



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**“Síntesis y estudio de la
luminiscencia térmicamente
estimulada de nitruro de aluminio
(AlN)”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
Doctor en ciencias (Física)

PRESENTA:

M. en C. Rodrigo Martinez Baltezar

Matricula: 2162800475

e-mail: fisrodri17@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8210-7298

ASESOR DE LA TESIS:

Dr. Juan Azorín Nieto

SINODALES:

Presidente:

Dr. Ulises Sinhue Alejandro Caldiño García

Secretario:

Dr. Juan Azorín Nieto

Vocal:

Dra. Rebeca Sosa Fonseca

Vocal:

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Vocal:

Dr. Modesto Antonio Sosa Aquino



Iztapalapa, Ciudad de México a 19 de noviembre de 2024

Para Roma Viviana, Maricela, Flor América y Josefina

Agradecimientos

Agradezco sinceramente a:

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que han sido fundamentales en mi camino académico y profesional. A mi familia, gracias por su apoyo incondicional y respaldo a lo largo de mi formación profesional; su presencia ha sido esencial en cada paso que he dado.

A mi asesor, el Dr. Juan Azorín Nieto, le agradezco sinceramente por su guía, orientación, apoyo, y amistad durante mis estudios de posgrado. Su confianza en mí ha sido una fuente constante de motivación.

A la Dra. Rebeca Sosa Fonseca, le agradezco por su orientación invaluable en mi proyecto de investigación, y al Dr. Manuel García Hipólito por su apoyo en la realización de algunas mediciones experimentales, las cuales fueron cruciales para el desarrollo de este trabajo.

De igual manera, quiero agradecer al Dr. Ulices Caldiño García y a la Dra. Evelin Fernanda Huerta Cuevas por su orientación en la obtención de datos experimentales. Su experiencia y disposición para ayudar han sido de gran valor.

Mi gratitud también para el M. en C. Ricardo Martínez Baltazar y la M. en C. Selene González Ledezma por su apoyo en la síntesis de las muestras, así como a la M. en C. Emma Cortés Ortiz y al Dr. Omar Eduardo Uribe Juárez por su ayuda en la caracterización infrarroja de las muestras.

Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza por su enorme función como sinodal de este proyecto.

A todos ustedes, gracias por su contribución, apoyo y por ser parte de este logro.

Yo nunca tuve el calor de un beso, mis pobres viejos trabajaban tanto que nunca tuvieron tiempo para eso. Y así crecí, sin ignorar el llanto.

No fui a la escuela, yo aprendí de grande; las letras no entran cuando se tiene hambre, y no hay quien te dé la mano si eres pobre.

Por eso vuelvo a este pueblo viejo, donde la vida me trató tan mal. Esta es mi gente, que por nada dejo, aunque volviera yo a sufrir igual...

Gerardo Reyes

Abstract

The thermoluminescence (TL) properties of oxygen (*O*), carbon (*C*), silicon (*Si*), and iron (*Fe*)-doped aluminum nitride (*AlN* : *C, O, Si, Fe*), synthesized via an ammonium chloride-assisted chemical vapor reaction, were investigated. According to scientific literature, introducing these impurities into the *AlN* lattice induces the formation of point defects and defect complexes. These are associated with various optical and dosimetric properties observed in the crystal. Additionally, *AlN* exhibits desirable characteristics for radiation dosimetry applications, such as high thermal conductivity ($320 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ at 300 K), high electrical resistance ($10^{12} \Omega \cdot \text{m}$), an atomic number close to that of human tissue (11.7), and excellent chemical stability. However, a significant limitation is a high fading rate of accumulated trapped electrons at room temperature, as reported by several authors, which impedes its practical application in dosimetry.

After synthesis, the product was characterized using various methods, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), photoluminescence (PL), and cathodoluminescence (CL).

X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that *AlN* crystallizes in a hexagonal wurtzite structure with lattice parameters $a = 3,111$ and $c = 3,978 \text{ \AA}$. SEM-EDS analysis showed that the samples consist of 52.64 % nitrogen (*N*), 31.43 % aluminum (*Al*), 8.13 % carbon (*C*), 7.42 % oxygen (*O*), 0.14 % silicon (*Si*), and 0.12 % iron (*Fe*) in atomic percentage. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy displayed three transmittance minima at 606, 667, and 1340 cm^{-1} , where the first two peaks correspond to the transverse optical modes A1(TO) and E1(TO), respectively, and the third peak corresponds to the longitudinal optical stretching vibration of the *Al-N* (LO) bond. Additionally, an absorption peak at 1648 cm^{-1} was observed, associated with the vibration frequencies of the *H-O-H* bond. Additionally, Raman spectroscopy revealed the presence of three peaks with maximum scattered intensity centered at 610, 655, and 902 cm^{-1} . The first corresponds to the transverse optical mode A1(TO). The second corresponds to the non-polar mode E_2^2 . The last corresponds to the longitudinal vibrational mode A1(LO) of *AlN*.

The excitation spectrum was measured in the range of 250–380 nm using an emission wavelength centered at 409 nm, and the emission spectrum was measured in the range of 360–600 nm using an excitation wavelength centered at 330 nm. Both spectra were analyzed using the deconvolution method based on Gaussian functions. The results showed that the excitation spectrum exhibits five bands centered at 279, 301, 319, 340, and 358 nm, while the emission spectrum presents four bands centered at 395, 416, 438, and 473 nm, all of them in the visible region. The lifetime for an excitation centered at 330 nm and an emission centered at 409 nm is in the millisecond range. The cathodoluminescence spectrum showed good stability under a current of 3 mA in the 3–8 kV voltage range, displaying an intense blue emission centered at 400 nm. Furthermore, the literature review allowed the association between these photoluminescence bands and point defects and defects complexes reported in *AlN*.

The deconvolution method applied to the TL glow curves of $AlN : O, C, Si, Fe$ obtained after exposure to UV light showed that they are composed of six TL peaks centered at 356, 411, 452, 522, 569, and 617 K, with activation energies of 0.500, 0.588, 0.648, 1.028, 1.348, and 1.248 eV, respectively. Except for the TL peak centered at 522 K, all other thermoluminescent (TL) components exhibited second order kinetics. The same method applied to the TL glow curves obtained after irradiation with alpha/gamma radiation showed that they are composed of three TL peaks centered at 461, 531, and 610 K, with activation energies of 0.69, 0.45, and 1.06 eV, respectively. The kinetics of the first two peaks were of second order, while the last was of an intermediate order ($b = 1.14$). The TL response as a function of UV light exposure time showed a logarithmic behavior with a tendency towards saturation. In contrast, the TL response for alpha/gamma radiation irradiation showed a decreasing quadratic behavior in the studied dose range.

Resumen

Se investigaron las propiedades termoluminiscentes (TL) del nitruro de aluminio (AlN : C, O, Si, Fe) dopado con oxígeno (O), carbono (C), silicio (Si) y hierro (Fe), sintetizado mediante el método de reacción en fase de vapor asistido por NH_4Cl . Según la literatura científica, la introducción de estas impurezas en la red de AlN induce la formación de defectos puntuales y complejos de defectos. Estos están asociados con diversas propiedades ópticas y dosimétricas observadas en el cristal. Además, el AlN exhibe características deseables para aplicaciones en dosimetría de radiación ionizante, tales como alta conductividad térmica ($320 W/m \cdot K$ a $300 K$), alta resistencia eléctrica ($10^{12} \Omega \cdot m$), un número atómico cercano al del tejido humano (11.7) y excelente estabilidad química. Sin embargo, una limitación significativa es la alta tasa de desvanecimiento de los electrones atrapados a temperatura ambiente, como se ha informado en diversos estudios, lo cual dificulta su aplicación práctica en dosimetría de radiación ionizante. Por lo tanto, el estudio de estas propiedades es de particular interés.

Después de la síntesis, el material se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (EDS-SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), fotoluminiscencia (PL) y catodoluminiscencia (CL).

XRD reveló la presencia de AlN en forma de wurtzita hexagonal con parámetros de red $a = 3,111$ y $c = 3,978$ Å. Los resultados de SEM-EDS mostraron que las muestras están compuestas por 52.64 % de N , 31.43 % de Al , 8.13 % de C , 7.42 % de O , 0.14 % de Si y 0.12 % de Fe (en porcentaje atómico). La espectroscopía FT-IR mostró tres mínimos de transmitancia en 606, 667 y en $1340 cm^{-1}$. Los dos primeros picos corresponden a los modos ópticos transversales $A_1(TO)$ y $E_1(TO)$, respectivamente. El tercero a la vibración óptica longitudinal de estiramiento de $Al-N$ (LO). Además, el espectro presenta un pico de absorción en $1648 cm^{-1}$ que corresponde a las frecuencias de vibración del enlace $H-O-H$. Adicionalmente, la espectroscopía Raman reveló la presencia de 3 picos de intensidad máxima dispersada centrados en 610, 655 y $902 cm^{-1}$. El primero corresponde al modo óptico transversale $A_1(TO)$. El segundo corresponde al modo no polar E_2^2 . El último corresponde al modo de vibración longitudinal $A_1(LO)$ del AlN .

El espectro de excitación se midió con una longitud de onda de emisión en $409 nm$ en un intervalo de 250 a $380 nm$ y el espectro de emisión se midió con una longitud de onda de excitación en $330 nm$ en un intervalo de 360 a $600 nm$. Estos espectros se analizaron mediante deconvolución usando funciones gaussianas. Los resultados mostraron que el espectro de excitación exhibe cinco bandas centradas en $279, 301, 319, 340$ y $358 nm$, mientras que el espectro de emisión presenta cuatro bandas centradas en $395, 416, 438$ y $473 nm$, todas en la región visible. El tiempo de vida para una excitación en $330 nm$ y una emisión en $409 nm$ es de $9,5 \mu s$. El espectro catodoluminiscente mostró buena estabilidad bajo una corriente de $3 mA$ en el intervalo de 3 a $8 kV$, con una intensa emisión azul centrada en $400 nm$. Además, la revisión bibliográfica permitió asociar las bandas PL y CL con defectos puntuales presentes en la red

del AlN , vinculados con las impurezas del material (C , O , Si y Fe).

El método de deconvolución aplicada a las curvas de brillo TL del AlN : C , O , Si , Fe obtenidas después de la exposición a la luz UV mostró que estas se componen de seis picos TL centrados en 356, 411, 452, 522, 569 y 617 K , con energías de activación de 0.500, 0.588, 0.648, 1.028, 1.348 y 1.248 eV , respectivamente. La cinética de estas curvas fue de orden 2, excepto para la centrada en 522 K . El mismo método aplicado a las curvas de brillo TL obtenidas después de la irradiación con radiación alfa/gamma mostró que estas están compuestas por tres picos TL centrados en 461, 531 y 610 K , con energías de activación de 0.69, 0.45 y 1.06 eV , respectivamente. La cinética de los dos primeros picos fue de orden 2, mientras que para el último fue de un orden intermedio ($b = 1,14$). La respuesta TL en función del tiempo de exposición a la luz UV mostró un crecimiento logarítmico con tendencia a la saturación, mientras que la respuesta TL para la irradiación con radiación alfa/gamma mostró un comportamiento cuadrático decreciente en el intervalo de dosis estudiado.

Índice general

Agradecimientos	III
Abstract	V
Resumen	VII
Lista de figuras	XI
Lista de tablas	XIII
1. Introducción y antecedentes	1
1.1. Introducción	1
1.2. Antecedentes	2
1.3. Motivación	4
1.4. Objetivos	4
2. Fundamentos	5
2.1. Introducción a la luminiscencia	5
2.2. Producción de defectos por radiación	7
2.3. Termoluminiscencia	8
2.3.1. Cinética de primer orden	10
2.3.2. Cinética de segundo orden	12
2.3.3. Cinética de orden general	12
2.3.4. Determinación de los parámetros TL	14
2.3.5. Deconvolución con 'tgcd'	14
2.3.6. Vida media de las componentes TL	15

2.4. Síntesis de AlN	17
2.5. Caracterización de sólidos cristalinos	18
3. Método experimental	23
3.1. Síntesis	23
3.2. Caracterización estructural y elemental	24
3.3. Fotoluminiscencia	24
3.4. Catodoluminiscencia	25
3.5. Termoluminiscencia	25
4. Resultados	27
4.1. Caracterización estructural y elemental	28
4.2. Fotoluminiscencia	29
4.3. Catodoluminiscencia	32
4.4. Termoluminiscencia (Luz UV)	34
4.5. Termoluminiscencia (Alfa/Gamma)	36
5. Discusiones	41
6. Conclusión	45
A. Método Geométrico de Chen	47
B. Aproximaciones analíticas en el modelo GOK mediante la integral exponencial	49
C. Síntesis de películas delgadas de AlN	53
Referencias	55
D. Artículos Publicados	61

Índice de figuras

2.1. Diagramas de fluorescencia y fosforescencia	6
2.2. Defectos puntuales en sólidos	7
2.3. Modelo OTOR para estudiar la emisión TL	9
2.4. Cinéticas de primer y segundo orden	11
2.5. Curvas TL en función del orden de cinética	13
2.6. Espectrómetro de rayos X	19
2.7. Esquema de un microscopio SEM	20
2.8. Espectrofluorímetro	21
3.1. Reactor para sintetizar AlN	23
4.1. Patrón de difracción (XRD) para el producto obtenido	28
4.2. Microscopía SEM-EDS para el producto obtenido	28
4.3. Espectro FT-IR y Raman del producto obtenido	29
4.4. Segunda derivada y deconvolución del espectro de excitación del AlN	30
4.5. Segunda derivada y deconvolución del espectro de emisión del AlN	30
4.6. Tiempos de vida de AlN	32
4.7. Fotografía de la emisión catodoluminiscente	33
4.8. Espectro CL del AlN	33
4.9. Comparación entre los espectros PL y CL del AlN	33
4.10. Evolución y respuesta CL en función del voltaje	34
4.11. Curva TL y resultados de la deconvolución de la curva de brillo del AlN	34
4.12. Evolución de las curvas de brillo en función de la radiación UV	35
4.13. Desvanecimiento de la señal TL para la irradiación con luz UV	36

4.14. Curvas de brillo para irradiación alfa/gamma	37
4.15. Segunda derivada y deconvolución de las curvas de brillo para las irradiaciones con alfa/gamma	38
4.16. Evolución de las curvas de brillo en función de la radiación alfa/gamma.	39
4.17. Evolución de cada componente TL en función de la dosis de radiación alfa/gamma. (a) Primer pico, (b) segundo pico y (c) tercer pico.	39
4.18. Respuesta TL en función de la dosis de radiación alfa/gamma para cada compo- nente.	40
4.19. Comparación entre las curvas de brillo con radiación UV y alfa/gamma.	40
A.1. Método del semi-ancho del pico TL	47
A.2. Factor de simetría en función del orden de cinética	48
C.1. Pulverización catódica reactiva	53
C.2. Depósito por láser pulsado	54

Índice de cuadros

2.1. Procesos luminiscentes y modos de excitación	5
4.1. Resultados SEM-EDS para el producto obtenido	29
4.2. Defectos puntuales en AlN	32
4.3. Parámetros cinéticos con luz UV	35
4.4. Parámetros cinéticos con radiación alfa/gamma	38

Capítulo 1

Introducción y antecedentes

1.1. Introducción

La dosimetría termoluminiscente (TLD, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más estudiadas para controlar y determinar la dosis de radiación emitida por diferentes fuentes, como radiación UV, gamma, rayos X, partículas beta, entre otras [1, 2]. La necesidad de establecer un control sobre las radiaciones ionizantes surge de los efectos biológicos que pueden inducir en los organismos vivos a niveles elevados o descontrolados [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. A pesar de esto, las radiaciones ionizantes son de gran utilidad en diversas áreas de la industria, la ciencia y la tecnología. Por ello, es crucial establecer sistemas de dosimetría que permitan medir y controlar estas radiaciones. Desde 1965 hasta la fecha, las aplicaciones del fenómeno TL en la dosimetría de radiación ionizante han tenido un impacto positivo en estas y otras áreas [2, 10, 11].

La base central sobre la cual opera cualquier sistema de dosimetría TL es el material TL [12, 13, 14]. Estos materiales deben reunir una serie de propiedades físicas para ser considerados como posibles dosímetros de radiación ionizante [10]. Estas propiedades incluyen alta conductividad térmica, alta resistencia mecánica y estabilidad química. Además, deben presentar un espectro de emisión luminiscente centrado en el intervalo visible, preferiblemente entre 390 a 550 nm, para evitar confundir el fenómeno con la incandescencia [2, 15, 16].

En la actualidad, se emplean diversos materiales TL en la dosimetría personal y ambiental. Algunos ejemplos son: $LiF : Mg, Ti$, $LiF : Mg, Cu, P$, CaF_2 , $CaF_2 : Dy$ y $BeO : Mg, Si$ [14, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. Dado que cada material TL tiene propiedades diferentes, cada uno de ellos se aplica al monitoreo de determinados tipos de radiación en intervalos de dosis específicos. Esto genera la necesidad de introducir e investigar nuevos materiales que permitan a la dosimetría TL cubrir una mayor parte de los requerimientos que las aplicaciones pacíficas de las radiaciones ionizantes exigen [1, 12, 14, 23].

Para estudiar las propiedades dosimétricas de los materiales TL, existen protocolos bien establecidos. Dichos protocolos exigen analizar las curvas de brillo obtenidas después de la irradiación bajo diferentes tipos de radiación en intervalos de dosis específicos, obtener las curvas de la respuesta TL en función de la dosis de irradiación, estudiar el desvanecimiento de la señal TL en función del tiempo de almacenamiento y estudiar la repetibilidad del fenómeno [15, 21, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. Además, es necesario determinar el número de picos TL que conforman cada curva de brillo y, para cada uno de estos picos, sus respectivos parámetros cinéticos (energía de activación, orden de cinética y factor de frecuencia). En algunos casos, es posible investigar los mecanismos subyacentes que dan origen a los picos TL a través del

análisis morfológico, estructural y espectroscópico del material de estudio [30, 31, 32, 33, 34].

1.2. Antecedentes

La revisión bibliográfica de las propiedades ópticas y luminiscentes del AlN dopado con diferentes impurezas ha permitido la selección de este material para estudios de termoluminiscencia, con posibles aplicaciones en la dosimetría de radiación ionizante y luz UV [35, 36, 37].

De acuerdo con la literatura científica consultada, el AlN presenta propiedades notables para aplicaciones relacionadas con fenómenos de luminiscencia [38, 39]. Estas propiedades incluyen alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia eléctrica, buena resistencia mecánica, excelente estabilidad química, alta pureza de color, baja corriente de saturación, emisiones adecuadas en su espectro de emisión, estabilidad catodoluminiscente y una banda prohibida ancha de 6.2 eV de energía [38, 40]. Estas propiedades dependen en gran medida del método de síntesis y de las impurezas presentes. Por lo tanto, las aplicaciones en diversas áreas también dependen de estos factores. Por citar algunos ejemplos, las películas delgadas de $AlN : Eu^{3+}$, crecidas a través del método de pulverización catódica de magnetrón reactivo, muestran propiedades luminiscentes adecuadas para aplicaciones en celdas fotovoltaicas [40]. Las películas delgadas de AlN crecidas por ablación de láser pulsado (PLD) han mostrado propiedades prometedoras para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [41]. Los polvos de AlN sintetizados mediante el método de reacción química en fase de vapor muestran propiedades luminiscentes con emisiones centradas en el azul [38].

Adicionalmente, el estudio de los defectos en AlN es de fundamental importancia y tiene demanda en muchos campos de aplicación [37, 42, 43]. Por ejemplo, los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad han demostrado que las vacancias de nitrógeno o aluminio, y sus complejos con átomos metálicos en AlN son prometedores para ser usados como elementos básicos en la computación y la telecomunicación cuántica [42, 44].

