(yhi))
FOR I = 1 TO 4
LOCATE 1 + (I - 1) * 3, 3: PRINT yhi - (yhi - ylo) / 3 * (I - 1)
NEXT

ELSE
ylo = INT(ymin / EEY) * EEY
yhi = (INT(ymin / EEY) + 10) * EEY

length = LEN(STR$(ylo))
IF LEN(STR$(yhi)) > length THEN length = LEN(STR$(yhi))
END IF

dx = xmax - xmin
dy = ymax - ymin
vx = length * 8 + 16
vy = 8 + 16 * 9
VIEW (vx, 8)-(500 - length * 8 - 16 - xwidth * 4, vy)
LINE (vx, 8)-(vx + 8, 8)
LINE (vx, 8 + 2 * 16)-(vx + 8, 8 + 2 * 16)
WINDOW (xmin - .1 * dx, ylo)-(xmax + .1 * dx, yhi)
LINE (xmin, ymin)-(xmin, ymax): LINE -(xmax, ymax): LINE -(xmax, ymin): LINE -
(xmin, ymin)
CALL textviewport
EXIT SUB

END SUB

FUNCTION LOG10 (x)
LOG10 = LOG(x) / LOG(10)
END FUNCTION

SUB MONITOR3
x$ = ""
WHILE x$ = ""
d% = channel3

LOCATE 1, 10
PRINT " "
LOCATE 1, 10
PRINT d%

x$ = INKEY$
WEND

END SUB

SUB MONITORa
x$ = ""
WHILE x$ = ""

t = diodetemp
CALL update
x$ = INKEY$
WEND

END SUB

SUB MONITORt
x$ = ""
WHILE x$ = ""

```

```

t = diodetemp

x$ = INKEY$
WEND
END SUB

SUB SPLINE (yp1, ypn, x(), y(), y2())
n = UBOUND(x)
REDIM u(n)

y2(1) = -.5
u(1) = (3! / (x(2) - x(1))) * ((y(2) - y(1)) / (x(2) - x(1)) - yp1)

FOR I = 2 TO n - 1
sig = (x(I) - x(I - 1)) / (x(I + 1) - x(I - 1))
p = sig * y2(I - 1) + 2
y2(I) = (sig - 1) / p
u(I) = (6! * ((y(I + 1) - y(I)) / (x(I + 1) - x(I)) - (y(I) - y(I - 1)) / (x(I) - x(I - 1))) / (x(I + 1) - x(I - 1)) - sig * u(I - 1)) / p
NEXT I
qn = .5
un = (3! / (x(n) - x(n - 1))) * (ypn - (y(n) - y(n - 1)) / (x(n) - x(n - 1)))
y2(n) = (un - qn * u(n - 1)) / (qn * y2(n - 1) + 1)
FOR k = n - 1 TO 1 STEP -1
y2(k) = y2(k) * y2(k + 1) + u(k)
NEXT

END SUB

SUB splint (xx, yy, x(), y(), y2())
klo = 1
khi = UBOUND(x)
splint1: IF khi - klo > 1 THEN
    k = (khi + klo) / 2
    IF x(k) > xx THEN
        khi = k
    ELSE
        klo = k
    END IF
    GOTO splint1
END IF
h = x(khi) - x(klo)
a = (x(khi) - xx) / h
b = (xx - x(klo)) / h
yy = a * y(klo) + b * y(khi) + ((a ^ 3 - a) * y2(klo) + (b ^ 3 - b) * y2(khi)) *
(h ^ 2) / 6

