Capítulo 2

Análisis de la curva de intensidad TL

2.1 Introducción

En el análisis, de un fenómeno físico se incluyen todas las interfaces acerca del fenómeno, las cuales pueden ser cualitativas o cuantitativas, descriptivas o matemáticas. Así que durante un experimento de termoluminiscencia, uno obtiene varias curvas de intensidad bajo diferentes condiciones. La manera de medición y análisis de estas curvas de TL es por medio de la extracción de varios parámetros que pueden ser usados para describir un proceso de TL sobre el material. Algunos de estos parámetros pueden ser la energía E (eV), el factor de frecuencia S (s^{-1}), la concentración inicial de electrones n_0, el orden cinético b de un proceso de TL, entre otros.

En este capítulo son presentados algunos métodos teóricos y expresiones analíticas, utilizadas para el análisis de curvas de TL.

2.2 Métodos para el ajuste de curva

Algunas funciones de aproximación se han propuesto para resolver una curva de intensidad compuesta de sus componentes, tales como, aproximación de Podgorsak-Moran.-Cameron (PMC), forma gausiana de los picos, función gausiana asimétrica y otras aproximaciones analizadas por Horrowitz y Yossian.

Desde un punto de vista histórico, la aproximación de PMC fue la primera. A través de la cual se encontró que la aproximación a la función de PMC es más bien pobre, esta es la única en la cual la transformación, de las ecuaciones cinética TL, es decir, la ecuación de cinética de primer orden de Randall y Wilkins, y la ecuación de cinética de segundo orden de Garlick y Gibson, las cuales dan la intensidad del pico TL, I, como una función de varios parámetros

$$I = I(n_0, E, s, T) \tag{2.1}$$

donde los valores de n_0 y s son conocidos, en la siguiente;

$$I = I(I_M, E, T_M, T) \tag{2.2}$$

donde I_M y T_M son la intensidad de TL y temperatura del máximo del pico.

Las desventajas de la ecuación (2.2) son evidentes, en el hecho de que solo tiene dos parámetros de libertad I_M y T_M, los cuales son obtenidos directamente de los datos de la curva experimental.

Kitis propuso una nueva función para describir una curva de intensidad en la cual, ajusta las desventajas de la ecuación de PMC, teniendo la misma exactitud para las ecuaciones básicas de TL.

Cinética De Primer Orden

La intensidad de TL de primer orden para un solo pico esta dado por la ecuación (1.8). La integral que aparece en la expresión (1.8);

$$F(T,E) = \int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \tag{2.3}$$

no puede ser resuelta analíticamente, pero usando una sucesiva integración por partes tenemos que [15]

$$F(T,E) = T\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sum_{\alpha=1}^{\infty} \left(\frac{kT}{E}\right)^{\alpha} (-1)^{\alpha-1}\alpha! \tag{2.4}$$

tomando solo los dos primeros términos de la aproximación a la integral, tenemos que la ecuación (1.8)

$$I(T) = sn_0\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{skT^2}{\beta E}\left(1 - \frac{2kT}{E}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \tag{2.5}$$

y usando la condición de máximo (1.9),la cual sustituimos en la ecuación (2.5) tenemos

$$I_M = \frac{n_0\beta E}{kT_M^2}\exp[-(1-\Delta_M)] \tag{2.6}$$

donde $\Delta_M = 2kT_M/E$.

Reescribiendo la ecuación (2.6) como

$$\frac{n_0 \beta E}{kT_M^2} = I_M \exp[(1 - \Delta_M)] \tag{2.7}$$

la condición de máximo puede ser reescrita como

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) \tag{2.8}$$

sustituyendo (2.8) en (2.5), obtenemos

$$\begin{aligned} I(T) &= \frac{\beta E n_0}{kT_M^2} \exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T - T_M}{T_M}\right)\right] \exp\left\{-\frac{T^2}{T_M^2}(1 - \Delta)\right. \\ &\left. \exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T - T_M}{T_M}\right)\right]\right\} \end{aligned} \tag{2.9}$$

donde $\Delta = 2kT/E$.