Además, se sabe que en los cristales, los defectos puntuales y sus complejos sirven como centros de recombinación o sitios de trampa [45]. La formación de estos centros y sitios es de fundamental importancia en la dosimetría TL. Algunos grupos de investigación han demostrado que las propiedades TL del AlN dependen en gran medida del tipo de impurezas. Por citar algunos ejemplos:

1. Trinkler et al. (1998), estudiaron las propiedades TL del $AlN : Y_2O_3$ irradiado con radiación UV, gamma, beta o rayos X, encontrando que este material [46]:
 - Exhibe una curva de brillo ancha que se extiende hasta 500 °C, con un máximo que varía entre 200 °C y 300 °C dependiendo de la tasa de calentamiento. Esta emisión TL está relacionada con una emisión PL en 400 nm.
 - Muestra una excelente repetibilidad y una sensibilidad 50 veces mayor que la del TLD-100.
 - Despliega un comportamiento lineal de la respuesta TL en función de la dosis de irradiación en un intervalo de 5×10^{-3} a 5×10^2 Gy.
 - Presenta un alto desvanecimiento de la señal TL a temperatura ambiente (40 % en las primeras 270 h).
2. Yanagida et al. (2013), al estudiar las propiedades TL de AlN , encontraron que este compuesto [47]:

- Presenta una curva de brillo con dos picos centrados en 80 y 320 °C. Ambos picos exhiben un comportamiento lineal de dosis-respuesta en el intervalo de 5 a 100 mGy. Además, el primero presenta su máxima emisión en 340 nm, mientras que el segundo se desplaza hacia longitudes de onda más grandes.
 - Revela un espectro de centelleo con dos máximos característicos centrados en 340 y 600 nm al ser expuesto a rayos X.
3. Trinkler et al. (2007), investigaron las propiedades TL de muestras de *AlN* sometidas a la implantación de iones O^{2-} y encontraron que [48]:
- El material exhibe una curva de brillo con dos picos centrados en 80 y 220 °C.
 - Al analizar los espectros de excitación TL y PL junto con el espectro de emisión PL, notaron que el pico TL centrado en 80 °C responde con mayor eficiencia cuando el material se expone a una longitud de onda de 245 nm con una emisión en 400 nm, mientras que el segundo pico TL responde mejor cuando se expone a una longitud de onda centrada en 315 nm con una emisión en 480 nm.
 - La emisión TL del segundo pico exhibe un desvanecimiento menor que los reportados anteriormente.
 - Estudios similares utilizando dosimetría ópticamente estimulada (OSL) demuestran resultados similares pero con un mayor desvanecimiento de la señal luminiscente [36].
4. Onoda et al. (2018), investigaron las propiedades TL del *AlN : Eu* en concentraciones de 0.01, 0.1 y 1 % mediante el método de la deconvolución. Encontraron que [49]:
- Las curvas de brillo se componían de 7 picos TL.
 - La sensibilidad y el intervalo de linealidad de las curvas de brillo dependen del porcentaje de *Eu* en la red.
 - Las muestras dopadas con 0.1 % eran las más sensibles a la radiación.
5. Kojima et al. (2016), mostraron que la incorporación de *SrF₂* en la red de *AlN* [50]:
- Promueve la supresión de la captura de electrones por centros superficiales y aumenta la probabilidad de que los portadores de carga sean capturados por centros profundos. Esto disminuye la probabilidad de que los electrones sean liberados, aumentando la estabilidad de las trampas.
 - Sin embargo, debido a que el porcentaje de centros profundos es pequeño, la sensibilidad del material es relativamente baja (no hay señal TL por debajo de los 100 mGy).
6. Choudhary et al. (2014), estudiaron las propiedades dosimétricas de las películas de *AlN* crecidas mediante pulverización catódica (magnetron sputtering) después de la exposición a radiación gamma [51].
- Encontraron un desvanecimiento de la señal TL de solo un 2 % después de 1 mes de almacenamiento en condiciones de oscuridad, y un desvanecimiento de solo un 4 % en condiciones de luz natural.
 - Mostraron una respuesta lineal de la señal TL de 100 a 10 kGy.

Estas investigaciones muestran que el *AlN* es un material con propiedades adecuadas para aplicaciones en dosimetría de radiación ionizante mediante termoluminiscencia.

1.3. Motivación

La dosimetría de radiación ionizante es una disciplina crucial en diversas áreas, incluyendo la medicina, la industria nuclear y la investigación científica. La búsqueda de materiales dosimétricos con propiedades óptimas es un campo de investigación en constante evolución. Entre los materiales candidatos, el nitruro de aluminio (AlN) ha mostrado propiedades prometedoras tanto en estudios ópticos como termoluminiscentes, lo que lo convierte en un material de interés para aplicaciones dosimétricas avanzadas (ver sección 1.2). Aunque se ha investigado extensamente el AlN dopado con elementos como el Eu y el SrF_2 , no se ha explorado suficientemente el impacto de la impurificación del AlN con elementos como el Fe , O , C y Si , que representan las impurezas no intencionales más comunes en AlN [42]. Estos elementos pueden introducir nuevos centros de trampa y recombinación, alterando las propiedades ópticas y TL del material de maneras potencialmente beneficiosas para aplicaciones dosimétricas. Por estos motivos, se ha decidido plantear los objetivos expuestos en la siguiente sección con la intención de estudiar las propiedades ópticas y dosimétricas del AlN impurificado con Fe , O , C y Si .

1.4. Objetivos

1. Analizar las propiedades TL del AlN sintetizado mediante una ruta de reacción química de vapor asistida por cloruro de amonio (NH_4Cl) en un flujo de gas N_2 a 1000 °C, utilizando polvos de aluminio (Al) como material de partida.
 - Estudiar las propiedades TL del AlN después de la exposición a luz UV y a radiación alfa/gamma.
 - Obtener la respuesta TL en función de la dosis para ambos tipos de radiación.
 - Analizar las curvas de brillo mediante el método de la deconvolución basado en una cinética de orden general (GOK).
 - Estudiar el desvanecimiento de la señal TL en función del tiempo de almacenamiento.
2. Caracterizar los productos mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).
 - Determinar la estructura cristalina de los productos mediante difracción de rayos X.
 - Analizar la composición química de los productos mediante SEM-EDS.
 - Estudiar las vibraciones y los tipos de enlace presentes en la red de los productos mediante FT-IR.
3. Estudiar las propiedades luminiscentes del producto obtenido mediante catodoluminiscencia y fotoluminiscencia.
 - Obtener el espectro catodoluminiscente de los productos.
 - Analizar la respuesta catodoluminiscente en función del voltaje de aceleración.
 - Obtener los espectros de emisión y excitación para los productos obtenidos.
 - Analizar mediante deconvolución los espectros de emisión y excitación fotoluminiscente.
 - Asociar las bandas fotoluminiscentes con defectos puntuales reportados en la literatura.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1. Introducción a la luminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno mediante el cual ciertos materiales emiten luz después de haber absorbido energía. Este proceso excluye la radiación de cuerpo negro, que es la emisión de luz debido al calor. La luminiscencia comienza cuando los centros ópticamente activos en el material absorben energía y son promovidos a niveles de energía más altos, en un estado conocido como excitación. Los centros excitados pueden regresar a su estado base mediante la emisión de fotones, lo que puede ocurrir de manera espontánea o estimulada [30, 32, 52, 53].

Proceso	Modo de excitación
1. Fotoluminiscencia	Luz.
2. Cátodoluminiscencia	Electrones.
3. Radioluminiscencia	Rayos X, rayos γ , partículas α y β , protones, neutrones, piones, fragmentos de fisión, etc.
4. Electroluminiscencia	Aplicaciones de campos eléctricos.
5. Quimioluminiscencia	Reacciones químicas.
6. Triboluminiscencia	Fuerzas mecánicas y fricción.
7. Bioluminiscencia	Acción bioquímica, oxidación de sustancias bioquímicas como la luciferina.

Cuadro 2.1: Procesos de luminiscencia y modos de excitación

La luminiscencia se puede clasificar de dos maneras. La primera consiste en la clasificación según la fuente de excitación. Por ejemplo, la fotoluminiscencia (PL) se refiere a la emisión de luz después de la excitación con fotones, mientras que la catodoluminiscencia se refiere a la emisión de luz después de la excitación con rayos catódicos. La tabla 2.1 muestra algunos ejemplos de luminiscencias según el mecanismo de excitación.

La segunda clasificación depende del tiempo entre la absorción y la emisión de luz, conocido como el tiempo de vida del centro ópticamente activo (τ). Así, cuando la emisión de luz ocurre con $\tau < 10^{-8}$ s, el proceso se llama fluorescencia, y cuando ocurre con $\tau > 10^{-8}$ s, el proceso se conoce como fosforescencia. Sin embargo, estos tiempos son difíciles de medir experimentalmente. Por lo tanto, es mejor distinguir la fluorescencia de la fosforescencia observando que la primera no depende de la temperatura, mientras que en la segunda, la rapidez de emisión

aumenta al aumentar la temperatura [30, 32, 45].

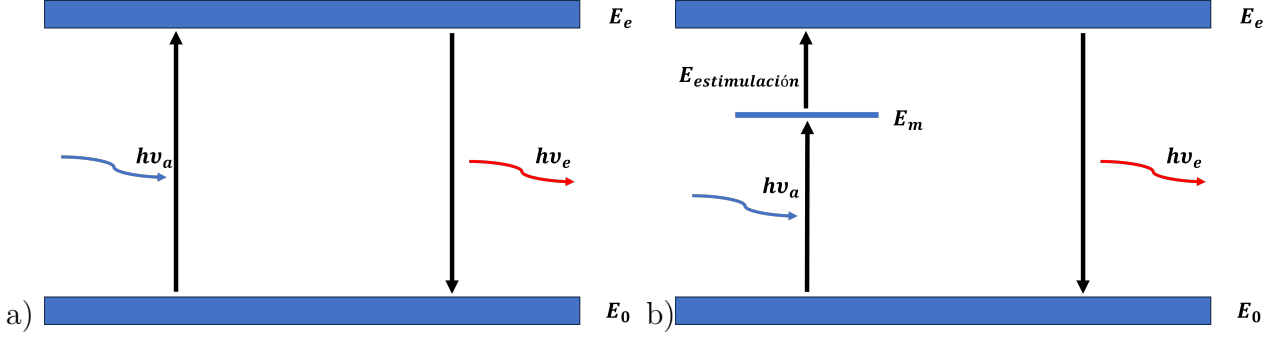


Figura 2.1: (a) Proceso de fluorescencia (a) Proceso de fosforescencia.

De estas definiciones, es claro que en la fluorescencia, la emisión depende únicamente de la probabilidad de transición entre los estados excitado (E_e) y base (E_0) del centro, y debe ser independiente de la temperatura (ver figura 2.1a). Sin embargo, en la fosforescencia (ver figura 2.1b), los electrones son excitados del estado base (E_0) a algún estado metaestable ($E_{\text{metaestable}}$) y no regresan de forma inmediata al estado base (E_0). Por lo tanto, en este caso, la emisión de luz depende de una estimulación adicional. Si esta estimulación se realiza a través de energía térmica, la probabilidad de emisión se puede modelar mediante la distribución de Maxwell-Boltzmann

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.1)$$

donde E es la profundidad de la trampa (en eV), k es la constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} eV/K$), T es la temperatura absoluta (en K), y s es el factor de frecuencia (en s^{-1}). Este último está relacionado con la frecuencia de vibración de un electrón atrapado dentro de un centro modelado como un pozo de potencial y está vinculado con su tiempo de vida

$$s = \frac{1}{\tau}. \quad (2.2)$$

El tiempo de vida de los centros ópticamente activos y la energía de la luz que emiten dependen principalmente de las impurezas atómicas y los defectos en el material [31]. Algunos ejemplos de defectos se muestran en la figura 2.2. Estos incluyen ausencias de átomos (vacancias), átomos en posiciones fuera de la red cristalina (átomos intersticiales), complejos de átomos intersticiales con vacancias (defectos de Frenkel), y desplazamientos de planos atómicos (dislocaciones), entre otros. Un gran número de propiedades ópticas y aplicaciones de los cristales dependen de este tipo de defectos [30]. En los sólidos cristalinos, los defectos pueden originarse durante el proceso de síntesis (de manera accidental o intencional) o ser inducidos por la interacción de la radiación con el material.

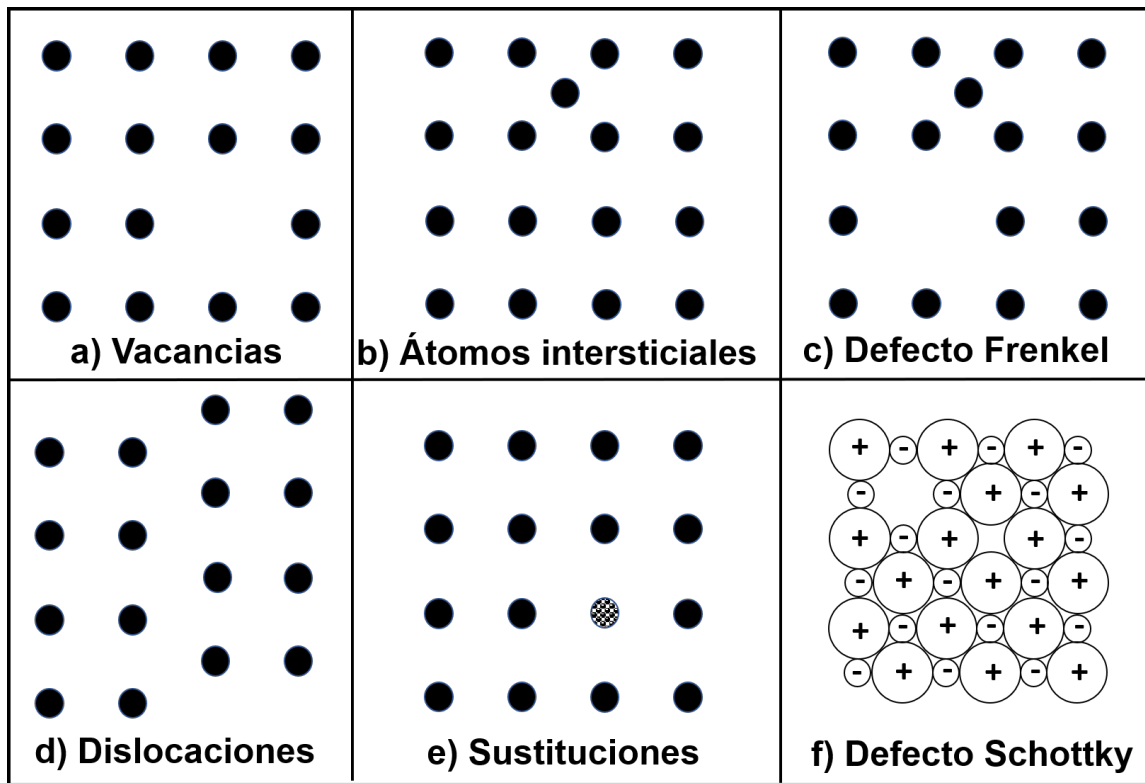


Figura 2.2: Algunos tipos de defectos en sólidos

2.2. Producción de defectos por radiación

La irradiación de ciertos sólidos con fotones, neutrones o partículas cargadas puede inducir defectos mediante el desplazamiento de átomos, moléculas o grupos de átomos de sus posiciones de equilibrio en la red cristalina. Estos defectos pueden manifestarse principalmente como átomos intersticiales y/o vacancias. [2, 52].

El número de defectos producidos por unidad de tiempo será proporcional al flujo de radiación a través del cristal (Φ), el cual es directamente proporcional a la tasa de dosis (D) en función del tiempo

$$\Phi = \frac{dD}{dt}. \quad (2.3)$$

Además, esta ecuación también implica que el número de defectos producidos después de la irradiación es proporcional a la dosis total de radiación [2, 54]. Estos defectos se suman a los defectos presentes en el cristal antes del proceso de irradiación. Ambos tipos de defectos pueden actuar como centros de recombinación o trampas. Las trampas se caracterizan por tener una alta probabilidad de atrapar electrones y se encuentran por encima del nivel de Fermi, mientras que los centros de recombinación presentan una alta probabilidad de capturar huecos y se encuentran por debajo del nivel de Fermi.

Además de producir defectos en el cristal, la radiación promueve la movilidad de los electrones de valencia, lo que a su vez induce que las trampas y los centros de recombinación se carguen.

La tasa de producción (dn/dt) de un solo tipo de trampas cargadas (n) se puede modelar matemáticamente a través de la siguiente ecuación [45]

$$\frac{dn}{dt} = \Phi f (N_0 + Rt - n) \quad (2.4)$$

donde f es la fracción de trampas vacías convertidas en trampas cargadas, N_0 es la cantidad de trampas presentes antes de la irradiación, R es la tasa de producción de trampas por la radiación, n es el número de trampas cargadas y t es el tiempo de irradiación. De esta ecuación, se deduce que la tasa de producción de defectos cargados depende de la tasa de dosis. Los términos N_0 y kt contribuyen a incrementar el número de trampas cargadas (n). Sin embargo, debido al término negativo en la ecuación, para períodos de tiempo largos, el sistema llegará a la saturación [2].

El tiempo de vida de las trampas cargadas que se generan durante el proceso de irradiación conduce a aplicaciones específicas. Así, si la emisión es inmediata (fluorescencia), el sistema sirve como un detector de radiación (centellador). En cambio, si la vida media de las trampas es grande, el sistema podría servir como dosímetro de radiación ionizante. En este último caso, para liberar a los portadores de carga de las trampas se pueden seguir distintas rutas, como la estimulación óptica en el proceso conocido como luminiscencia ópticamente estimulada (OSL, por sus siglas en inglés) [55, 56, 57], o mediante estimulación térmica en el proceso conocido como luminiscencia térmicamente estimulada, popularmente llamada termoluminiscencia (TL) [28].

2.3. Termoluminiscencia

La termoluminiscencia (TL) se refiere al proceso de emisión de luz que ciertos materiales, principalmente aislantes y semiconductores, exhiben al ser calentados después de su exposición a una fuente de excitación, como la radiación ionizante. Durante el proceso de calentamiento, la temperatura se incrementa de manera gradual típicamente hasta alcanzar valores inferiores a 500 °C.

La emisión de luz en la TL se puede estudiar partiendo del modelo de una trampa y un centro de recombinación (véase, por ejemplo, Furetta y Weng (1998) [2]), conocido popularmente como OTOR (por sus siglas en inglés). Este modelo postula la existencia de una trampa y un centro de recombinación, ubicados entre la banda de conducción y la banda de valencia del material (gap). La cantidad de sitios disponibles para la trampa y el centro de recombinación es N y M , respectivamente.

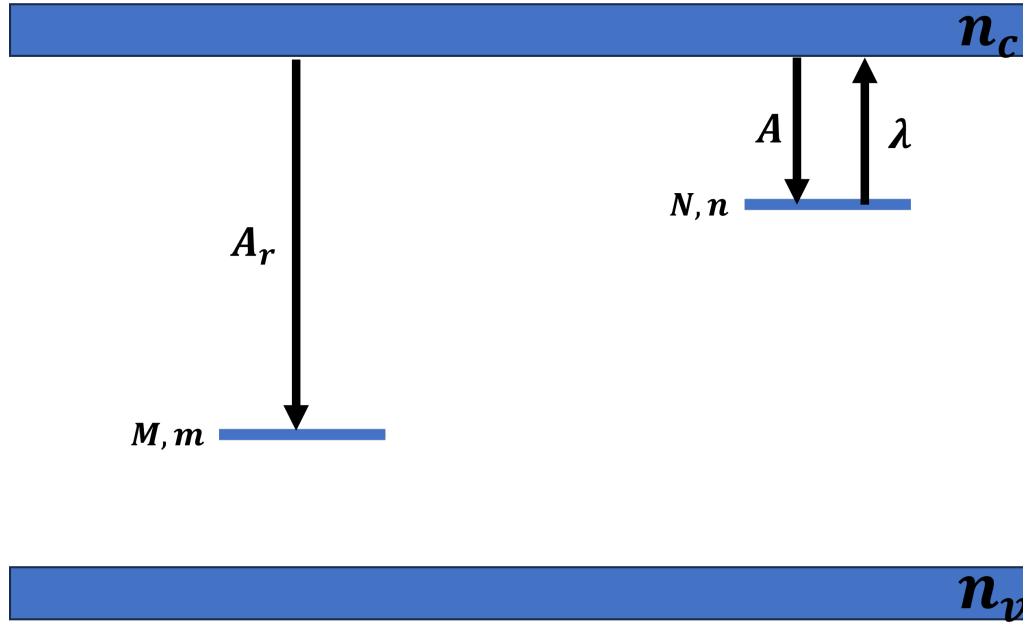


Figura 2.3: Modelo OTOR para estudiar la emisión TL

El modelo OTOR está representado gráficamente en la figura 2.3. En esta figura, n_v y n_c representan la cantidad de electrones en la banda de valencia y de conducción, respectivamente. Como se mencionó en la sección anterior, una vez que la fuente de excitación ha cesado, una cantidad de n electrones y m huecos quedan atrapados en los sitios de la trampa y del centro de recombinación, respectivamente.