END SUB

SUB textviewport
VIEW PRINT 15 TO 25
IF TEXTYPOS <> 0 AND TEXTXPOS <> 0 THEN
LOCATE TEXTYPOS, TEXTXPOS
END IF
END SUB

SUB update
x = channel1
x = channel2
x = channel3
x = channel0
END SUB

```

A.2 Programa KRATOS

A continuación se muestra el diagrama de flujo del código fuente del programa que controla el monocromador *KRATOS* el cual es llamado por el programa principal *IREX* ambos realizados en quick basic versión 4.5. Se presenta de manera secuencial a los subprogramas de manera que se pueda entender el funcionamiento lógico del programa principal. La Figura A.2 muestra el diagrama de flujo de *KRATOS*.

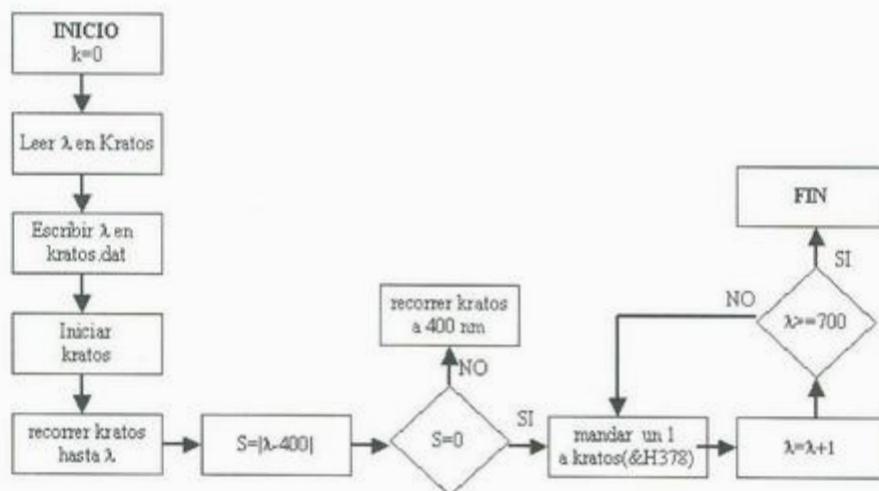


Figura A.2 Diagrama de flujo que sigue el funcionamiento del programa *KRATOS* para controlar al monocromador.

KRATOS.BAS

```

DECLARE SUB kratosready ()
DECLARE SUB direction (d!)
DECLARE SUB pause ()
DECLARE SUB nmstep (xstep%)
DECLARE SUB msg (opt)
DECLARE SUB check ()
DIM SHARED aw%, nw%

ON KEY(1) GOSUB F1
KEY(1) ON

a$ = COMMAND$
nw% = VAL(a$)

IF a$ = "" THEN SYSTEM
IF a$ = "STOP" THEN GOTO F1

IF a$ = "INIT" THEN
  CALL check
  SYSTEM
END IF

IF nw% <> 0 THEN
  CLS
  OPEN "c:\kratos.dat" FOR INPUT AS #1
  INPUT #1, aw%
  CLOSE #1
  IF aw% = 0 THEN CALL check

  IF nw% < 200 OR nw% > 1000 THEN SYSTEM
  dw% = nw% - aw%
  IF dw% > 0 THEN
    CALL direction(1)
    CALL nmstep(dw%)
  ELSEIF dw% < 0 THEN
    absdw% = ABS(dw%)
    CALL direction(-1)
    CALL nmstep(absdw%)
  END IF
  OPEN "c:\kratos.dat" FOR OUTPUT AS #1
  PRINT #1, nw%
  CLOSE #1
  SYSTEM
END IF

F1:
  CLS
  CLOSE #2
  CALL nmstep(1)
  nw% = 0
  OPEN "c:\kratos.dat" FOR OUTPUT AS #1
  PRINT #1, nw%
  CLOSE #1
  SYSTEM

```

Cada uno de los subprogramas se presentan a continuación y debe considerarse que aparecerán subprogramas que no están citados en este programa principal pero que si están en los subprogramas que son utilizados, es decir, subprogramas dentro de subprogramas.

SUBPROGRAMAS DE KRATOS.BAS

```

SUB check
CLS
OPEN "c:\kratos.dat" FOR INPUT AS #1
INPUT #1, aw%
CLOSE #1

IF aw% = 0 THEN
  l$ = ""
  LOCATE 10, 1: INPUT "Insert actual Kratos's wavelength"; l$
  aw% = VAL(l$)
  OPEN "c:\kratos.dat" FOR OUTPUT AS #1
  PRINT #1, aw%
  CLOSE #1
ELSE
  EXIT SUB
END IF