Ahora sustituyendo (2.7) en (2.9), tenemos así la expresión para la intensidad TL de primer orden

$$\begin{aligned} I(T) &= I_M \exp\left\{1 + \frac{E}{kT}\frac{T - T_M}{T_M} - \frac{T^2}{T_M^2}\left(1 - \frac{2kT_M}{E}\right)\right. \\ &\left. \exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T - T_M}{T_M}\right)\right] - \frac{2kT_M}{E}\right\} \end{aligned} \tag{2.10}$$

De manera similar podemos derivar las ecuaciones para segundo y orden general cinético.

Cinética de Segundo Orden

Considerando la ecuación de segundo orden cinético (1.16), además anterior mente supusimos que $n_0 \approx N$, teniendo así

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[1 + \frac{s}{\beta}\int_{T_0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \tag{2.11}$$

sustituyendo la aproximación a la integral dada por la expresión (2.4) en la ecuación (2.11), tenemos

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[1 + \frac{skT^2}{\beta E}(1-\Delta)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^{-2} \tag{2.12}$$

donde la condición del máximo esta dado por la expresión (1.18), donde puede ser reescrita como

$$s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) = \frac{\beta E}{kT_M^2}\frac{1}{1+\Delta_M} \tag{2.13}$$

o de otra forma

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2}\exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)(1+\Delta_M)^{-1} \tag{2.14}$$

La ecuación (2.12) puede ser reescrita para un T_M, teniendo

$$I_M = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)\left[1 + \frac{skT_M^2}{\beta E}(1-\Delta)\exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)\right]^{-2} \tag{2.15}$$

sustituyendo (2.14) en (2.12) tenemos la siguiente expresión para I;

$$\begin{aligned} I(T) &= \frac{n_0 \beta E}{kT_M^2}(1+\Delta_M)^{-1}\exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T_M - T}{T_M}\right)\right] \\ &\quad \left\{1 + \frac{T^2}{T_M^2}\frac{1-\Delta}{1+\Delta_M}\exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T_M - T}{T_M}\right)\right]\right\}^{-2} \end{aligned} \tag{2.16}$$

la sustitución de (2.13) en (2.15), tenemos una simplificación para I_M;

$$I_M = \frac{n_0 \beta E}{kT_M^2}\frac{1}{1+\Delta_M}\left(\frac{2}{1+\Delta_M}\right)^{-2}$$

reescribiendo esta expresión

$$I_M \left(\frac{2}{1+\Delta_M}\right)^2 = \frac{n_0 \beta E}{kT_M^2}\frac{1}{1+\Delta_M} \tag{2.17}$$

sustituyendo (2.17) en (2.16), obteniendo la expresión para la intensidad TL de segundo orden cinético

$$\begin{aligned} I(T) &= 4I_M \text{exp}\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_M}{T_M}\right)\right]\left\{\frac{T^2}{T_M^2}\left(1-\frac{2kT}{E}\right)\right. \\ &\quad \left. \text{exp}\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_M}{T_M}\right)\right]+1+\frac{2kT_M}{E}\right\}^{-2} \end{aligned} \tag{2.18}$$

Cinética De Orden General

La ecuación de la intensidad para orden cinético general está dado por la ecuación (1.23), además anteriormente supusimos que $s'' = s$, teniendo así;

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left\{1+\frac{s(b-1)}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)dT'\right\}^{-\frac{b}{b-1}} \tag{2.19}$$

usando la aproximación a la integral dada por la expresión (2.4) en la ecuación (2.19), tenemos

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left[1+\frac{(b-1)skT^2}{\beta E}(1-\Delta)\text{exp}\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^{-\frac{b}{b-1}} \tag{2.20}$$

La ecuación (2.20) puede ser reescrita para un T_M, teniendo

$$I_M = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right)\left[1+\frac{(b-1)skT_M^2}{\beta E}(1-\Delta_M)\text{exp}\left(-\frac{E}{kT_M}\right)\right]^{-\frac{b}{b-1}} \tag{2.21}$$

la condición del máximo para la ecuación (2.20) está dado por la expresión (1.25),la cual puede ser reescrita como

$$s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) = \frac{\beta E}{kT_M^2}(1+\Delta_M(b-1))^{-1} \tag{2.22}$$

0 como;