Si las trampas son lo suficientemente estables, los electrones pueden permanecer atrapados por mucho tiempo. En la TL, se incrementa la temperatura del sistema de forma lineal para acelerar su desprendimiento. Una vez liberados, los electrones adquieren suficiente energía y pueden saltar a la banda de conducción. En su intento por regresar a la banda de valencia, algunos electrones se recombinan con huecos en el centro de recombinación, emitiendo luz. Esto significa que la intensidad total de la luz emitida (I) en el proceso de TL depende directamente de m y n_c

$$I = A_r m n_c, \quad (2.5)$$

donde A_r representa la probabilidad de recombinación. Además, del párrafo anterior y de la figura 2.3, se desprende que la emisión de luz es causada por una disminución de la cantidad de huecos en el centro de recombinación, es decir:

$$I = -\frac{dm}{dt}. \quad (2.6)$$

De estas últimas ecuaciones, se deduce que

$$-\frac{dm}{dt} = A_r m n_c. \quad (2.7)$$

Ahora se establecerá la dinámica que siguen los electrones durante el proceso de calentamiento. De la figura 2.3, se observa que el desprendimiento térmico de electrones de la trampa depende del producto de n y la probabilidad de escape (λ). La probabilidad de escape se modela de forma similar a la ecuación (2.1), pero en este caso E representa la energía entre el fondo de la banda de conducción y el fondo de la trampa. Además, existe la posibilidad de que los electrones sean reatrapados. Esto depende del producto entre n_c y el número de sitios disponibles en la

trampa $(N - n)$, lo que establece la siguiente ecuación

$$\frac{dn}{dt} = -sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + An_c(N - n), \quad (2.8)$$

donde A representa la probabilidad de reatrapamiento y s , el factor de frecuencia, tiene el mismo significado que en la ecuación (2.2).

Para encontrar la relación entre la intensidad de la luz emitida y las variables descritas en esta sección, se considera la neutralidad del cristal, lo que implica que la cantidad de cargas positivas y negativas debe ser igual en el material, con lo cual se establece la siguiente ecuación

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt}, \quad (2.9)$$

Además, dado que los materiales que exhiben propiedades TL son no conductores, los electrones están momentáneamente en la banda de conducción. Esto implica que

$$\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}. \quad (2.10)$$

Al aplicar esta condición a las ecuaciones 2.7 y 2.8, se deduce la siguiente relación

$$n_c = \frac{sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{A_r m + A(N - n)}. \quad (2.11)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (2.5), se obtiene que [58, 45]

$$I = \left[\frac{nm}{m + \sigma(N - n)} \right] s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2.12)$$

en esta ecuación se ha definido la razón entre la probabilidad de reatrapamiento a recombinación (σ) como sigue

$$\sigma = \frac{A}{A_r}. \quad (2.13)$$

En las siguientes secciones, se estudiará con mayor detalle la ecuación (2.12), considerando los casos en los que la probabilidad de recombinación domina (cinética de primer orden) y aquellos en los que la probabilidad de reatrapamiento y de recombinación son numéricamente iguales (cinética de segundo orden).

2.3.1. Cinética de primer orden

La idea de una cinética de primer orden fue introducida por primera vez en 1945 por Randall y Wilkins [59]. En este caso, se considera que en el proceso de termoluminiscencia (TL), la recombinación domina sobre el reatrapamiento, lo que establece la siguiente condición

$$A_r m \gg A(N - n). \quad (2.14)$$

Al aplicar esta condición a la ecuación (2.12), se reduce a

$$I = sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (2.15)$$

Esta ecuación establece de forma general cómo I depende de la temperatura (T) y del número de electrones (n); sin embargo, no se conoce la forma explícita de n . Para determinarla, se

aplica la condición (2.10) a la ecuación (2.9) y el resultado a la ecuación (2.6). Al hacer esto, la ecuación anterior se reduce a

$$-\frac{dn}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (2.16)$$

Nótese que, al considerar que la temperatura es constante, la integración es inmediata. Sin embargo, experimentalmente este camino es más complicado. Por esta razón, en la práctica de la TL, se introduce un incremento lineal de la temperatura, definido en la siguiente ecuación

$$q = \frac{dT}{dt} \quad (2.17)$$

Con esta definición, la ecuación (2.16) se transforma en una ecuación diferencial que relaciona a n con T . Esta ecuación se integra considerando que al inicio de la estimulación térmica, cuando la temperatura es T_i , la trampa contiene una cantidad n_0 de electrones. Bajo esta condición, la integración da

$$n = n_0 \exp\left(-\int_{T_i}^T \frac{s}{q} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right). \quad (2.18)$$

Finalmente, al sustituir este resultado en la ecuación (2.15), se obtiene la intensidad de la luz emitida en función de la temperatura para una cinética de primer orden

$$I = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\int_{T_i}^T \frac{s}{q} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right). \quad (2.19)$$

En la figura 2.4a, se muestra la evolución de una de las componentes de la curva de brillo reportada en el óxido de berilio ($BeO : Mg, Si$) en función de la dosis de radiación gamma. Dicha componente exhibe una cinética de primer orden [20]. Estas gráficas se obtuvieron mediante el método de la deconvolución, y los resultados están en buen acuerdo con la ecuación (2.19).

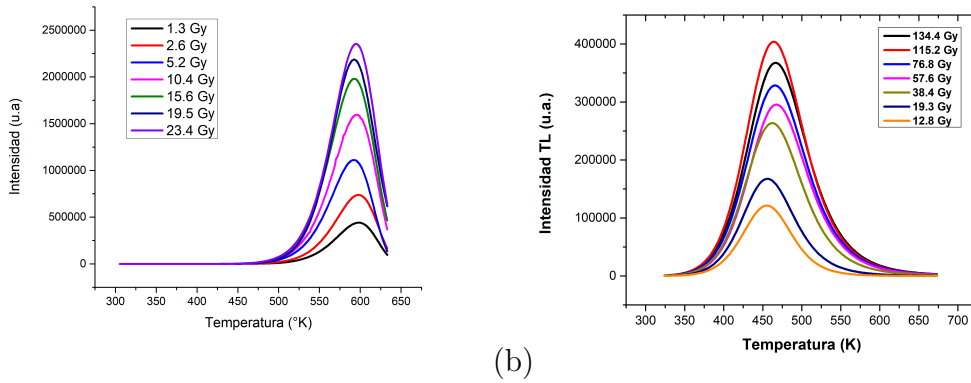


Figura 2.4: **(a)** Componente TL de primer orden observada en $BeO : Mg, Si$. **(b)** Componente TL de segundo orden observada en $AlN : C, O, Si, Fe$.

Por otra parte, en la figura 2.4a se observa que las curvas están caracterizadas por un máximo en intensidad (I_M). Para obtener la temperatura (T_M) a la que ocurre, se deriva la ecuación (2.19) logarítmicamente y, después de algunos cálculos, se llega a

$$\frac{qE}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right). \quad (2.20)$$

De esta ecuación se desprende que, para una cinética de primer orden, T_M no depende de la cantidad inicial de electrones (n_0). Esto concuerda con lo reportado por diversos grupos de investigación. Por ejemplo, en la figura 2.4a se observa que, para ese pico, T_M (588 K) no varía significativamente, lo que concuerda con el comportamiento de una cinética de primer orden [20, 60].

2.3.2. Cinética de segundo orden

En 1948, Garlick y Gibson consideraron el caso en el cual los electrones, una vez en la banda de conducción, tienen la misma probabilidad de ser reatrapados o recombinados [61]. Esto significa que $\sigma = 1$ (ver ecuación 2.13). Además, debido a la neutralidad del cristal, $m = n$. Con esto, la ecuación (2.12) se transforma en

$$I = s'n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (2.21)$$

en esta ecuación, se ha definido el factor pre-exponencial como:

$$s' = \frac{s}{N}. \quad (2.22)$$

Aplicando un incremento lineal de temperatura (q) e integrando de la misma manera que en la sección anterior, se obtiene

$$I = \frac{s'n_0^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left(1 + \frac{s'n_0}{q} \int_{T_i}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)^2}, \quad (2.23)$$

esta ecuación describe el comportamiento de una componente TL que exhibe una cinética de segundo orden. Un ejemplo de este comportamiento se observa en las componentes TL del AlN , como se muestra en la figura 2.4b.

En estas curvas, nuevamente se observa un máximo de intensidad. Para determinar la temperatura a la cual se alcanza este máximo, se sigue el mismo procedimiento que en la sección anterior, llegando a

$$\frac{qE}{2kT_M^2} \left[1 + \frac{s'n_0}{q} \int_{T_i}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right] = s'n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right), \quad (2.24)$$

De esta ecuación se sigue que, para este caso, T_M depende de n_0 . Este comportamiento está mostrado en la figura 2.4b para una de las componentes TL del AlN irradiado a diferentes dosis de radiación alfa [19]. Se puede apreciar que estas curvas se desplazan a temperaturas más elevadas al aumentar la dosis de radiación.

2.3.3. Cinética de orden general

Nótese que las ecuaciones que describen la intensidad TL en función de la temperatura para una cinética de primer orden (2.15) y de segundo orden (2.21) tienen la siguiente forma matemática

$$I = s''n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2.25)$$

En esta ecuación se ha definido s'' , el factor pre-exponencial, de la siguiente forma

$$s'' = \frac{s}{N^{b-1}}. \quad (2.26)$$

La ecuación (2.25) contiene como casos límites la cinética de primer ($b = 1$) y la de segundo orden ($b = 2$). Si tomamos el límite cuando $b \rightarrow 1$, la ecuación (2.25) se reduce a la ecuación (2.15) (cinética de primer orden). De manera similar, si tomamos el límite cuando $b \rightarrow 2$, la ecuación (2.25) se reduce a la ecuación (2.21) (cinética de segundo orden).

En la cinética de orden general se permite que b tome valores entre 1 y 2 [62]. A este parámetro se le conoce como orden de cinética, y como se infiere de los valores para $b = 1$ y $b = 2$, describe de manera cualitativa la cinética que siguen los electrones en el proceso TL.

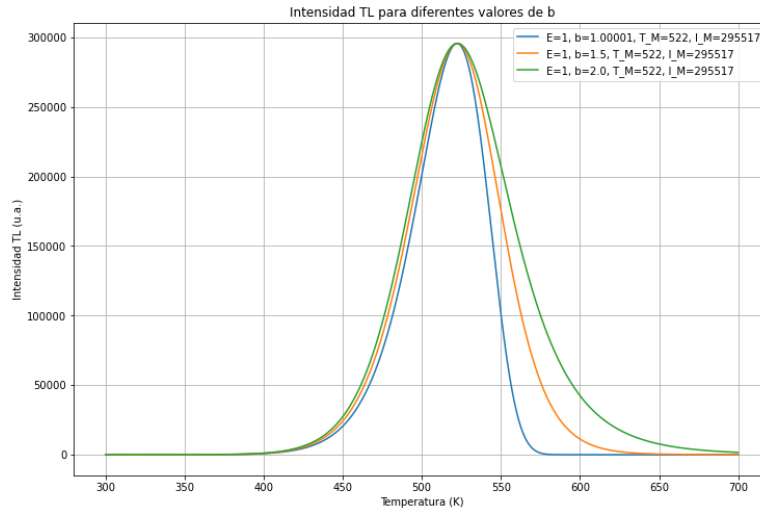


Figura 2.5: Curvas de brillo TL en función del orden de cinética.

Utilizando nuevamente un incremento lineal de temperatura e integrando como en las secciones previas, llegamos a

$$I(T) = s'' n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 + \frac{(b-1)s'' n_0^{b-1}}{q} \int_{T_i}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)^{\frac{b}{1-b}}. \quad (2.27)$$

Esta ecuación presenta como casos límite la cinética de primer orden ($b \rightarrow 1$) y la cinética de segundo orden ($b \rightarrow 2$), para las cuales existe una interpretación teórica bastante clara. Sin embargo, para valores intermedios de b ($1 < b < 2$), la interpretación teórica es más complicada y plantea varias interrogantes. La figura 2.5 muestra una comparación entre la cinética de primer orden, segundo orden y orden intermedio.

Al igual que en los casos anteriores, la ecuación (2.27) presenta un máximo en intensidad, el cual está dado por la siguiente expresión

$$1 + \frac{(b-1)}{q} s'' n_0^{b-1} \int_{T_i}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' = \left(\frac{bkT_M^2}{qE}\right) s'' n_0^{b-1} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right), \quad (2.28)$$

Esta expresión muestra como casos límite las cinéticas de primer y segundo orden. Se observa que el máximo de emisión nuevamente depende de la cantidad inicial de electrones en las trampas, y que esta dependencia aumenta conforme se incrementa el orden de cinética.

2.3.4. Determinación de los parámetros TL

Hasta este momento se han estudiado las características principales de las componentes TL. Se ha visto que su dinámica depende de tres parámetros (b , E y s), conocidos como parámetros TL, que caracterizan y describen el comportamiento del sistema en función de la dosis de radiación y de la tasa de dosis entregada. Por lo tanto, la determinación de estos parámetros es fundamental para estudiar propiedades importantes del sistema, como su estabilidad y la cinética que siguen los electrones y huecos en los procesos de irradiación y calentamiento.

A lo largo de la historia de esta rama de la física, se han desarrollado distintos métodos para determinar los parámetros TL. Uno de los primeros métodos fue desarrollado por Chen et al. en 1969 [62]. Este método, conocido como el método geométrico de Chen, se basa en la determinación de la energía de activación (E) y el orden de cinética (b) a partir de un conjunto de relaciones empíricas (ver apéndice A). Posteriormente, se determina el factor de frecuencia (s) aplicando la condición de mínimo (ecuación 2.28). Otros métodos importantes incluyen el método de varias tasas de calentamiento, el decaimiento isotérmico, $T_M - T_{stop}$ y la deconvolución. Estos métodos están descritos en la referencia [2].

En este trabajo se aplicará el método de la deconvolución basado en una cinética de orden general y expresiones semi-analíticas desarrolladas a partir del modelo OTOR para determinar los parámetros TL. Dicho método se implementa a través del paquete de código abierto `tgcd`, desarrollado por Peng et al., 2021 [63].

2.3.5. Deconvolución con 'tgcd'

El paquete `tgcd` es un paquete de código abierto en R desarrollado por Peng et al. (2016) y mejorado por Peng et al. (2023) [63, 64]. Este paquete está diseñado para analizar curvas de brillo TL mediante la estimación de parámetros cinéticos, la simulación de picos de brillo y el análisis de la forma de los picos. Utiliza ciertas expresiones aproximadas derivadas del modelo GOK y semi-analíticas derivadas del modelo OTOR, así como un algoritmo modificado de Levenberg-Marquardt para deconvolucionar las curvas TL.

En el párrafo precedente, se mencionó que el paquete `tgcd` trabaja con diferentes expresiones derivadas de los modelos GOK y OTOR. Sin embargo, debido a que la mayoría de los investigadores en el campo se centran en la determinación de los parámetros TL aplicando el modelo de cinética de orden general (GOK), en este trabajo se decidió emplear únicamente la deconvolución basada en dicho modelo (en el paquete `tgcd` se denomina `g1`). Las aproximaciones analíticas empleadas para este modelo se desarrollaron en primer lugar por Kitis et al. (1998) [65]. En esta sección se describen únicamente los puntos más importantes de la derivación realizada por Kitis et al. (1998). Los lectores que estén interesados en los detalles deberán consultar el apéndice B.

Note que las expresiones que describen las curvas de intensidad TL en función de la temperatura están caracterizadas por la siguiente integral

$$J = \int dT' e^{-\frac{E}{kT'}}. \quad (2.29)$$

La cual se puede resolver mediante integración por partes, dando como resultado

$$J = T e^{-\frac{E}{kT}} \sum_{n=1}^{\infty} n! (-1)^{n+1} \left(\frac{kT}{E} \right)^n. \quad (2.30)$$

En el fenómeno de termoluminiscencia, las temperaturas son inferiores a los 1000 K y las energías de activación de las trampas rondan entre 0.8 y 2 eV, lo cual justifica una aproximación de segundo orden

$$J = \left(\frac{kT^2}{E} \right) e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 - \frac{2kT}{E} \right]. \quad (2.31)$$

Utilizando este resultado, junto con la condición de máximo (ecuación 2.28), para aproximar la ecuación (2.27), se obtiene la siguiente ecuación transformada:

$$I = I_M b^{\frac{b}{b-1}} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_M}{T_M} \right) \left[z_M + (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_M^2} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_M}{T_M} \right) \right]^{\frac{b}{1-b}}. \quad (2.32)$$

donde, se ha definido,

$$z_M = 1 + \Delta_M(b-1), \quad (2.33)$$

$$\Delta = \frac{2kT}{E} \quad (2.34)$$

$$\Delta_M = \frac{2kT_M}{E} \quad (2.35)$$

A diferencia de la ecuación (2.28), esta ecuación es independiente del número inicial de electrones (n_0) y del factor de frecuencia (s). Así, el problema se reduce al ajuste de dos parámetros (E y b), tras lo cual se aplica la siguiente ecuación para determinar el factor de frecuencia

$$s'' = \frac{1}{z_M} \frac{qE}{kT_M^2} n_0^{1-b} \exp \left(\frac{E}{kT_M} \right). \quad (2.36)$$

Esta ecuación difiere de la reportada por Kitis et al. (1998) en el factor n_0 , este pequeño error podría explicar la inconsistencia en los valores reportados para el factor de frecuencia para una misma componente TL del mismo material pero medida a dosis diferentes. Para apoyar al usuario en la determinación del número y la posición de los máximos en la curva de brillo, el paquete tgcd ofrece el cálculo de la segunda derivada de la curva TL mediante el algoritmo de Savitzky–Golay [63].

Para medir la bondad del ajuste, el paquete tgcd utiliza la figura de mérito (FOM por sus siglas en inglés), que se define como [63]

$$FOM = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{A} \times 100 \quad (2.37)$$

donde y_i y $\hat{y}_i$ representan la señal experimental y ajustada, respectivamente.

No extenderemos la discusión más allá, ya que esto es suficiente para los fines de este trabajo. Los lectores que estén interesados en conocer o aplicar algún otro modelo pueden consultar directamente el trabajo de Peng et al. (2021) [63].

Se mencionó en la sección anterior que la determinación y estudio de los parámetros TL es fundamental para investigar la estabilidad de las curvas TL. Por este motivo, en la siguiente sección se describe un parámetro teórico que está relacionado con el desvanecimiento de la señal TL y que se conoce como vida media.