END SUB

SUB direction (d)
CALL kratosready

b$ = "00000000"
OPEN "c:\port.dat" FOR RANDOM AS #2 'carga la máscara del puerto en "port.dat"
GET #2, 1, b$

IF d > 0 THEN 'incrementando
b$ = MID$(b$, 1, 7) + "1" 'poner bit 7 (DIRECCIÓN) a 1
ELSEIF d < 0 THEN 'y dejar los otros bits sin cambio
b$ = MID$(b$, 1, 7) + "0" 'poner bit 7 (DIRECCIÓN) a 0
END IF 'y dejar los otros bits sin cambio

p378 = 0 'pone la máscara al puerto H378
FOR i = 1 TO 8
p378 = p378 + VAL(MID$(b$, i, 1)) * 2 ^ (i - 1)
NEXT i
OUT &H378, p378

PUT #2, 1, b$ 'guarda la máscara en el archivo "port.dat"
CLOSE #2

END SUB

SUB kratosready

p379 = INP(&H379)
WHILE (p379 AND 32) = 32 'espera hasta que el KRATOS este listo;
p379 = INP(&H379) 'pin 11=0 (el pin 11 es el bit 0 del puerto H379)
WEND

END SUB

SUB msg (opt)
txt$ = "Monochromator positioning to" + STR$(nw%) + " nm"
CLS
COLOR 10
LOCATE 11, 18: PRINT "-----"
LOCATE 12, 18: PRINT "
LOCATE 13, 18: PRINT "
LOCATE 14, 18: PRINT "
LOCATE 15, 18: PRINT "----- Press F1 to cancel -----"

```

```

;
l = LEN(txt$)
COLOR 11
LOCATE 13, 40 - l / 2: PRINT txt$
COLOR 7
EXIT SUB
END SUB

```

SUB nmstep (xstep%)

```

b$ = "00000000"
OPEN "c:\port.dat" FOR RANDOM AS #2 'carga la máscara del puerto en "port.dat"
GET #2, 1, b$ 'el caracter de mas a la
'izquierda en la máscara

FOR i = 1 TO xstep% 'repetir para cada paso
CALL msg(1)

CALL kratosready 'espera hasta que KRATOS este listo

b$ = MID$(b$, 1, 5) + "0" + MID$(b$, 7) 'poner bit 5(INICIO) a 0
p378 = 0 'poner la máscara en el puerto 378
FOR j = 1 TO 8
p378 = p378 + VAL(MID$(b$, j, 1)) * 2 ^ (j - 1)
NEXT j
OUT &H378, p378

CALL pause 'esperar un tiempo pequeño

b$ = MID$(b$, 1, 5) + "1" + MID$(b$, 7) 'poner bit 5(INICIO) a 1
p378 = 0 'poner la máscara en el puerto 378
FOR j = 1 TO 8
p378 = p378 + VAL(MID$(b$, j, 1)) * 2 ^ (j - 1)
NEXT j
OUT &H378, p378

NEXT i
CLS
PUT #2, 1, b$ 'guarda la máscara en "port.dat"
CLOSE #2

```

END SUB

SUB pause