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2}\text{exp}\left(\frac{E}{kT_M}\right)(1+\Delta_M(b-1))^{-1} \tag{2.23}$$

sustituyendo (2.23) en (2.20), obtenemos la siguiente expresión para la intensidad I

$$
\begin{aligned}
I(T) &= \frac{n_0\beta E}{kT_M^2}\exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_M}{T_M}\right)\right] \\
&\left\{1+\frac{(b-1)}{(1+\Delta_M(b-1))}(1-\Delta)\exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_M}{T_M}\right)\right]\right\}^{-\frac{b}{b-1}} \qquad (2.24)
\end{aligned}
$$

evaluando (2.22) en (2.21), teniendo la expresión para intensidad I_M

$$
I_M = \frac{n_0\beta E}{kT_M^2}\left[\frac{b}{1+\Delta_M(b-1)}\right]^{-\frac{b}{b-1}}(1+\Delta_M(b-1))^{-1}
$$

la cual puede ser reescrita como

$$
I_M\left[\frac{b}{1+\Delta_M(b-1)}\right]^{\frac{b}{b-1}} = \frac{n_0\beta E}{kT_M^2}(1+\Delta_M(b-1))^{-1} \qquad (2.25)
$$

sustituyendo (2.25) en (2.24), obteniendo así la expresión para la intensidad TL de orden cinético general

$$
\begin{aligned}
I(T) &= I_M b^{\frac{b}{b-1}}\exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_M}{T_M}\right)\right]\left\{1+(b-1)\frac{2kT_M}{E}+\right. \\
&\left. +(b-1)\left(1-\frac{2kT}{E}\right)\frac{T^2}{T_M^2}\exp\left[\frac{E}{kT}\left(\frac{T-T_M}{T_M}\right)\right]\right\}^{-\frac{b}{b-1}} \qquad (2.26)
\end{aligned}
$$

Las ecuaciones (2.10), (2.18), y (2.26) son ecuaciones en la forma $I(I_M, E, T_M, T)$ las cuales solo tiene dos parámetros de libertad, I_M y T_M, los cuales pueden ser obtenidos directamente de los datos experimentales del pico.

Para una distribución continúa de trampas podemos hacer un análisis similar, teniendo una nueva función para describir una curva de intensidad en la cual, tenemos la misma exactitud para la ecuación de TL.

Distribución Continua De Trampas

La intensidad de TL para un solo pico esta dado por la ecuación (1.51). La cual podemos ver a continuación

$$
I_{TL} = \frac{n_0 s}{\Delta E}\frac{kT}{\gamma}\left\{\exp\left(-\gamma\exp\left\{-\frac{E_B}{kT}\right\}\right)-\exp\left(-\gamma\exp\left\{-\frac{E_A}{kT}\right\}\right)\right\} \qquad (2.27)
$$

recordando el hecho de la condición del máximo para primer orden cinético (1.9),

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s\text{exp}\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \tag{2.28}$$

y además con esta tenemos (2.6);

$$I_M = \frac{n_0\beta E}{kT_M^2}\text{exp}[-(1-\Delta_M)] \tag{2.29}$$

así, usando esto, sustituimos (2.28) en (2.27) tenemos que;

$$\begin{aligned} I_{TL} &= \frac{1}{\Delta E}\frac{n_0\beta E_0}{kT_M^2}\text{exp}\left\{\frac{E_0}{kT_M}\right\}\frac{kT}{\gamma}\left[\text{exp}\left\{-\gamma\text{exp}\left(-\frac{E_B}{kT}\right)\right\}\right. \\ &\quad \left. -\text{exp}\left\{-\gamma\text{exp}\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\right\}\right] \end{aligned} \tag{2.30}$$

Una vez hecho esto, sustituimos (2.29) en (2.30), para obtener

$$\begin{aligned} I_{TL} &= \frac{I_m}{\Delta E}\frac{kT}{\gamma}\text{exp}\left[\frac{E_0(kT_M-E_0)-2k^2T_M^2}{E_0kT_M}\right]\left[\text{exp}\left\{-\gamma\text{exp}\left(-\frac{E_B}{kT}\right)\right\}\right. \\ &\quad \left. -\text{exp}\left\{-\gamma\text{exp}\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\right\}\right] \end{aligned} \tag{2.31}$$

donde

$$\frac{T^2}{T_M^2}\text{exp}\left(\frac{E_t}{kT_M}\right)\left[1-\frac{2kT}{E_t}+\cdots\right] \cong \frac{T^2}{T_M^2}\text{exp}\left(\frac{E_0}{kT_M}\right)\left[1-\frac{2kT}{E_0}+\cdots\right] = \gamma \tag{2.32}$$