2.3.6. Vida media de las componetes TL

La vida media se puede definir de dos maneras diferentes [2, 66]. La primera se define como el tiempo ($\tau_{1/2}$) requerido para que la intensidad TL decaiga a la mitad. Este tiempo de vida no

es fácil de determinar desde el punto de vista teórico, por lo que se recurre a experimentos en los cuales la muestra, después de ser irradiada a una dosis determinada, se almacena durante cierto tiempo (en condiciones de temperatura e iluminación constantes). Tras esto, se mide la señal TL. Este proceso se repite bajo las mismas condiciones pero variando el tiempo de almacenamiento. Luego, los datos de intensidad en función del tiempo de almacenamiento se grafican y, generalmente, se obtiene una curva de decaimiento de la cual se puede determinar $\tau_{1/2}$.

La segunda se define como el tiempo requerido para que el número de electrones en las trampas decaiga a la mitad ($t_{1/2}$). Este tiempo de vida se puede calcular teóricamente reescribiendo la ecuación (2.21) de la siguiente forma

$$\frac{dn}{n^b} = -s'' \exp\left(-\frac{E}{kT_s}\right) dt \quad (2.38)$$

donde T_s representa la temperatura de almacenamiento (en este caso constante). Esta expresión se puede integrar, suponiendo que al inicio del almacenamiento ($t = 0$) hay una cantidad n_0 de electrones en la trampa. Después de integrar y resolver para $t_{1/2}$, se obtiene

$$t_{1/2} = \left(\frac{1}{2^{1-b}} - 1\right) \frac{n_0^{1-b} \exp\left(\frac{E}{kT_s}\right)}{s''(b-1)} \quad (2.39)$$

Las trampas TL que se requieren para las principales aplicaciones del fenómeno deben estar caracterizadas por largos tiempos de vida, y por lo tanto, se requiere de mucho tiempo para determinar $t_{1/2}$ (o $\tau_{1/2}$) por experimentación directa. Una forma de evitarlo podría ser integrar nuevamente la ecuación (2.38) pero introduciendo una tasa de calentamiento, de la siguiente forma

$$\int_{n_0}^{n_0/2} \frac{dn}{n^b} = -\frac{s''}{q} \int_{T_0}^{T_{1/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'$$

donde $T_{1/2}$ representa la temperatura a la que n_0 decae a $n_0/2$. Realizando la integración y utilizando los resultados del apéndice B, se obtiene

$$\left(\frac{1}{2^{1-b}} - 1\right) = \frac{(b-1)n_0^{b-1}s''}{q} \left(\frac{kT_{1/2}^2}{E}\right) \left[1 - \frac{2kT_{1/2}}{E}\right] \exp\left(-\frac{E}{kT_{1/2}}\right) \quad (2.40)$$

sustituyendo la ecuación (2.40) en la ecuación (2.39) y simplificando términos, llegamos a

$$t_{1/2} = \left(\frac{kT_{1/2}^2}{qE}\right) \left[1 - \frac{2kT_{1/2}}{E}\right] \exp\left(-\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_{1/2}} - \frac{1}{T_s}\right)\right) \quad (2.41)$$

En esta ecuación, todos los parámetros, a excepción de $T_{1/2}$, se pueden determinar directamente del experimento.

Para determinar $t_{1/2}$, Furetta y Kitis (2004) utilizaron una ruta diferente [67]. Para mostrar el desarrollo realizado por estos autores, se sustituye la ecuación (2.36) en la ecuación (2.39), llegando a:

$$t_{1/2} = \left(1 - \frac{1}{2^{1-b}}\right) \left(\frac{kT_m^2}{qE}\right) \frac{\exp\left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_m}\right)\right]}{(1-b)} \left(1 + \frac{2kT_m(b-1)}{E}\right) \quad (2.42)$$

Esta última ecuación permite determinar $t_{1/2}$ a partir de datos que se pueden medir directamente del experimento [66]. Además, empleando la ecuación (2.41), se puede determinar la temperatura $T_{1/2}$.

En este trabajo se investigaron las propiedades TL del nitrato de aluminio (AlN) dopado accidentalmente con O , C , Si y Fe . Debido a que las propiedades de los materiales dependen del método con el que se sintetizan, antes de describir el método experimental empleado en este trabajo, describiremos brevemente algunos métodos empleados para sintetizar AlN .

2.4. Síntesis de AlN

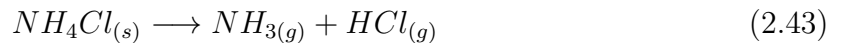
El AlN es un material con potenciales aplicaciones en diferentes áreas. Por ejemplo, en la iluminación de estado sólido, particularmente como un posible sustituto de lámparas fluorescentes de $Y_2O_3^{3+}$ [68]. Además, debido a su alta pureza de color, baja corriente de saturación y estabilidad catodoluminiscente, el AlN es prometedor en el desarrollo de pantallas de emisión de campo a todo color (FEDs por sus siglas en inglés) [39]. Este material también tiene aplicaciones en la producción de energía eléctrica mediante celdas fotovoltaicas integradas en edificios [40]. Es así como el AlN demuestra ser un material versátil y prometedor en diversas tecnologías avanzadas (véase el inicio de la sección 1.2).

Asimismo, el AlN es un material ampliamente investigado para posibles aplicaciones en la dosimetría de radiación ionizante. Particularmente, se tiene interés en sus posibles aplicaciones como dosímetro TL de luz UV. Esto se debe a que algunas investigaciones han demostrado que el desvanecimiento de la señal TL en función del tiempo de almacenamiento es menor que el desvanecimiento de la señal OSL (véase el final de la sección 1.2) [36, 48].

Debido a las potenciales aplicaciones del AlN , se han desarrollado diversos métodos para su síntesis. Algunos de los métodos empleados son: crecimiento por catálisis asistida, nitruración directa, arco eléctrico, reducción carbotérmica, depósito con láser pulsado (ablación láser), pulverización catódica reactiva (magnetron sputtering), entre muchos otros [39, 40, 41, 69].

En este trabajo, el material se sintetizó en forma de polvos mediante una ruta de reacción química de vapor asistida por cloruro de amonio (NH_4Cl) en un flujo de gas N_2 a $1000^\circ C$, utilizando polvos de aluminio como material de partida. A continuación se da una descripción de los procesos involucrados en la síntesis [38]:

1. El cloruro de amonio se descompone en amoníaco y ácido clorhídrico a una temperatura de $337,8^\circ C$



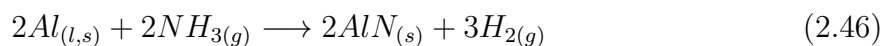
2. Los polvos de aluminio sufren un proceso de fusión a $660^\circ C$



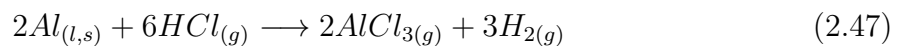
3. El AlN puede formarse por diferentes rutas, la primera ocurre por la reacción entre el $Al_{(l,s)}$ y el $N_{2(g)}$ proveniente del flujo



4. La segunda puede ocurrir por la reacción entre el $Al_{(l,s)}$ y el $NH_{3(g)}$



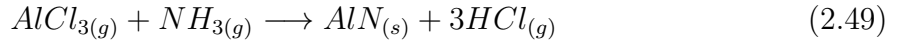
5. El ácido clorhídrico formado en la reacción (2.43), puede reaccionar con $Al_{(l,s)}$ y producir $AlCl_{3(g)}$ e hidrógeno gaseoso ($H_{2(g)}$)



6. Los productos de la última reacción pueden reaccionar con $N_{2(g)}$ para dar origen a $AlN_{(s)}$ y $HCl_{(g)}$

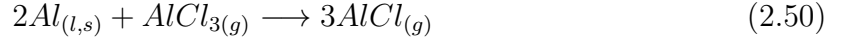


7. El $AlCl_{3(g)}$ puede reaccionar con amoníaco dando origen a ácido clorhídrico y $AlN_{(s)}$

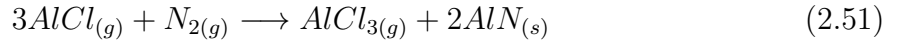


el ácido clorhídrico producido en las reacciones (2.48) y (2.49) puede repetirse en el proceso.

8. El aluminio ($Al_{(l,s)}$) puede reaccionar con $AlCl_{3(g)}$ producido en la reacción (2.47) dando origen a $AlCl_{(g)}$



9. El producto de esta última reacción puede reaccionar con $N_{2(g)}$ para dar origen a AlN_s y $AlCl_{(s)}$



el $AlCl_{3(g)}$ puede seguir reintegrándose y formándose en las últimas reacciones incrementando el rendimiento en la producción de AlN [38].

La descripción que se acaba de dar está completamente basada en el trabajo de Zheng et al. (2018). Los lectores que requieran mayores detalles de este método pueden consultar directamente la referencia [38]. En el apéndice D, se describen algunos métodos de crecimiento de películas delgadas, dado que el AlN en forma de películas delgadas presenta propiedades TL adecuadas para la dosimetría de radiación gamma. Estas propiedades incluyen una alta estabilidad de los centros luminiscentes y una curva dosis-respuesta TL lineal en un largo intervalo de dosis [51].

En la siguiente sección se describen algunas de las principales técnicas y métodos empleados en la caracterización de los materiales cristalinos y en particular del material estudiado en este trabajo.

2.5. Caracterización de sólidos cristalinos

Los métodos experimentales como la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido (SEM) son herramientas cruciales para la caracterización morfológica y estructural de sólidos. Entender los fundamentos teóricos de estos métodos es importante para interpretar sus resultados.

En este trabajo, se estudian las propiedades ópticas y termoluminiscentes (TL) de un sólido cristalino, el nitruro de aluminio (AlN). Por lo tanto, es importante revisar algunos conceptos de la física del estado sólido. Esta rama de la física se enfoca en el estudio de los sólidos cristalinos, los cuales se forman por la repetición infinita de grupos idénticos de átomos que cumplen determinadas condiciones de simetría. En general, podemos decir que las condiciones de simetría deben garantizar que cualquier punto de la red sea cristalográficamente equivalente a cualquier otro. En la naturaleza, solo existen 14 de tales redes, y cada una de ellas está caracterizada por sus propias condiciones de simetría. Dichas redes son conocidas como las redes de Bravais [31].

Las distancias entre puntos para cada red están definidas por la naturaleza eléctrica de los átomos o grupos de átomos que contienen. En general, estas distancias son del orden de 10^{-8} cm (o aproximadamente 1 Angstrom). Los puntos en la red se agrupan en planos cristalinos. Cada conjunto de planos paralelos está definido por un conjunto de índices (hkl), conocidos como los índices de Miller. Para determinar la estructura cristalina de los sólidos, se hace uso de

la difracción de rayos X por estos planos (XRD) a través de la condición de interferencia constructiva, conocida como la ley de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.52)$$

donde d es la distancia entre planos paralelos, θ es el ángulo entre el haz incidente y uno de los planos, n es un entero y λ es la longitud de onda de los rayos X.

La figura 2.6 muestra el diagrama experimental de un equipo de difracción de rayos X. Un haz monocromático de rayos X proveniente de una fuente T incide sobre un blanco C colocado en O . El ángulo entre la muestra y el haz (θ) varía al rotar la muestra. El detector D registra el haz difractado en función de θ . Si para un determinado valor de θ existe interferencia constructiva, la condición (2.54) se cumple y se mostrará un pico de difracción en el difractograma.

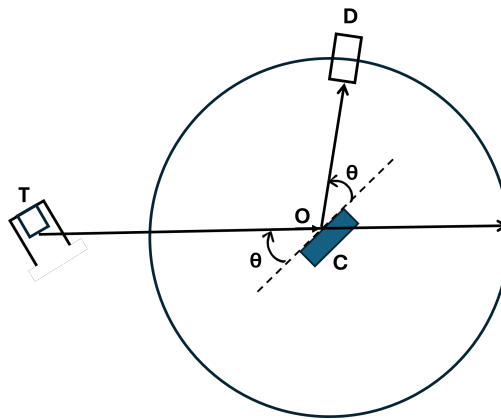


Figura 2.6: Diagrama experimental de equipo de rayos X [70]).

Por otro lado, para investigar la naturaleza eléctrica de los átomos o grupos de átomos que conforman la red, es necesario determinar la composición química del sólido. Esto se puede llevar a cabo mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS). En esta técnica, un haz de electrones se escanea sobre la superficie de una muestra, generando tres señales principales: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. Estas señales se recogen y se utilizan para crear una imagen de la superficie de la muestra, proporcionando información sobre su topografía y composición elemental. La figura 2.7 ayuda a entender de forma general el funcionamiento de un equipo SEM-EDS:

- Una pistola electrónica produce un haz de electrones mediante la emisión termoiónica o la emisión de campo. Los electrones son acelerados a través de un potencial de varios kilovoltios generado por una fuente de alimentación de alto voltaje.
- El haz de electrones se condensa y enfoca mediante una serie de lentes magnéticas y bobinas de barrido. El haz se mueve en un patrón de barrido sobre la superficie de la muestra.
- Cuando el haz de electrones incide en la muestra, los electrones interactúan con los átomos de la superficie, generando electrones secundarios, retrodispersados y rayos X característicos.
- Los electrones secundarios y retrodispersados son detectados por el detector de electrones, y las señales generadas se utilizan para formar una imagen en tiempo real de la superficie de la muestra. Los rayos X característicos se registran mediante el detector de rayos X, lo que ayuda a determinar la composición elemental de la muestra.

La microscopía SEM-EDS es útil para determinar la composición elemental de los sólidos cristalinos. Sin embargo, en la práctica, se debe tener cuidado debido a ciertas limitaciones. Por ejemplo, los elementos con número atómico inferior a 4 (Be) no se pueden detectar, y los elementos con número atómico inferior a 10 solo se pueden detectar de forma cuantitativa si están presentes en cantidades superiores al 0.1 % en peso, debido a la baja producción de rayos X característicos por parte de estos elementos.

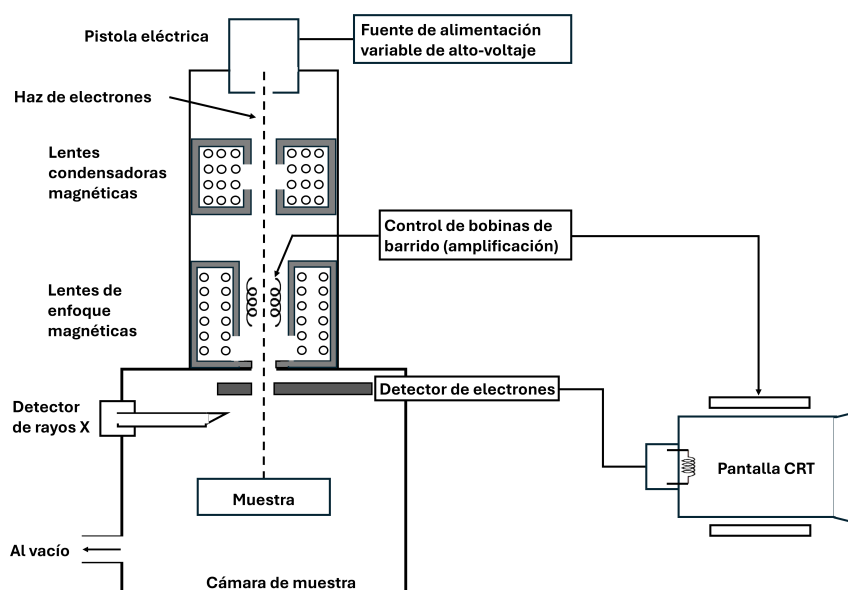


Figura 2.7: Esquema de SEM [71]).

Otro conjunto de métodos experimentales útiles en la caracterización de sólidos cristalinos es la llamada espectroscopía óptica. En estos métodos, se hace incidir un haz de luz en la región visible (entre 200 a 3000 nm) sobre una muestra, después de lo cual se analiza la frecuencia e intensidad de los haces de luz reflejados, dispersados o absorbidos en función de la intensidad de luz y frecuencia del haz incidente que atraviesa la muestra [30, 31, 32]. Los instrumentos empleados en la espectroscopía óptica se conocen como espectrofotómetros. Los espectrofotómetros trabajan en diferentes modos para medir la densidad óptica, la absorbancia o la transmitancia. Estas cantidades están relacionadas con la concentración de centros absorbedores en el cristal (impurezas). Estos métodos permiten la identificación de impurezas con una resolución de hasta 0.01 % [32].

En la sección 2.1, se definió la luminiscencia como el proceso mediante el cual ciertos materiales emiten luz después de haber absorbido energía (excluyendo la radiación de cuerpo negro). Cuando la energía absorbida proviene de fotones en la región visible, la luminiscencia se denomina fotoluminiscencia.

Los espectros fotoluminiscentes son registrados utilizando equipos conocidos como espectrofluorímetros (ver figura 2.8).

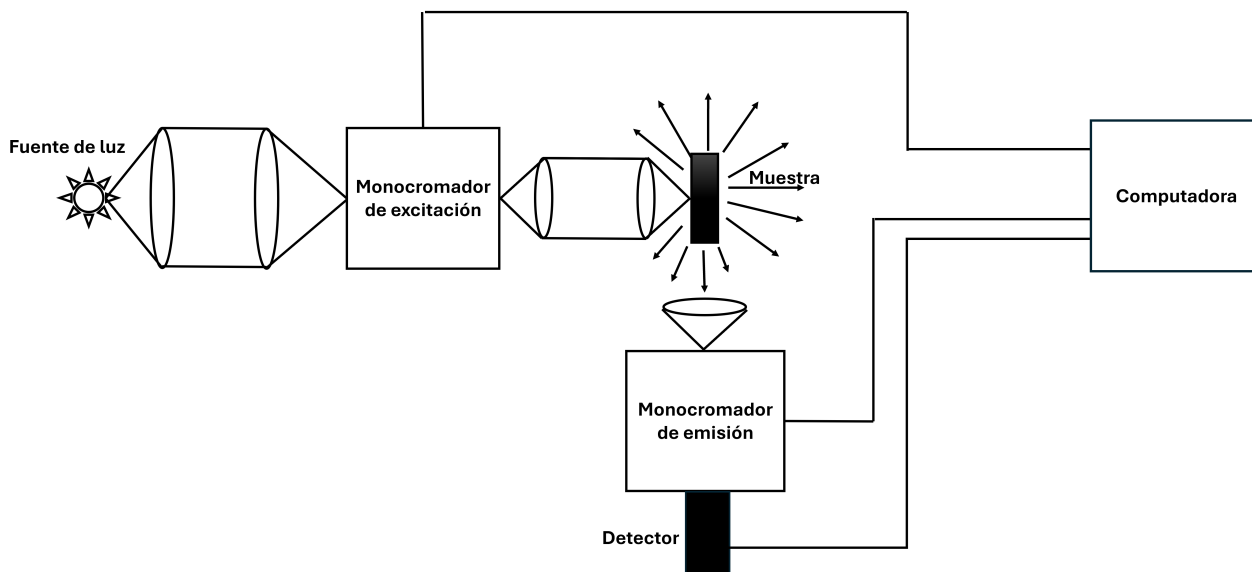


Figura 2.8: Espectrofluorímetro [32].

En estos equipos, una fuente de luz visible pasa a través de un monocromador (monocromador de excitación). Después de esto, un haz monocromático de luz incide sobre la muestra, provocando excitaciones y luego emisiones en esta. La luz emitida es colectada por una lente de enfoque y analizada por un segundo monocromador (el monocromador de emisión), seguido de un detector (tubo fotomultiplicador) conectado a una computadora [32]. En estos equipos, se pueden registrar dos tipos de espectros:

1. Para el espectro de emisión: se fija la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) y la intensidad de la luz emitida se registra en un intervalo de longitud de onda (λ_{em}) mediante el monocromador de emisión.
2. Para el espectro de excitación: se fija el monocromador de emisión a una longitud de onda específica (λ_{em}) mientras se escanea la longitud de onda de excitación en algún intervalo espectral mediante el monocromador de excitación.

La emisión depende principalmente de las características de las impurezas atómicas o moleculares que actúan como centros activadores [31]. Por lo tanto, de los espectros de emisión y excitación se puede obtener información sobre los diferentes niveles de energía en los sólidos cristalinos, ayudando así a determinar la distribución de impurezas en estos, o bien al diseño de dispositivos emisores de luz con características específicas [42, 43].