```

FOR i = 1 TO 1000
x = 1 + 2 + 3
NEXT
END SUB

```

A.3 Puerto Paralelo

A continuación se describe el puerto paralelo de una forma breve y algunas de sus funciones y como acceder mediante un programa hecho en Quick Basic versión 4.5.

Los puertos de comunicación de la PC son de interés para el control de otros dispositivos ya que permiten utilizar una computadora para controlar todo tipo de circuitos electrónicos utilizados, principalmente, en actividades de automatización de procesos, adquisición de datos y tareas repetitivas. Aunque el puerto paralelo sea utilizado frecuentemente para controlar impresoras también puede usarse para adquisición de datos debido a que tiene entradas y salidas digitales.

Tabla A.1 Direcciones de puertos más usuales de E/S		
Dirección		Descripción
Desde	Hasta	
000	00F	Controlador de DMA (acceso directo a memoria)
020	02F	Controlador de interrupciones maestro
030	03F	Controlador de interrupciones esclavo
040	043	Temporizador
060	060	Teclado
061	061	Altavoz
170	17F	Primer disco duro
200	20F	Puerto de juegos
278	27F	Tercer puerto paralelo LPT3
2E8	2EF	Puerto serie 4 COM4
2F8	2FF	Puerto serie 2 COM2
370	377	Controlador de disco flexible
378	37F	Segundo puerto paralelo LPT2
3B0	3BB	Adaptador de vídeo monocromo
3BC	3BF	Primer puerto paralelo LPT1
3E0	3EF	Puerto serie 3 COM3
3F8	3FF	Puerto serie 1 COM1
220	22F	Usualmente las tarjetas de sonido

La computadora puede direccionar hasta 64 K de puertos de E/S. Cada puerto se designa por un número. En la tabla A.1 se listan las direcciones en hexadecimal de los puertos más usuales de Entrada/Salida (E/S). En la actualidad se conocen cuatro tipos de puerto paralelo:

- * Puerto paralelo estándar (Standart Parallel Port SPP)
- * Puerto Paralelo PS/2 (bidireccional)
- * Enhanced Parallel Port (EPP)
- * Extended Capability Port (ECP)

el primer tipo de puerto es el usado en nuestro trabajo de automatización para el KRATOS con el programa *KRATOS* que es llamado por el programa *IREX*.

La Tabla A.2 muestra las características principales de los cuatro tipos de puertos paralelos.

	SPP	PS/2	EPP	ECP
Fecha de Introducción	1981	1987	1994	1994
Fabricante	IBM	IBM	Intel, Xircom y Zenith Data Systems	Hewlett Packard y Microsoft
Bidireccional	No	Si	Si	Si
DMA	No	No	No	Si
Velocidad	150 Kbyte/seg.	150 Kbytes/seg.	2 Mbytes/seg.	2 Mbytes/seg.

Las referencias a cada registro del puerto se realizan de la siguiente forma:

- * Base (datos) = base + 0
- * Estado = base + 1
- * Control = base + 2

Por ejemplo, si encontramos que la dirección base es 378h, entonces las direcciones del registro de datos, estado y control serán:

- * Base (datos) = 378h
- * Estado = 379h
- * Control = 37Ah

Cada una de ellas permite acceder a los siguientes bits:

- * Base (datos) = D0, D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7
- * Estado = S3, S4, S5, S6, S7
- * Control = C0, C1, C2, C3 .

A.3.1 Identificación y detección del puerto paralelo

Primeramente se debe tener algún procedimiento para poder determinar cuál es la dirección base del puerto. Como se dijo anteriormente, el puerto paralelo tiene su dirección base en dos direcciones consecutivas de memoria. Entonces se debe leer el contenido de estas direcciones de memoria, a fin de determinar si existe un puerto y cuál es su dirección.

Bajo MS-DOS se puede usar el comando externo debug.exe del siguiente modo:

1. Ejecutar el comando: debug.exe, luego aparece el símbolo -
2. Escribir después de este signo d 40:0008

Dependiendo del equipo aparece un volcado de la memoria de la siguiente forma: (los datos pueden variar)

```
0040:0000 _____ 78 03 00 00 00 00 00 00
```

La dirección del puerto se encuentra en forma invertida (78 03), entonces la dirección es: 0378 en hexadecimal. Cabe hacer notar que esta dirección puede ser diferente en otras PC. (Se escribe q y luego enter para salir de debug.exe).

A.3.2 Escritura y lectura de datos en el puerto paralelo

El puerto paralelo puede ser usado como una comunicación directa con la PC, de este modo es posible desarrollar aplicaciones en tiempo-real que necesiten un rápido tiempo de respuesta. El acceso se realiza escribiendo un byte (8 bits) en registro determinado. Este byte debe referirse a cada uno de los bits del registro. Esto significa que se debe definir el byte a escribir en sistema binario. Por ejemplo, si queremos escribir en el registro de datos el bit D0 y el bit D2 entonces el byte es:

0	0	0	0	0	1	0	1	= 5 En decimal
D7	D6	D5	D4	D3	D2	D1	D0	Registro de datos

Luego, se debe escribir 5 en el registro de datos (dirección base).
En Basic se escribe,