Otro tipo de luminiscencia relevante en diversos estudios es la catodoluminiscencia (CL), en la cual se excita la muestra con rayos catódicos y se registra en tiempo real la intensidad de luz emitida. De igual forma que en la fotoluminiscencia, se puede obtener información importante sobre las impurezas atómicas o moleculares en los sólidos [30, 40].

Para obtener información sobre el modo en que las diferentes especies atómicas se enlazan en los sólidos, se pueden aplicar dos métodos complementarios: la espectroscopía Raman y la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). El primero se basa en el fenómeno de dispersión inelástica que experimenta la luz cuando interactúa con una sustancia. Así, cuando un haz de luz de frecuencia ω_0 interactúa con una muestra y se monitorea la luz dispersada,

el espectro de dispersión consistirá en una línea predominante a la misma ω_0 y dos líneas a las frecuencias $\omega_0 \pm \Omega_i$. Las frecuencias Ω_i son las frecuencias características de las sustancias, y en el caso de los sólidos corresponden a sus frecuencias de fonones. El segundo método está basado en la absorción selectiva de ciertas frecuencias IR por el material. Estas frecuencias de absorción se presentan como mínimos en los espectros de transmitancia IR. Así, cada mínimo en el espectro se puede relacionar con modos vibracionales de la red [32].

Existen otros métodos experimentales para estudiar la composición, estructura y morfología de los sólidos; sin embargo, para los fines de este trabajo, bastan los descritos en esta sección.

Capítulo 3

Método experimental

En este capítulo se describen brevemente los protocolos experimentales que se llevaron a cabo en este trabajo. Estos protocolos incluyen:

1. Síntesis de AlN dopado con O , C , Si y Fe mediante el método de reacción en fase de vapor asistido por NH_4Cl .
2. Caracterización mediante XRD, EDS-SEM, FT-IR, PL y CL.
3. Respuesta TL y determinación de parámetros TL .
4. Desvanecimiento de la señal TL .

3.1. Síntesis

La figura 3.1 muestra el prototipo experimental empleado en la síntesis de AlN . La reacción entre el $Al(s)$ (99.9%) y el $NH_4Cl(s)$ (99.5%) se llevó a cabo durante 3 horas en el centro de un horno tubular (Thermolyne F21135) bajo un flujo de $N_2(g)$ (10 LPM) a 1000 °C. Se siguieron los siguientes pasos:

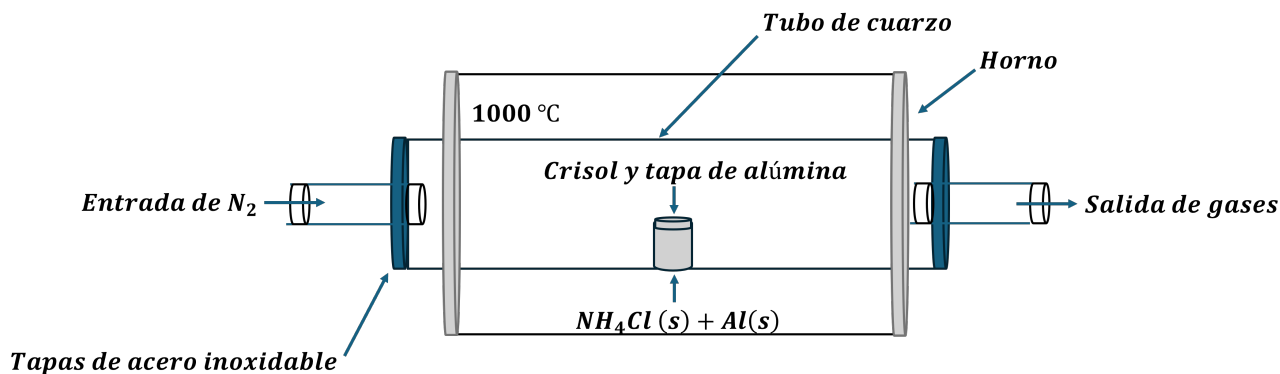


Figura 3.1: Prototipo experimental para sintetizar AlN [38].

1. Antes de la reacción, se pesaron 2 g de $NH_4Cl(s)$ y 3 g de $Al(s)$, y se colocaron juntos en un crisol de alúmina, el cual se tapó con una tapa del mismo material.

2. El crisol tapado se colocó en el centro de un tubo de cuarzo previamente insertado en el horno tubular. El horno se calentó a una temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y los polvos se secaron durante 2 horas bajo un flujo constante de $N_2(g)$.
3. Después del secado, el horno se calentó a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ induciendo una serie de reacciones químicas, como se describe en la sección 2.4 y en el trabajo de Zheng et al. (2018) [38]. Durante esta etapa, el flujo de N_2 se mantuvo constante.
4. Después de 3 horas, el sistema se dejó enfriar en condiciones naturales, y al final se raspó el producto de los crisoles.
5. Se moldearon pastillas de 0.0400 g de peso para realizar la caracterización y confirmar la formación de AlN .

3.2. Caracterización estructural y elemental

La identificación de la estructura cristalina del producto obtenido se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (XRD) a través de la técnica de Bragg-Brentano. Las mediciones se realizaron en un difractómetro Bruker D-8 Advanced equipado con un monocromador de grafito para el haz difractado y con una fuente de radiación $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418\text{ nm}$) proveniente de Cu , operando a 40 kV y 35 mA . El equipo contiene un filtro de níquel para eliminar la radiación proveniente de la $K_{\alpha 2}$ del Cu .

La morfología del producto se investigó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JOEL JSM-6390LV, operando a un voltaje de aceleración de 20 kV . La composición química se determinó mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS), utilizando un detector Pentafet Oxford $Si-Li$ instalado en el SEM.

Los polvos de AlN se caracterizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), utilizando un sistema Perkin-Elmer GX-2000 con una unidad de reflectancia total atenuada (Smith diamond DuranSample II). Los espectros se registraron con 64 escaneos entre 2000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.3. Fotoluminiscencia

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron en un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3-22, equipado con una lámpara de Xe de 150 W libre de ozono y una lámpara pulsada de Xe . El espectro de excitación se midió con una longitud de onda de emisión en 409 nm en un intervalo de 250 a 380 nm , y el espectro de emisión se midió con una longitud de onda de excitación en 330 nm en un intervalo de 360 a 600 nm . Se realizó la medición del tiempo de vida para una excitación en 330 nm y emisión en 409 nm . Los espectros se analizaron mediante deconvolución usando funciones gaussianas y se respaldaron con cálculos de la segunda derivada del espectro y referencias teóricas.

3.4. Catodoluminiscencia

Las mediciones de catodoluminiscencia (CL) se realizaron mediante un luminoscopio modelo ELM-2 MCA de RELION Co., equipado con una cámara de vacío en la que se posicionan las muestras con una presión aproximada de 10^{-3} Torr. La corriente del haz de electrones fue de 3 mA, con voltajes de aceleración desde 3 kV hasta 9 kV en incrementos de 1 kV. El haz de electrones se desvió en un ángulo de 90° para bombardear la muestra de manera perpendicular a la superficie. La radiación emitida por la muestra se colectó mediante un haz de fibras ópticas y se introdujo en el espectrofluorómetro Fluoro-Max-P de Jobin Yvon Horiba, donde se elaboró el espectro.

3.5. Termoluminiscencia

En este trabajo se estudiaron las propiedades de termoluminiscencia (TL) del nitruro de aluminio (AlN) después de exponerlo a diferentes dosis de radiación UV y radiación alfa/gamma. Las irradiaciones a diferentes tiempos de exposición a la radiación UV se realizaron utilizando todo el espectro UV de una lámpara de Xe Newport 70510 de Oriel Instruments USA. Los tiempos de exposición fueron los siguientes: 15 s, 30 s, 1 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min y 30 min. Para cada uno de estos, la muestra se colocó a 5 cm de la lámpara.

Las irradiaciones a diferentes dosis de radiación alfa/gamma se llevaron a cabo utilizando una fuente de radiación de ^{241}Am . Las irradiaciones se realizaron en el intervalo de dosis de 2.4 a 134.4 Gy. Para cada dosis de radiación, la muestra se colocó a una distancia de 5 mm de la fuente.

Para estudiar el desvanecimiento de la señal TL en función del tiempo de almacenamiento para cada uno de los casos anteriores, se seleccionó un tiempo de 30 min para la TL excitada por exposición con radiación UV y una dosis de 57.6 Gy para la TL excitada por irradiación alfa/gamma. Para ambos casos, se registró la curva de brillo después de varios tiempos de almacenamiento en condiciones de temperatura ambiente y en ausencia de luz.

Las curvas de brillo TL se registraron en un equipo Harshaw 3500 TLD (Thermo Scientific, EE. UU.) bajo un flujo constante de nitrógeno. Las curvas de brillo inducidas por cada tipo de radiación se midieron después de realizar un precalentamiento a 50°C durante 5 s. Para las curvas TL inducidas por radiación UV, la muestra se calentó hasta 390°C y para las curvas TL inducidas por radiación alfa/gamma se calentó hasta una temperatura de 400°C . Todas las lecturas TL se midieron bajo un incremento lineal de la temperatura de 2°C/s .

Los parámetros cinéticos se determinaron mediante el método de la deconvolución utilizando el paquete de código abierto tgcd en R. La vida media de las diferentes trampas presentes en cada curva de brillo se determinó aplicando la ecuación 2.42 y los resultados de la deconvolución. La respuesta TL en función de la dosis de radiación se analizó utilizando Origin Pro versión 9.0.

Capítulo 4

Resultados

Este capítulo presenta los resultados de los protocolos experimentales descritos en el capítulo anterior. Los análisis de XRD, SEM-EDS y FT-IR se utilizaron para caracterizar el producto obtenido después de la reacción entre el Al y el NH_4Cl . Los resultados son consistentes con la formación de AlN en la forma de wurtzita hexagonal, con impurezas de C , O , Si y Fe .

El espectro de excitación PL muestra dos regiones de interés caracterizadas por picos centrados en 279 y 330 nm. El espectro de emisión presenta un máximo característico centrado en 409 nm. Al aplicar el método de la deconvolución, se encuentra que el espectro de excitación se compone de cinco bandas centradas en 279, 301, 319, 340 y 359 nm. Para el espectro de emisión, se encuentran cuatro bandas centradas en 395, 416, 438 y 473 nm. Al contrastar estos resultados con complejos de defectos puntuales reportados en la literatura [42], se demuestra que el defecto C_N está presente en todos los complejos de defectos que dan origen a las bandas de excitación PL, mientras que el defecto V_{Al} está presente en todos aquellos que dan origen a las bandas de emisión PL. Además, el espectro CL podría presentar emisiones adicionales a las mostradas en el espectro PL, o bien un posible ensanchamiento de las bandas de emisión.

Las curvas TL inducidas por la exposición a luz UV se pueden dividir en tres regiones, lo que sugiere la presencia de al menos tres picos TL. Los resultados de la deconvolución muestran la existencia de seis picos, centrados en 356, 411, 522, 552, 569 y 617 K. Los valores de los parámetros TL de cada pico permiten calcular las vidas medias de cada uno. Los resultados de estos cálculos pronostican una disminución del 45 % para n_0 en las primeras 24 horas. Por otro lado, los resultados experimentales para el desvanecimiento de la señal TL en función del tiempo de almacenamiento muestran una disminución del 65 % en las primeras 24 horas.

Las curvas TL inducidas por dosis bajas de radiación alfa/gamma se caracterizan por dos picos centrados en 458 y 600 K, mientras que las curvas obtenidas para dosis altas presentan picos centrados en 525 y 593 K. Por otro lado, la segunda derivada de la curva de brillo muestra cuatro mínimos, centrados en 460, 526, 550 y 611 K. Estas observaciones son consistentes con los resultados de la deconvolución, que confirman la existencia de tres picos, centrados en 465, 530 y 608 K. Además, los parámetros TL permitieron calcular las vidas medias de estos picos. Los resultados de estos cálculos pronostican una disminución del 94 % para n_0 en las primeras 24 horas.

Además, se estudió la respuesta TL en función de la dosis para cada tipo de radiación. Los resultados muestran que las curvas de brillo inducidas con luz UV crecen de forma logarítmica al aumentar la dosis, con una tendencia a saturarse. En contraste, las curvas de brillo inducidas por radiación alfa/gamma exhiben un comportamiento similar pero con un crecimiento cuadrático decreciente.

4.1. Caracterización estructural y elemental

La figura 4.1 presenta los resultados de XRD. En esta figura, se puede apreciar que el patrón de difracción XRD del producto sintetizado contiene todos los picos característicos de los cristales de AlN en su forma de wurtzita hexagonal (ficha JCPDS No. 03-1169). Además, las constantes de red a y c tienen valores de 3.111 y 3.978, respectivamente.

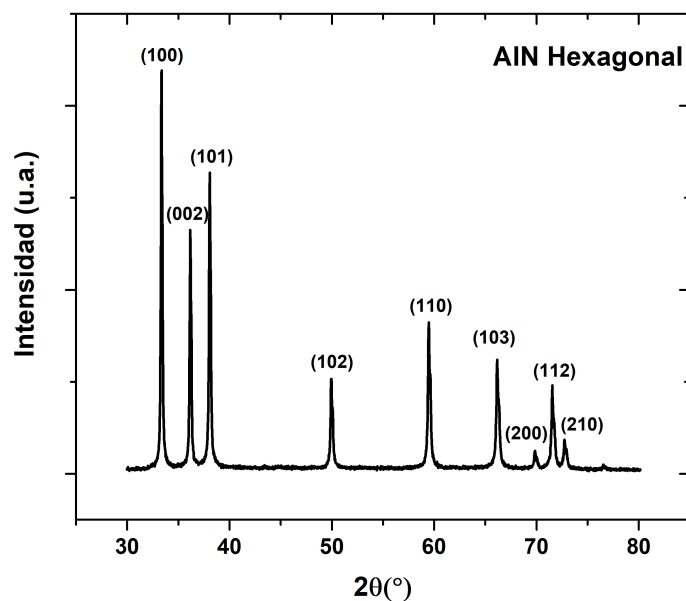


Figura 4.1: Patrón de difracción para el producto sintetizado.

La figura 4.2 muestra los resultados de SEM-EDS. En esta figura, se observa la emisión de rayos X característicos de Al , N , C , O , Si y Fe , lo que sugiere la presencia de estos elementos en el producto sintetizado.

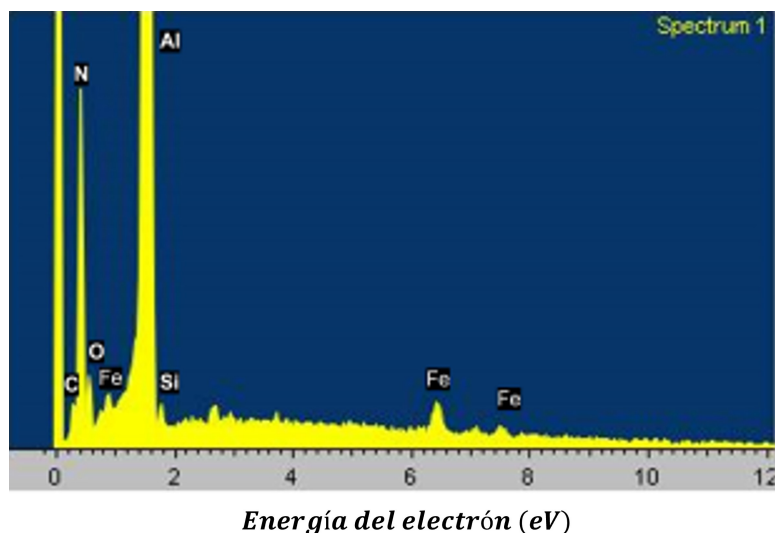


Figura 4.2: Espectro SEM-EDS del producto sintetizado.

La tabla 4.1 contiene el porcentaje atómico y en peso de los elementos presentes en el producto sintetizado. Según esta tabla, el producto está compuesto por 52.64 % de *N*, 31.43 % de *Al* y las siguientes impurezas: *C* (8.13 %), *O* (7.42 %), *Si* (0.14 %) y *Fe* (0.12 %).

Elemento	P. Peso (%)	P. atómico (%)
<i>N</i>	40.56	52.64
<i>Al</i>	46.64	31.43
<i>C</i>	5.37	8.13
<i>O</i>	6.53	7.42
<i>Si</i>	0.22	0.14
<i>Fe</i>	0.36	0.12

Cuadro 4.1: Resultados de la microscopia SEM-EDS.

La figura 4.3a presenta los resultados de FT-IR. En esta figura, se observan tres mínimos de transmitancia en 606, 667 y 1340 cm^{-1} . Los dos primeros picos corresponden a los modos ópticos transversales $A_1(\text{TO})$ (614 cm^{-1}) y $E_1(\text{TO})$ (671.6 cm^{-1}), respectivamente. El tercer pico corresponde a la vibración óptica longitudinal de estiramiento de Al-N (LO). El pico de absorción en 1648 cm^{-1} corresponde a las frecuencias de vibración del enlace H-O-H del agua y puede estar asociado con las propiedades higroscópicas del material.

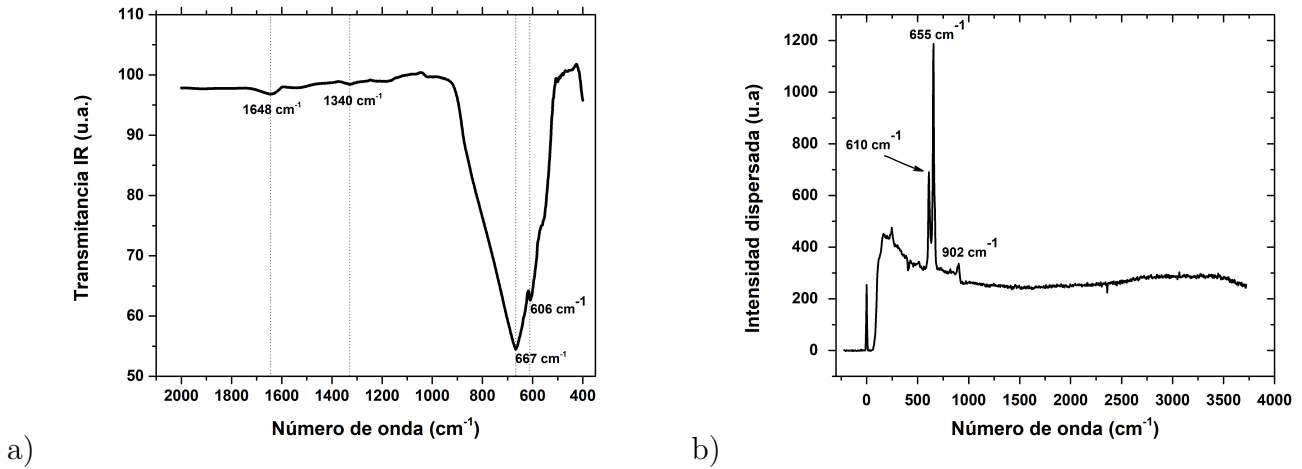


Figura 4.3: Espectro FT-IR y Raman del producto sintetizado.

En la figura 4.3b se muestra el espectro Raman. Este espectro contiene tres picos de intensidad máxima dispersada en 610, 655 y 902 cm^{-1} . El primero corresponde al modo óptico transversal $A_1(\text{TO})$. El segundo corresponde al modo no polar E_2^2 . El último corresponde al modo de vibración longitudinal $A_1(\text{LO})$ del AlN .

4.2. Fotoluminiscencia

En la figura 4.4a se puede observar el espectro de excitación fotoluminiscente (PL) del producto sintetizado (curva negra) junto con la segunda derivada de dicho espectro (curva azul).

En la curva azul se pueden identificar cinco mínimos en 279, 301, 321, 341 y 357 nm. Estos mínimos corresponden a las posibles longitudes de onda de excitación máxima (λ_{exc}) de las bandas de excitación PL. La figura 4.4b muestra los resultados de la deconvolución. En esta figura se observa que el espectro de excitación está conformado por cinco bandas de excitación PL centradas en 279, 301, 319, 340 y 359 nm. Estos resultados están en acuerdo con los predichos por la segunda derivada.

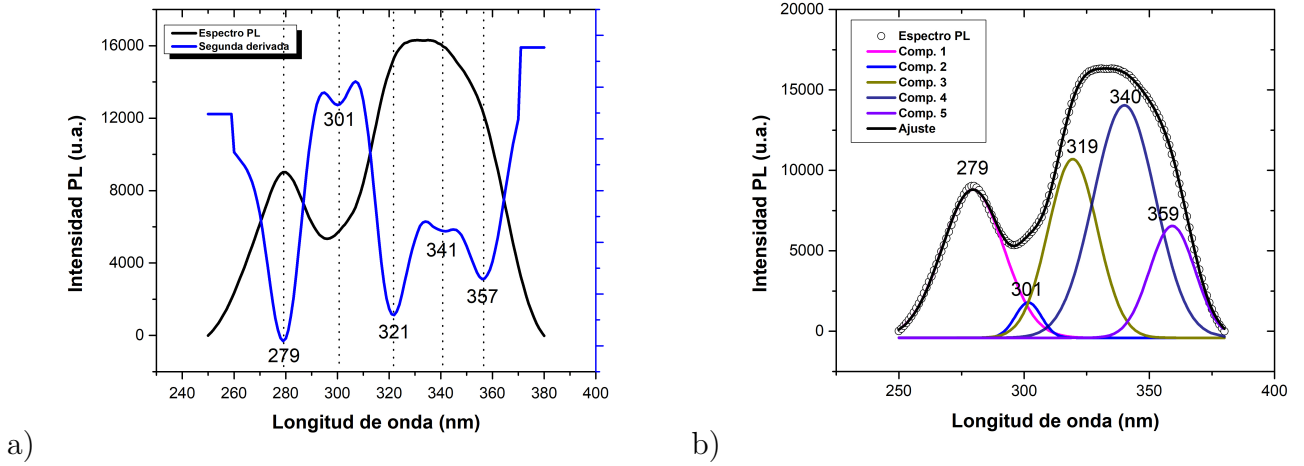


Figura 4.4: (a) Segunda derivada y (b) deconvolución del espectro de excitación del AlN.

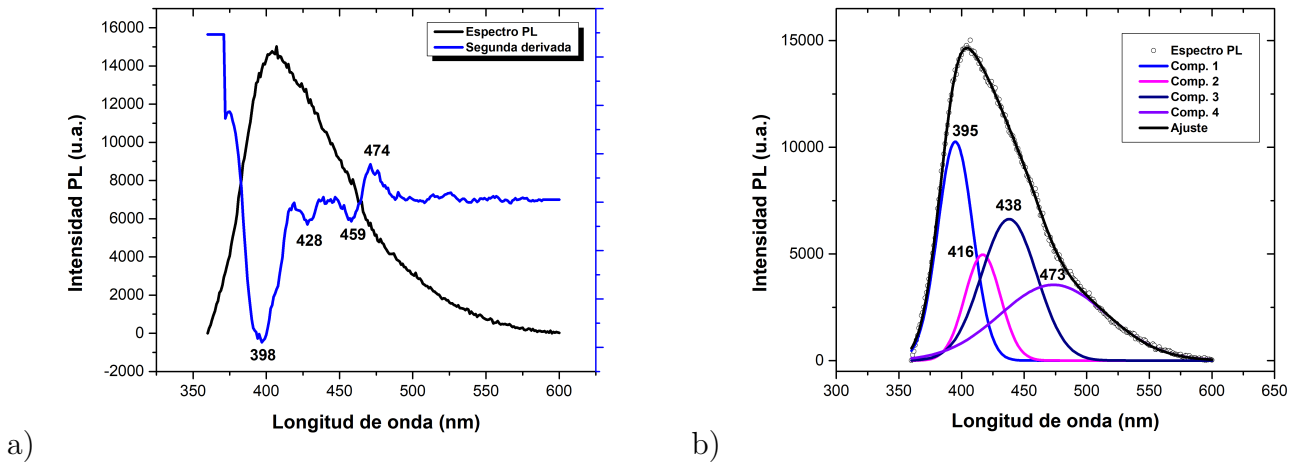


Figura 4.5: (a) Segunda derivada y (b) deconvolución del espectro de emisión del AlN.

La figura 4.5b muestra el espectro de emisión PL de las muestras sintetizadas (curva negra) junto con la segunda derivada de dicho espectro (curva azul). La segunda derivada indica que el espectro podría estar compuesto por cuatro bandas de emisión centradas en 398, 428, 459 y 474 nm. La figura 4.5b muestra los resultados de la deconvolución. En esta figura se observa que el espectro de emisión está compuesto por cuatro bandas con máximos de emisión centrados en 398, 416, 438 y 473 nm. Se puede ver que para este espectro solo los resultados del primer y último máximo están de acuerdo con los predichos por la segunda derivada. Esto muestra que la segunda derivada solo sirve como guía para realizar el proceso de deconvolución y sus resultados no se deben tomar como definitivos.

La tabla 4.2 muestra la comparación entre los resultados experimentales (Exp.) obtenidos en este trabajo y los resultados teóricos (Teó.) calculados por otro grupo de investigación mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) con funcional híbrido [42]. La notación para los complejos de defectos, definida por los autores de ese trabajo; Aleksandrov and Zhuravlev (2020), es la siguiente:

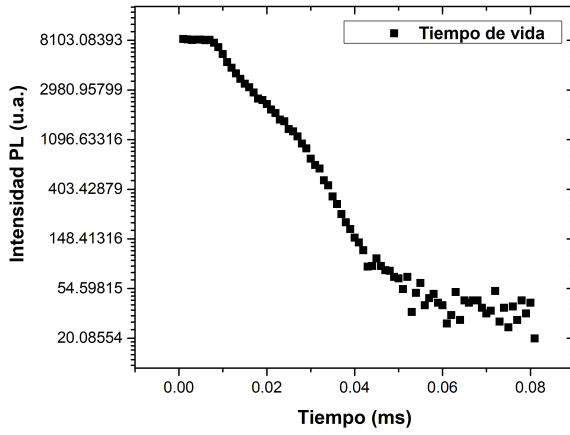
1. Para los complejos de dos defectos ubicados en sitios de la red vecinos más cercanos, el subíndice c denota el arreglo de los defectos a lo largo del eje c , y el subíndice a denota la ubicación de los sitios fuera del eje c a lo largo de uno de los tres enlaces restantes de la estructura wurtzita (cita textual) [42].
2. Si varios defectos están ubicados en sitios vecinos más cercanos con respecto al primer defecto, el subíndice c denota la configuración con el sitio a lo largo del eje c ocupado por un defecto y el subíndice a denota la configuración con solo enlaces a ocupados (cita textual) [42].
3. Para los complejos de dos defectos ubicados en los segundos sitios vecinos más cercanos, las posiciones de los defectos en un plano (0001) se denotan con el subíndice a , las posiciones del segundo defecto en la siguiente monocapa con respecto al primer defecto se denotan con el subíndice $c1$, y las posiciones del segundo defecto en la monocapa anterior con respecto al primer defecto se denotan con el subíndice $c2$. Las monocapas están numeradas a lo largo de la dirección [0001] (cita textual) [42].

Notese que para todos los complejos de defectos asociados con las bandas en el espectro de excitación está presente el defecto C_N ligado con alguno de los siguientes defectos: C_{Al} , Si_{Al} , O_N o V_N . De estas asociaciones, la más predominante es la del defecto C_N con uno o dos defectos C_{Al} . Por otro lado, se observa que para cada una de las bandas de excitación centradas en 341 y 357 nm existen dos posibles defectos. Sin embargo, uno de los posibles defectos para la banda centrada en 341 nm no contiene al defecto C_N , lo que sugiere que es muy probable que esta banda se origine por el complejo de defectos $(C_N V_N)c1$ y no por el $(V_{Al} 3O_N)c$. Para la banda centrada en 357 nm, los posibles complejos de defectos difieren solo en la orientación (uno a lo largo de a y el otro a lo largo de c), lo que indica que para el defecto $C_{Al} 2C_N$, la orientación es irrelevante.

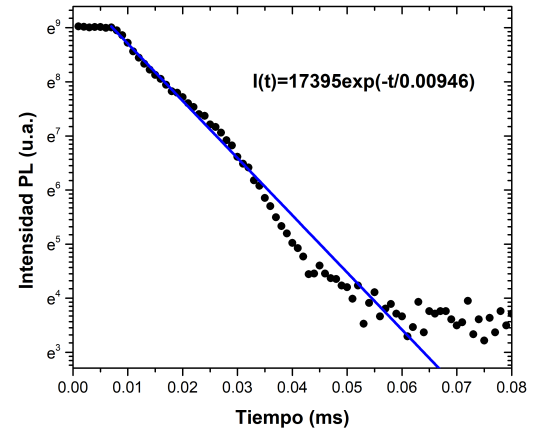
En la tabla 4.2 también se puede observar que, para todos los complejos de defectos asociados con las bandas en el espectro de emisión, está presente el defecto V_{Al} ligado con alguno de los siguientes defectos: O_N o Si_{Al} . La banda de emisión centrada en 395 nm proviene del defecto $(V_{Al} 2O_N)_a$, mientras que la banda de emisión centrada en 473 nm proviene del defecto $(V_{Al} O_N)_a$. La banda centrada en 416 nm puede originarse a partir de dos complejos de defectos que difieren en orientación; sin embargo, en este caso, no podemos afirmar que la orientación sea irrelevante, ya que cada uno de ellos da origen a bandas de emisión que están bien separadas. Más bien, se podría inferir que esta banda de emisión puede provenir de la superposición de las emisiones de estos dos complejos de defectos. Por otra parte, cabe mencionar que la banda de emisión centrada en 438 nm no se pudo asociar con ninguno de los complejos de defectos estudiados por Aleksandrov y Zhuravlev (2020) [42].

Cuadro 4.2: Resultados experimentales (este trabajo) y teóricos (Aleksandrov y Zhuravlev. (2020) [42]) de posibles defectos puntuales en AlN .

Defecto	Exp. (nm)	Teó. (nm)	Espectro
$(C_N Si_{Al})_c(1+) + e^- \rightarrow (C_N Si_{Al})_c(0)$	279	281	Exc.
$(C_N O_N)_{cl}(1+) + e^- \rightarrow (C_N O_N)_{cl}(0)$	301	302	Exc.
$(C_N C_{Al})_a(1+) + e^- \rightarrow (C_N C_{Al})_a(0)$	321	325	Exc.
$(V_{Al} 3O_N)_c(1+) + e^- \rightarrow (V_{Al} 3O_N)_c(0)$	341	339	Exc.
$(C_N V_N)_{c1}(1+) + e^- \rightarrow (C_N V_N)_{c1}(0)$	341	339	Exc.
$(C_{Al} 2C_N)_a(0) + e^- \rightarrow (C_{Al} 2C_N)_a(1-)$	357	357	Exc.
$(C_{Al} 2C_N)_c(0) + e^- \rightarrow (C_{Al} 2C_N)_c(1-)$	357	358	Exc.
$(V_{Al} 2O_N)_a(0) + e^- \rightarrow (V_{Al} 2O_N)_a(1-)$	395	397	Em.
$(V_{Al} Si_{Al})_{c1}(1-) + e^- \rightarrow (V_{Al} Si_{Al})_{c1}(2-)$	416	420	Em.
$(V_{Al} Si_{Al})_{c2}(1-) + e^- \rightarrow (V_{Al} Si_{Al})_{c2}(2-)$	416	413	Em.
$(V_{Al} O_N)_a(1-) + e^- \rightarrow (V_{Al} O_N)_a(2-)$	473	478	Em.



a)



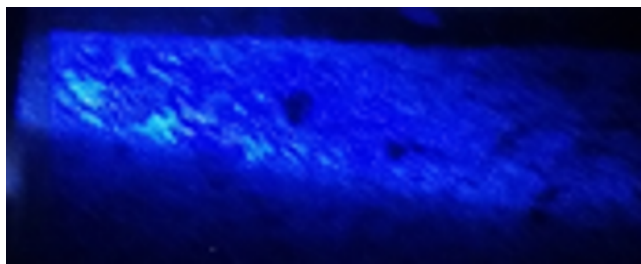
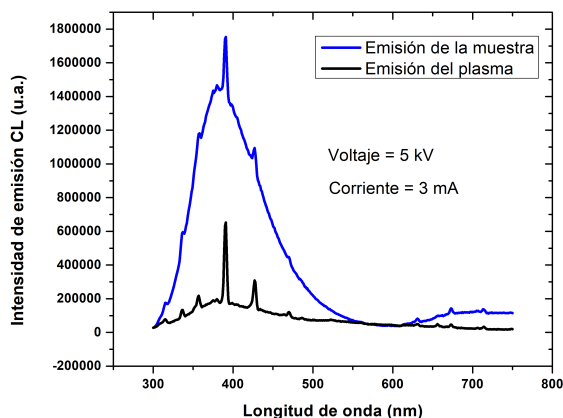
b)

Figura 4.6: (a) Tiempo de vida para una excitación en 330 nm y una emisión en 409 nm y (b) Ajuste exponencial simple para calcular el tiempo de vida.

La figura 4.6a muestra los resultados de la medición del tiempo de vida para una excitación en 330 nm y emisión en 409 nm. Se eligieron estas longitudes de onda ya que representan la mayor contribución en los espectros experimentales. Se puede observar que esta curva se ajusta a una función exponencial simple con un tiempo de vida $t = (9,5 \pm 0,1) \mu s$.

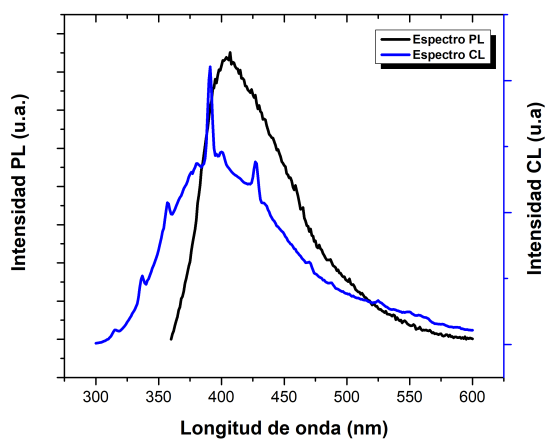
4.3. Catodoluminiscencia

La figura 4.7 muestra una fotografía de la emisión catodoluminiscente (CL) del producto sintetizado. Esta emisión se indujo bombardeando una muestra del producto con una corriente de electrones de 3 mA y un voltaje de aceleración de 5 kV.

Figura 4.7: Fotografía de la emisión CL del AlN .Figura 4.8: Espectro CL del AlN .

La figura 4.8 exhibe el espectro CL. Esta gráfica contiene dos espectros: el del producto sintetizado superpuesto con el del plasma de aire (curva azul) y el del plasma de aire (curva negra). Se puede observar que los picos agudos presentes en la curva azul provienen del plasma de aire y no del producto sintetizado.

En la figura 4.9 se presentan los espectros CL y PL. Se observa que el espectro CL es más ancho que el PL. Esto se debe al posible ensanchamiento de las bandas de emisión causadas por la interacción con electrones o bien a la estimulación de centros de mayor energía que con la luz UV no se estimulan.

Figura 4.9: Espectros PL y CL del AlN .

En la figura 4.10a se muestra la evolución del espectro CL conforme el voltaje de aceleración aumenta de 3 a 8 kV . En la figura 4.10b se presenta el comportamiento de la intensidad total (área bajo la curva) de la emisión CL en función del voltaje.

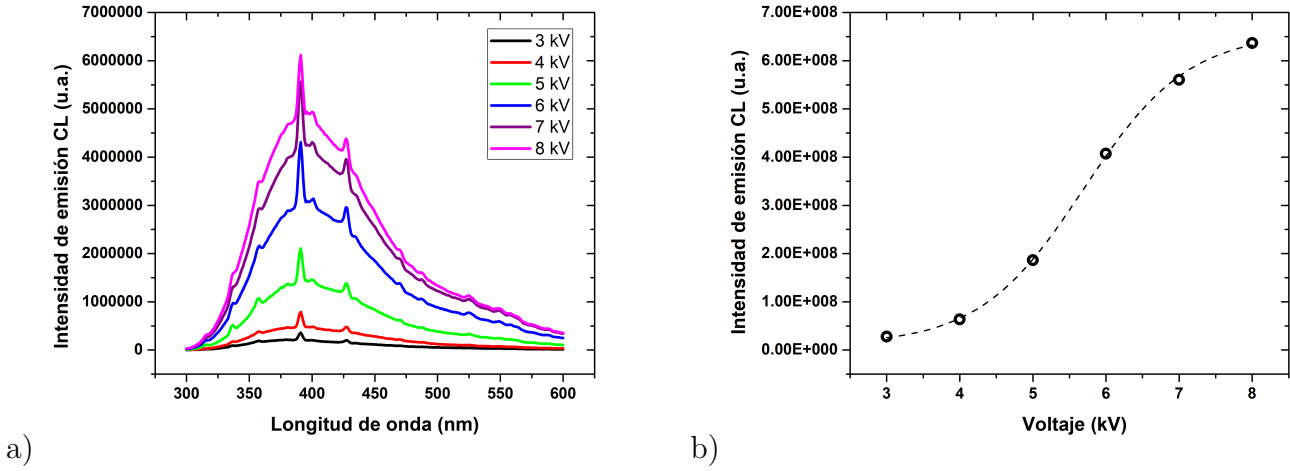


Figura 4.10: (a) Curvas de evolución y (b) respuesta CL en función del voltaje para el AlN .

4.4. Termoluminiscencia (Luz UV)

La figura 4.11a muestra la curva de brillo TL obtenida para un tiempo de exposición a la luz UV de 30 minutos. Esta curva comienza a crecer de forma casi lineal hasta una temperatura aproximada de 390 K . A partir de este valor, la curvatura de la curva cambia drásticamente, pero sigue creciendo hasta alcanzar un valor máximo en 450 K . A partir de este pico, la intensidad TL comienza a decrecer. Cuando la temperatura alcanza un valor de 550 K , la curvatura de la curva comienza a cambiar nuevamente. Se observa que esta porción al final de la curva podría estar asociada a un pico TL. Estas observaciones sugieren que esta curva de brillo podría estar compuesta por al menos tres picos TL.

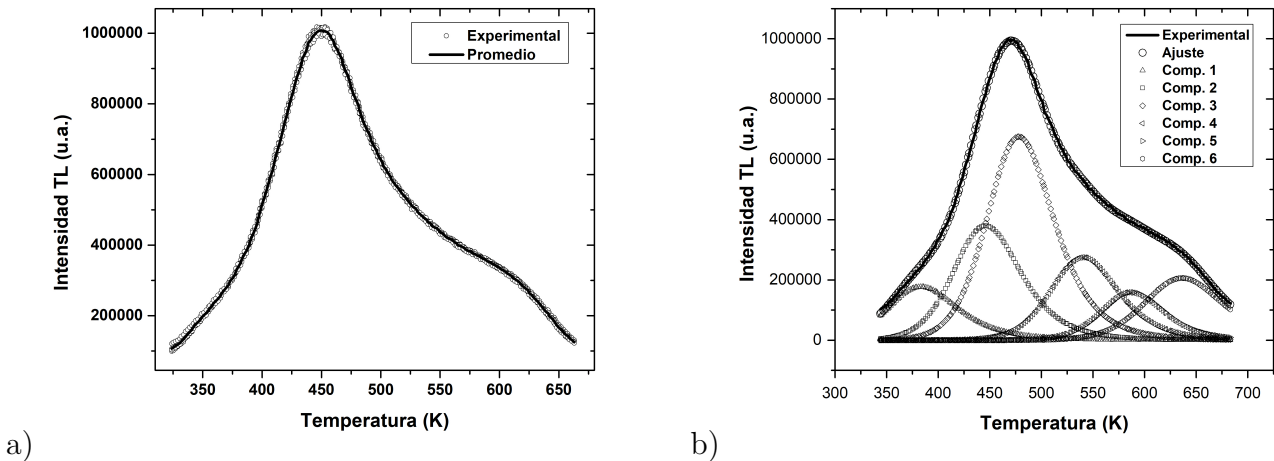


Figura 4.11: (a) Curvas de brillo (b) Resultados de la deconvolución de la curva de brillo TL del AlN obtenida después de la exposición durante 30 min con luz UV.