```
OUT &H378, 5
```

Tanto en el envío como recepción de datos binarios, se realizan operaciones a nivel de bits. Estas operaciones permiten aislar a uno o más bits. Este proceso se denomina enmascaramiento. Por ejemplo, para saber si determinado bit que se ha leído del registro de estado está en un nivel alto (1 lógico) se puede hacer la operación "Y" lógica (AND) de la lectura con un valor que resulta de elevar 2 a la posición que ocupa ese bit en el byte, y luego realizar la comparación. Si el bit que se desea conocer es el bit 5, entonces la operación es:

```

INP (&H378)
Byte_leido = &H378
masc = 2^5 = 32
comp = (Byte_leido AND masc)
IF comp = masc THEN
....
ELSE

```

En el caso que el bit 5 esté en 1:

Byte_leido

0	1	1	0	0	0	0	0	96
S7	S6	S5	S4	S3	S2	S1	S0	Posición

AND

0	0	1	0	0	0	0	0	Máscara = 32
---	---	---	---	---	---	---	---	--------------

Resulta

0	0	1	0	0	0	0	0	32= máscara
---	---	---	---	---	---	---	---	-------------

En el caso que el bit 5 no esté en 1:

Byte_leido

0	1	0	1	0	0	0	0	80
S7	S6	S5	S4	S3	S2	S1	S0	Posición

AND

0	0	1	0	0	0	0	0	Máscara = 32
---	---	---	---	---	---	---	---	--------------

Resulta

0	0	0	0	0	0	0	0	0 < mascara
---	---	---	---	---	---	---	---	-------------

Si el bit 5 es 1, entonces el resultado es 16, o igual a masc.

Haciendo la comparación:

```

IF (Byte_leido AND masc) = masc THEN
Inicio
'las acciones a realizar cuando el bit 5 es 1
ELSE
...
END

```

Si el bit 5 es 0, entonces el resultado siempre es 0, lo cual es diferente a masc. En caso que se desee realizar el enmascaramiento de más de un bit, se realiza la suma de los valores.

Ejemplo. Máscara para el bit 5 y el 7

```
INP (&H378)
Byte_leido = &H378
masc = 2^5+2^7 = 160
IF (Byte_leido AND masc) = masc THEN
Inicio
'las acciones a realizar cuando el bit 5 es 1
ELSE
...
END
```

De esta manera podemos comunicarnos en Quick Basic versión 4.5 con el puerto paralelo. Nótese que los números usados para indicar los puertos fueron representados en forma hexadecimal.

BIBLIOGRAFÍA

Fowler W. B., (1968), *Physics of Color Centers*
ACADEMIC PRESS INC.

Hayes W. and Stoneham A. M. (1985), *Defects And Defect Processes In Nonmetallic Solids*, JOHN WILEY & SONS, U.S.A.

Henderson and Imbusch G. F., (1989), *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, CLARENDON PRESS, OXFORD.

Itoh N., (1989), *Defect Processes Induced by Electronic Excitation in Insulators*, Directions in Condensed Matter Physics, Vol. 5, World Scientific.

Kittel C., (1976), *Introduction to Solid State Physics*, JOHN WILEY & SONS.

ORIEL CO., (1989), *Light Sources Monochromators Detection Systems Vol. II*.
Oriel Co.

Perkin Elmer, *UV WinLab Software Guide for Use with Lambda Series Instruments*

Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., and Vetterling W. T., (1990), *Numerical Recipes (Fortran)*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.