En la figura 4.11b se muestran los resultados de la deconvolución para la curva de brillo. Los resultados indican que la curva de brillo está compuesta por seis picos centrados en 358, 412, 453, 523, 569 y 618 K. La FOM entre los datos experimentales y el ajuste tiene un valor de 0.62. La tabla 4.3 contiene los resultados para la energía de activación (E), el orden de cinética (b), el factor de frecuencia (s) y el porcentaje de área para cada pico. Además, estos resultados, en conjunto con la ecuación 2.42, permitieron estimar la vida media para cada componente TL ($t_{1/2}$). Según estos resultados, se espera que cerca del 47 % de los sitios ocupados por electrones (n_0) decaigan en las primeras 24 horas.

Pico	b	$E(eV)$	$T_M(k)$	$s(s^{-1})$	Área (%)	τ
1	2.00	0.500	356	$9,56 \times 10^5$	8.01	4,9 min
2	2.00	0.588	411	$1,15 \times 10^6$	21.7	2,1 h
3	2.00	0.648	452	$1,08 \times 10^6$	33.7	23 h
4	1.51	1.028	522	$6,97 \times 10^8$	15.2	9 años
5	2.00	1.348	569	$8,04 \times 10^{10}$	10.5	2.5×10^4 años
6	2.00	1.248	617	$1,094 \times 10^9$	10.86	3.2×10^4 años

Cuadro 4.3: Parámetros cinéticos de las curvas de brillo TL del *AlN* expuesto a luz UV.

La figura 4.12a muestra la evolución de las curvas de brillo ante el aumento del tiempo de exposición a la luz UV. En la figura 4.12b se ha graficado el área total de cada curva en función de este tiempo. Estas dos variables se relacionan mediante una función logarítmica que exhibe un comportamiento que tiende a la saturación.

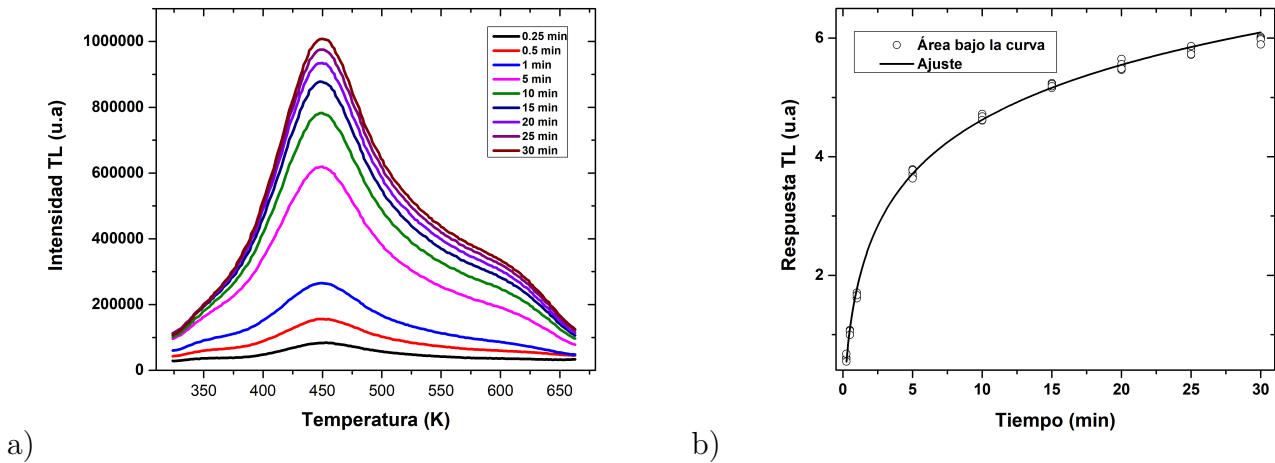


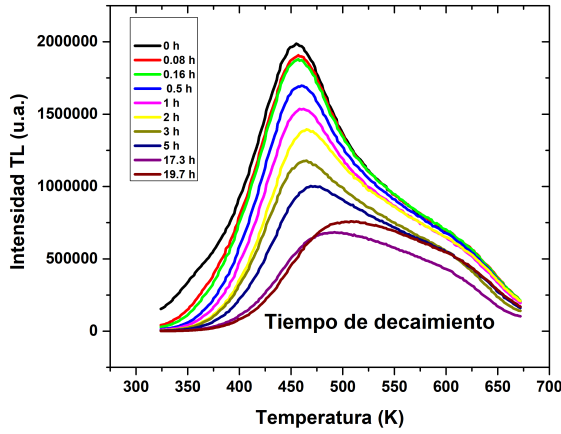
Figura 4.12: **(a)** Curvas de evolución y **(b)** correlación para las curvas de brillo obtenidas después de la exposición a luz UV.

La figura 4.13a muestra la transformación de la curva TL para varios tiempos de almacenamiento. En la figura 4.13b se ha graficado el área total de cada curva en función de este tiempo (cuadros negros). En esta figura se observa que después de 20 horas de almacenamiento solo queda un 40 % de la señal TL. Además, basados en los valores de vida media ($t_{1/2}$) de las dos primeras componentes TL (4.9 minutos y 2.1 horas), se han ajustado dos curvas de decaimiento

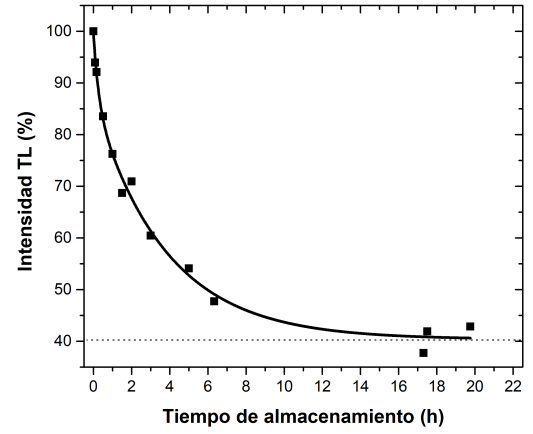
exponencial, que corresponden a cada una de las componentes,

$$I(t) = 12,9 \exp\left(-\frac{t}{0,28}\right) + 46,2 \exp\left(-\frac{t}{3,8}\right) + 40,4 \quad (4.1)$$

en esta ecuación, $I(t)$ representa el porcentaje de señal TL que queda después de un tiempo de almacenamiento t (en horas). Además, la constante que acompaña a cada término exponencial corresponde al porcentaje de señal TL para cada componente. El término constante representa la señal TL que perdurará en el sistema para tiempos de almacenamiento que sean comparables con las vidas medias de estas componentes. Además, de esta ecuación se puede inferir que la vida media ($\tau_{1/2}$) para cada una de las dos primeras componentes TL es $\tau_1 = 11,4 \text{ min}$ y $\tau_2 = 2,6 \text{ h}$. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los reportados en la tabla 4.3.



a)



b)

Figura 4.13: (a) Transformación de las curvas de brillo obtenidas después de varios tiempo de decaimiento y (b) Curva de desvanecimiento de la señal TL después de la exposición con luz UV.

Según la ecuación 4.1, el porcentaje de área que perdurará después de 20 horas de almacenamiento será del 40.4 %, lo que está en buen acuerdo con lo inferido de la tabla 4.3 (53 % después de 24 horas). Sin embargo, el porcentaje de área para cada pico que predice la ecuación 4.1 solo coincide con el de la tabla 4.3 para el primer pico. Esto se justifica al notar que una función exponencial que describiera a la tercera componente tendría un decaimiento lento comparado con el de las dos primeras. Además, hay que tener en cuenta que los tiempos de vida $t_{1/2}$ y $\tau_{1/2}$ son conceptualmente distintos.

4.5. Termoluminiscencia (Alfa/Gamma)

En la figura 4.14 se muestran algunas curvas de brillo obtenidas después de la irradiación con radiación alfa/gamma. Las figuras 4.14a y 4.14b presentan curvas de brillo inducidas después de la irradiación a dosis relativamente bajas (3.2 y 12.8 Gy) comparadas con aquellas desplegadas en las figuras 4.14c y 4.14d (76.8 y 134.4 Gy).

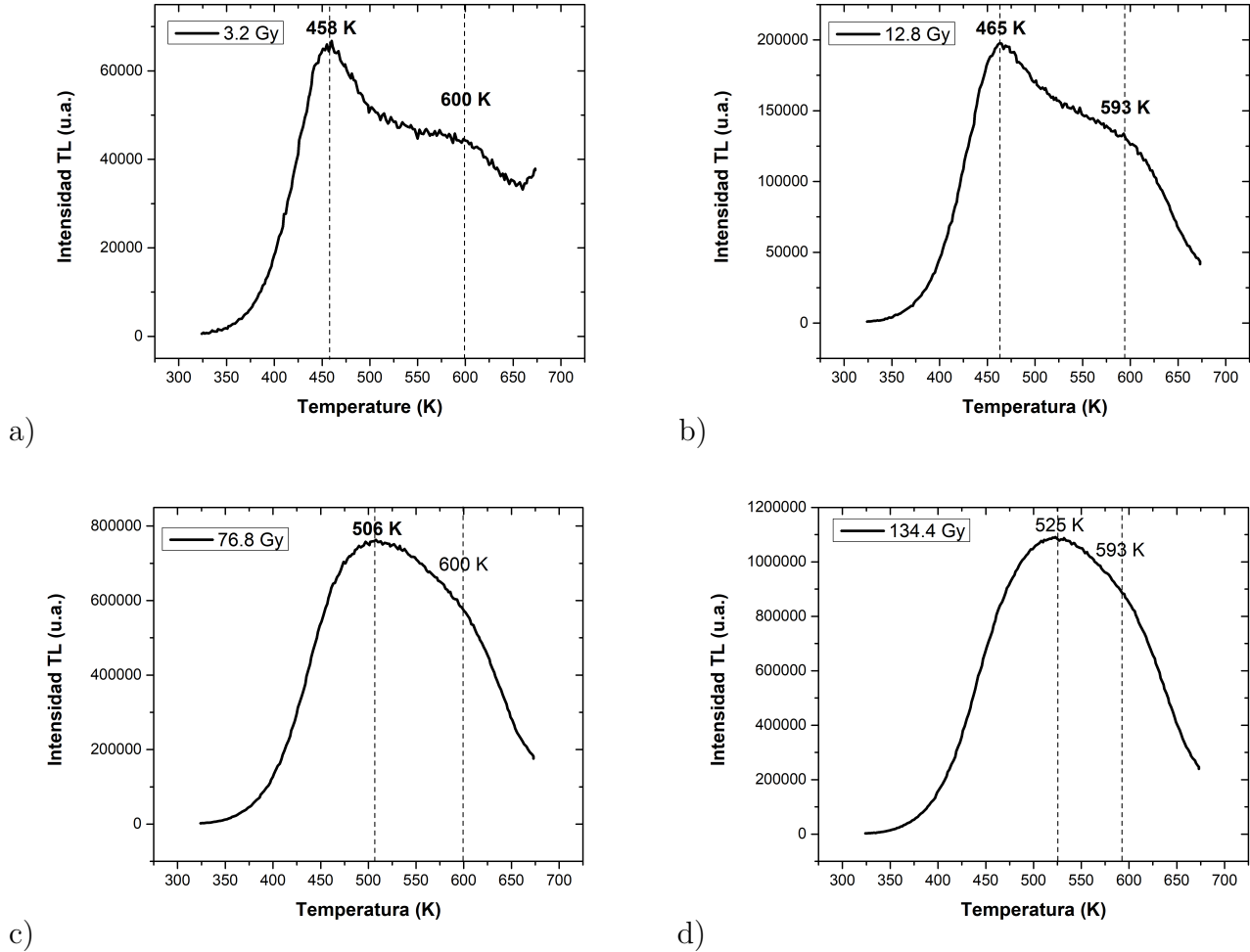


Figura 4.14: Curvas TL obtenidas después de la irradiación a diferentes dosis de radiación alfa/gamma.

A dosis bajas, las curvas de brillo muestran un pico predominante a una temperatura de aproximadamente 460 K. Además, se puede observar un crecimiento a la derecha de este pico que se asemeja a una componente TL. De forma cualitativa, esta componente podría estar centrada alrededor de los 600 K. Este crecimiento se sigue observando en las curvas de brillo a dosis altas. En estas últimas también se puede apreciar un pico adicional centrado en aproximadamente 525 K. Esto sugiere que estas curvas de brillo podrían estar compuestas por al menos 3 picos TL.

Para comprobar las observaciones cualitativas anteriores, se aplicó el método de la deconvolución respaldado por la segunda derivada de las curvas de brillo. Los resultados de la segunda derivada de la curva de brillo se muestran en la figura 4.15 (curva azul). En la curva azul, se pueden distinguir 4 mínimos centrados en 460, 526, 550 y 611 K que podrían corresponder a picos TL. Los resultados de la deconvolución se muestran en la figura 4.15b. Estos resultados demuestran que la curva de brillo está conformada por tres componentes TL, centradas en 465, 530 y 608 K.

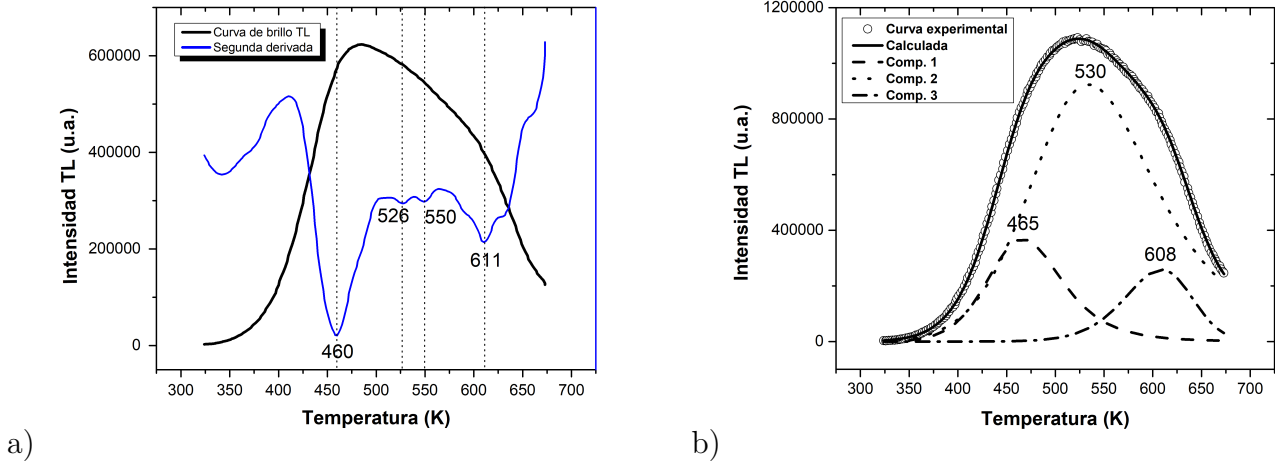


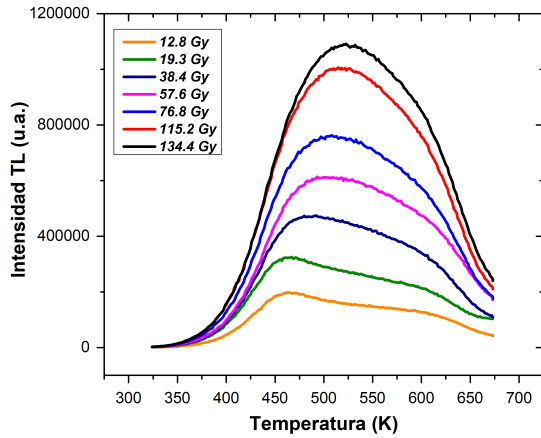
Figura 4.15: (a) Segunda derivada y (b) deconvolución de las curvas de brillo.

La tabla 4.4 contiene los resultados para la energía de activación (E), el orden de cinética (b), el factor de frecuencia (s) y el porcentaje de área para cada pico. Además, estos resultados, en conjunto con la ecuación 2.42, permitieron estimar la vida media para cada componente TL ($\tau_{1/2}$). De acuerdo con estos resultados, se espera que cerca del 94 % de la señal TL se desvanezca al cabo de 2 días.

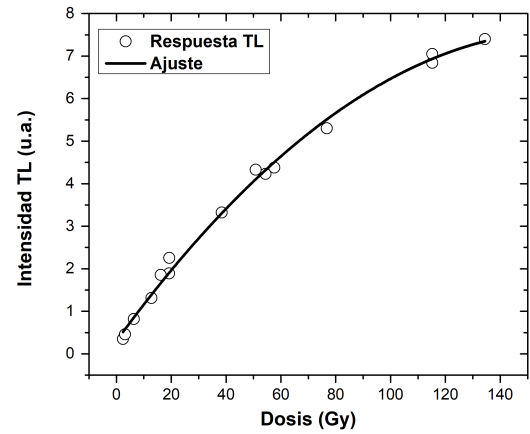
Pico	b	$E(eV)$	$T_M(K)$	$s(s^{-1})$	Área (%)	τ
1	1.95	0.69	461	10×10^6	24.1	2,23 d
2	2.00	0.45	531	10×10^3	69.6	0,82 d
3	1.14	1.06	610	10×10^8	6.3	522 y

Cuadro 4.4: Parámetros cinéticos de las curvas de brillo TL del *AlN* obtenidas con radiación alfa/gamma.

La figura 4.6a muestra la evolución de las curvas de brillo ante el aumento de dosis alfa/gamma. En la figura 4.12 se ha graficado el área total de cada curva en función de la dosis. Estas dos variables se relacionan mediante una función cuadrática decreciente, lo que sugiere un comportamiento sublineal para la curva de dosis-respuesta.



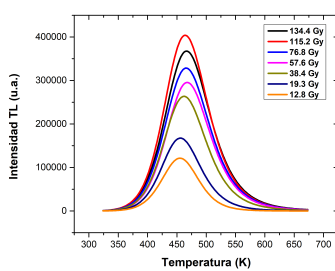
a)



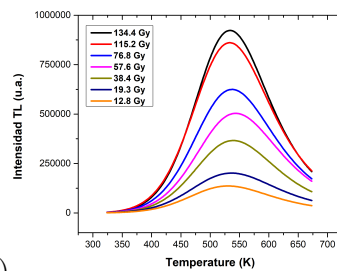
b)

Figura 4.16: (a) Curvas de evolución y (b) correlación para las curvas de brillo obtenidas después de la irradiación con radiación alfa/gamma.

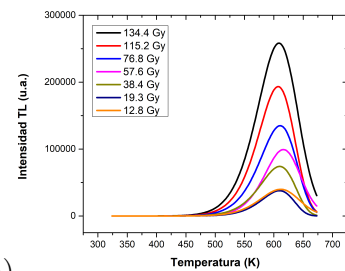
Debido a que en este caso la curva de brillo solo se compone por tres picos TL, se pudo estudiar el comportamiento de los picos TL en función de la dosis. La evolución de cada pico se muestra en las figuras 4.13a, 4.13b y 4.13c.



a)



b)



b)

Figura 4.17: Evolución de cada componente TL en función de la dosis de radiación alfa/gamma. (a) Primer pico, (b) segundo pico y (c) tercer pico.

La respuesta TL en función de la dosis de radiación para cada componente de la curva de brillo se muestra en la figura 4.14. Se puede observar que las tres componentes siguen un comportamiento sublineal en la curva dosis-respuesta.

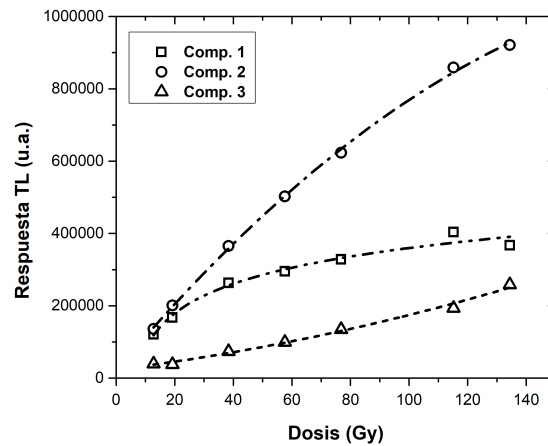


Figura 4.18: Respuesta TL en función de la dosis de radiación alfa/gamma para cada componente.

Finalmente, en la figura 4.15 se muestra una comparación entre las curvas obtenidas con radiación alfa/gamma y aquellas obtenidas con luz UV. Se puede observar que cada una de las curvas de brillo está caracterizada por sus propios picos TL.

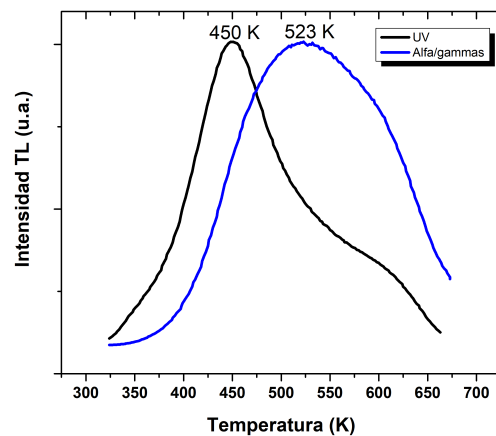


Figura 4.19: Comparación entre las curvas de brillo con radiación UV y alfa/gamma.

Capítulo 5

Discusiones

Caracterización elemental y estructural

En este trabajo se estudiaron las propiedades de termoluminiscencia (TL) del AlN sintetizado por el método de reacción en fase de vapor asistido con NH_4Cl . Los resultados de difracción de rayos X (XRD) muestran que el producto obtenido presenta una estructura en forma de wurtzita hexagonal con parámetros de red $a = 3,111$ y $c = 3,978$. El valor del parámetro a es consistente con lo reportado en la literatura para el AlN . Sin embargo, el valor calculado en este trabajo para c difiere significativamente de lo anteriormente reportado ($c = 4,981$) [38]. Esto podría justificarse considerando los resultados de la microscopía SEM-EDS, que muestran que el producto obtenido contiene una cantidad considerable de impurezas de O (7.42 %), C (8.13 %), Si (0.14 %) y Fe (0.12 %). Adicionalmente, los resultados de la SEM-EDS para N (52.64 %) y Al (31.43 %) muestran que estos elementos no se presentan en las proporciones estequiométricas esperadas para el AlN . Estas observaciones podrían explicar la reducción del tamaño de la red, ya que la introducción de estas impurezas causa un desbalance de carga, lo que modifica las fuerzas de atracción en el cristal. Sin embargo, para confirmar esto, se requiere la construcción de un modelo que considere las diferentes propiedades químicas de las impurezas y su interacción con la red. Esto no se llevó a cabo ya que no forma parte de los objetivos centrales de la tesis. A pesar de esto, los resultados de la transmitancia FT-IR y dispersión Raman ayudan a confirmar la formación de enlaces de AlN a través de la detección de modos vibracionales característicos del AlN .

Fotoluminiscencia

Por otra parte, los resultados de la fotoluminiscencia (PL) mostrados en la tabla 4.2 sugieren que todas las bandas presentes en el espectro de excitación podrían provenir del defecto C_N ligado con alguno de los siguientes defectos: Si_{Al} , O_N , C_{Al} o V_N . Y que las bandas presentes en el espectro de emisión podrían provenir del defecto O_N o Si_{Al} asociado con (V_{Al}). La prevalencia del defecto V_{Al} en los complejos de defectos que dan origen a las bandas de emisión se puede comprender al considerar las bajas concentraciones de Al reportadas en la tabla 4.1 y a su baja energía de formación. Otro defecto que aprovecha la ausencia de Al y las elevadas concentraciones de impurezas de C es el C_{Al} [72]. La presencia del defecto C_N en los complejos de defectos que dan origen a las bandas en el espectro de emisión se justifica al considerar las altas concentraciones de C en la red. Este defecto es el más común en el AlN y se presenta ya sea para concentraciones de N o Al altas [72]. Además, según lo reportado por Aleksandrov

y Zhuravlev (2020), se espera que la formación de los complejos de defectos $C_N O_N$ y $C_N Si_{Al}$ sea favorecida en la presencia de impurezas de C [42], lo que concuerda con lo reportado en la tabla 4.2 para las excitaciones en 301 y 279 nm. La presencia del defecto O_N en varios complejos de defectos que dan origen tanto a bandas de emisión y de excitación se justifica por las altas concentraciones de O . Por otra parte, la presencia del Si_{Al} en la banda de excitación PL centrada en 279 nm y en la banda de emisión PL centrada en 416 nm indica la formación de defectos superficiales con energías de activación térmica relativamente bajas ($< 0,5$ eV), lo cual está en acuerdo con varias de las energías de activación calculadas tanto en las curvas de brillo inducida con radiación UV como en las inducidas con radiación alfa/gamma. La banda localizada en el espectro de emisión para una longitud de 438 nm no se pudo relacionar con ninguno de los complejos de defectos reportados por Aleksandrov y Zhuravlev (2020) [42]. Sin embargo, Gaddy et al. (2013) concluyeron que esta banda podría provenir de una transición donador-aceptor entre una sustitución de carbono a nitrógeno (C_N) y una vacancia de nitrógeno (V_N) [72].

Adicionalmente, se realizó la medición de la vida media para una excitación en 330 nm y una emisión en 409 nm, que son la emisión y excitación más representativas, respectivamente. El resultado muestra una curva que se ajusta bien con un decaimiento exponencial simple, resultando una vida media de $t = (9,5 \pm 0,0001)$, μs . Este valor está en buen acuerdo con lo reportado por otros grupos de investigación [73].

Catodoluminiscencia

Por otro lado, la CL exhibe un espectro ancho entre los 300 y 550 nm con una emisión centrada en 380 nm. Schulz et al. (2011) estudiaron esta emisión CL en un intervalo similar (277 a 499 nm) con una emisión centrada en 375 nm [74]. Sus resultados muestran que esta banda se corre a energías más elevadas al variar la intensidad de excitación del haz y que la banda se vuelve más amplia al aumentar la temperatura de la muestra. Ellos concluyeron que el corrimiento de este pico a energías más elevadas podría estar asociado con una compleja distribución de bandas superpuestas [74]. En nuestro estudio no se realizó un análisis similar; sin embargo, la comparación entre los espectros de emisión PL y CL muestra que la CL podría provenir de los mismos complejos de defectos que dan origen a las emisiones PL. La confirmación de esta aseveración se dejará para estudios posteriores.

Termoluminiscencia

En otro estudio, Schulz et al. (2007) demostraron que la incorporación de Si en los sitios de Al (Si_{Al}) promueve la conductividad tipo n [75]. Además, mostraron que estos defectos promueven la formación de impurezas donantes superficiales que se conectan con centros aceptores profundos. La energía de activación de las impurezas donantes superficiales ronda los 0.5 eV [75]. Además, al estudiar la TL bajo la irradiación con electrones, obtuvieron que las curvas de brillo se componen de picos con energías que rondan los 0.46 a 0.58 eV, mostrando así la conexión entre los picos con baja energía de activación y las impurezas donantes superficiales (Si_{Al}) [75]. En nuestro estudio de termoluminiscencia excitada con luz UV, se identificaron tres componentes TL a baja temperatura (356, 411 y 452 K). Estas componentes presentan energías de activación relativamente bajas (0.500, 0.588 y 0.548 eV). Además, en nuestro estudio de TL excitada con radiación alfa/gamma, se identificaron dos componentes centradas a temperaturas de 461 y 531 K con energías de activación bajas (0.69 y 0.45 eV). Esto sugiere la formación de impurezas donantes superficiales que, como se sabe, forman trampas que presentan tiempos

de vida relativamente cortos. Los cálculos de los tiempos de vida reportados en las tablas 4.3 y 4.4 para las trampas de baja energía de activación presentan valores inferiores a tres días. Esto se respalda con las mediciones experimentales del decaimiento de la señal TL mostrado en la figura 4.13 para la TL inducida por luz UV.

Otra investigación que vale la pena citar aquí es el trabajo llevado a cabo por Yanagida et al. (2013), en el cual estos investigadores observaron la TL del AlN después de la excitación con 50 mGy de rayos X [47]. Sus resultados mostraron que la curva de brillo inducida presenta dos picos centrados en 80 y 320 $^{\circ}C$ (353 y 593 K) [47]. El pico centrado en 353 K también fue observado en nuestro estudio TL para las irradiaciones con luz UV a una temperatura de 356 K , mientras que el pico en 593 K se observó en las curvas TL inducidas con radiación alfa/gamma a una temperatura de 608 K . El corrimiento en temperatura para ambas componentes TL se puede explicar al considerar que en el estudio de Yanagida et al. (2013) los investigadores utilizaron una tasa de calentamiento de 1 K/s , mientras que la utilizada en este estudio fue de 2 K/s . Además, Yanagida et al. (2013) investigaron el espectro de emisión TL para un decaimiento isotérmico de 353 K y 593 K . En la primera curva se logra identificar una banda TL centrada en 340 nm , y en la segunda, se logran identificar dos bandas TL centradas en 340 y 400 nm [47]. Los resultados de la tabla 4.2 sugieren que estas bandas podrían provenir de los complejos de defectos $(C_N V_N)_{c1}$ o $(V_{Al} 3O_N)_c$ y $(V_{Al} 2O_N)$, respectivamente.

Otro estudio de interés es el desarrollado por Trinkler et al. (2007) [36]. En ese trabajo, los investigadores analizaron la emisión TL y PL de muestras de AlN irradiadas y excitadas, respectivamente, en un amplio espectro de luz UV. Ellos encontraron que las curvas de emisión PL se caracterizan por tres picos centrados en 400, 480 y 600 nm , deduciendo que estos dependen de la longitud de onda de irradiación o excitación, según sea el caso. Además, al comparar estas emisiones en muestras de $AlN : Y_2O_3$ (5 %) antes y después de la implantación de iones O , los investigadores concluyeron que en las últimas se favorece la emisión PL centrada en 480 nm . Por otro lado, las curvas TL mostraron dos picos TL centrados en 320 y 493 K (según se deduce de sus gráficas). Los investigadores relacionaron el primer pico con la emisión PL en 400 nm y el segundo con la emisión PL en 480 nm . Cabe señalar que las curvas TL registradas en el trabajo de Trinkler et al. (2007) se obtuvieron con una tasa de calentamiento de 0.6 K/s , lo que ocasiona que los picos se corran a temperaturas más bajas en comparación con lo encontrado por Yanagida et al. (2013) y en este trabajo. Basados en estas observaciones y en los resultados de la tabla 4.2, se puede decir que el pico TL en 320 K podría provenir del complejo de defecto $(V_{Al} 2O_N)$ y el pico TL en 493 K podría provenir del complejo de defecto $(V_{Al} O_N)_a$. Nótese que el resultado para el primer pico contradice lo encontrado por Yanagida et al. (2013) [47]. Aunque no se pueden comparar con absoluta confianza los picos observados por Trinkler et al. (2007) con los reportados en este trabajo (debido a las diferentes tasas de calentamiento), se puede decir que el pico TL observado en 531 K para las curvas TL inducidas por radiación gamma podría corresponder con el pico en 493 K reportado por Trinkler et al. (2007). Esta aseveración se obtiene al considerar la vida media predicha por la ecuación 2.42 para este pico, que es de 0.82 días, y el desvanecimiento observado por Trinkler et al. (2007), que es de aproximadamente 40 % de desvanecimiento en las primeras 100 min (2 h) [36].

Capítulo 6

Conclusión

En este trabajo se estudiaron las propiedades de termoluminiscencia (TL) y fotoluminiscencia (PL) del AlN sintetizado mediante un método de reacción en fase de vapor asistido con NH_4Cl . Los resultados obtenidos a través de diversas técnicas analíticas como XRD, SEM-EDS, FT-IR y Raman confirmaron la formación de una estructura hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red $a = 3,111$ y $c = 3,3978$. Aunque el parámetro a coincide con lo reportado en la literatura, el valor del parámetro c muestra una discrepancia significativa, atribuible a la presencia de impurezas de O , C , Si y Fe .

Las altas concentraciones de estas impurezas, junto con el desbalance en las proporciones estequiométricas de N y Al , explican las variaciones observadas en el tamaño de la red cristalina y las propiedades luminiscentes. Los estudios de PL y TL revelaron que las emisiones están ligadas a defectos puntuales específicos, como C_N , Si_{Al} , O_N , C_{Al} y V_{Al} , y sus complejos. Las diferencias en las energías de activación y las ubicaciones de los picos TL sugieren la formación de diferentes complejos de defectos bajo diversas condiciones de síntesis y excitación.

La comparación con estudios previos, como los de Schulz et al. (2011), Yanagida et al. (2013) y Trinkler et al. (2007), proporciona un contexto más amplio para entender las propiedades luminiscentes del AlN y resalta la importancia de las impurezas y los defectos en el control de estas propiedades. Aunque el estudio no abordó la construcción de un modelo teórico para las impurezas, se subraya la necesidad de futuras investigaciones en esta dirección para comprender plenamente las interacciones químicas y estructurales que afectan las propiedades TL y PL del AlN .

En resumen, este trabajo proporciona una comprensión detallada de cómo las impurezas y los defectos puntuales influyen en las propiedades luminiscentes del AlN , ofreciendo una base sólida para futuras investigaciones y aplicaciones en materiales luminiscentes y dosimétricos.

Apéndice A

Método Geométrico de Chen

El método geométrico de Chen es un método estándar para la determinación de los parámetros cinéticos (E , s y b) que describen las componentes TL de diversas curvas de brillo [62]. En términos generales, el método se basa en las siguientes relaciones empíricas

$$\omega = T_2 - T_1 \quad (\text{A.1})$$

$$\tau = T_M - T_1 \quad (\text{A.2})$$

$$\delta = T_2 - T_M \quad (\text{A.3})$$

las cuales permiten determinar los parámetros cinéticos a partir de las mediciones experimentales de T_1 , T_2 y T_M . Este último representa la temperatura a la que se alcanza el máximo de emisión (T_M), y las dos primeras se determinan como se muestra en la figura A.1. A partir de las ecuaciones (A.1) y (A.2), se define el factor geométrico de la siguiente forma [76]

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} = \frac{T_2 - T_M}{T_2 - T_1}, \quad (\text{A.4})$$

este factor permite determinar el orden de cinética (b) a partir de la figura A.2 [62]. Un valor de $\mu_g = 0,42$ representa un valor de $b = 1$ y uno de $\mu_g = 0,52$ da un valor de $b = 2$.

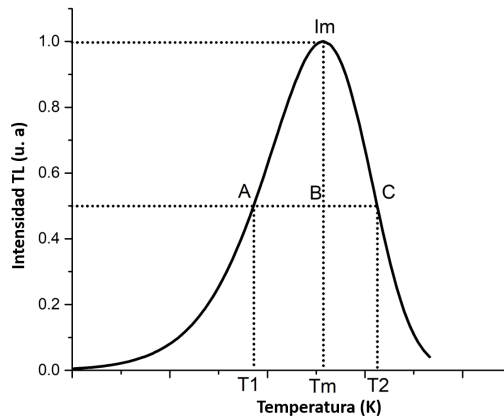


Figura A.1: Curva de brillo típica. Donde $\omega = T_2 - T_1$, $\tau = T_M - T_1$ y $\delta = T_2 - T_M$.

Estudios experimentales realizados por Chen et al. (1991), les permitieron proponer las siguientes relaciones empíricas para calcular la energía de activación [77]

$$E_\alpha = \frac{C_\alpha k_B T_M^2}{\alpha} - 2k_B T_M a_\alpha \quad (\text{A.5})$$

donde α representa cualquiera de los tres parámetros ω , τ o δ . Para cada caso, C_α se calcula de la siguiente forma

$$C_\tau = 1,51 + 3(\mu_g - 0,42) \quad (\text{A.6})$$

$$C_\delta = 0,976 + 7,3(\mu_g - 0,42) \quad (\text{A.7})$$

$$C_\omega = 2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42) \quad (\text{A.8})$$

considerando que s es independiente de T , para cada caso, a_α se puede determinar a partir de

$$a_\tau = 1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42) \quad (\text{A.9})$$

$$a_\delta = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$a_\omega = 1 \quad (\text{A.11})$$

El factor de frecuencia puede ser calculado a partir de la ecuación (B.13) y los resultados obtenidos para E y b aplicando las ecuaciones descritas en esta sección.

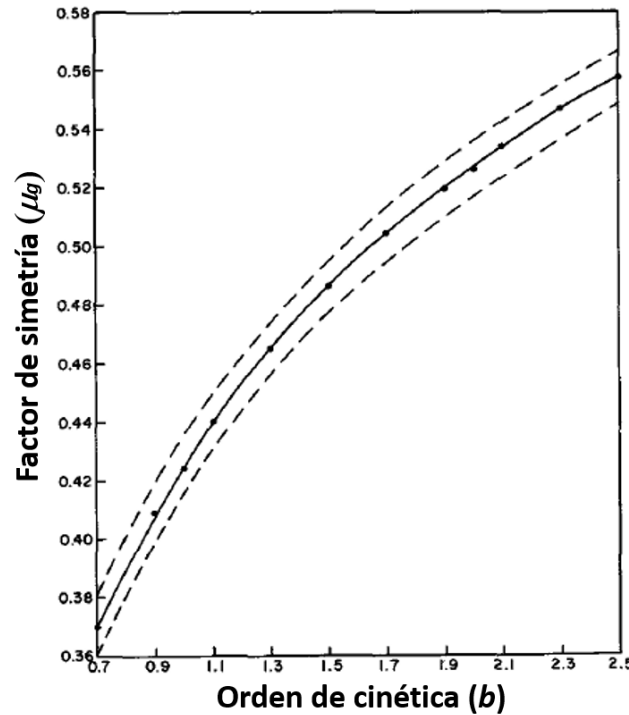


Figura A.2: Imagen tomada de *Chen 1969* [62]. Factor de simetría (μ_g) calculado como función del orden de cinética (b). La línea central da el promedio, las líneas punteadas abajo y arriba dan la incertidumbre.

El método de Chen da resultados confiables solo cuando se aplica a curvas de brillo que presenten picos TL bien separados, como los exhibidos por el óxido de aluminio o el óxido de berilio [20]. A pesar de esta limitante, el método sigue siendo de gran utilidad para contrastar los resultados que métodos más modernos predicen.

Apéndice B

Aproximaciones análíticas en el modelo GOK mediante la integral exponencial

Las ecuaciones de la termoluminiscencia (TL) están caracterizadas por un tipo de integral exponencial [65, 78], a saber

$$J = \int dT' e^{-\frac{E}{kT'}}. \quad (\text{B.1})$$

Para aproximar esta integral, partiremos de manera similar a Kitis et al. (1998) o Chen et al. (1981) [65, 54]. Se propone el siguiente cambio de variable

$$t = \frac{E}{kT'}. \quad (\text{B.2})$$

Con esto, la diferencial se transforma como sigue

$$dt = -\frac{E}{kT'^2} dT', \quad (\text{B.3})$$

y la integral se convierte en

$$J = -\frac{E}{k} \int dt \left(\frac{e^{-t}}{t^2} \right). \quad (\text{B.4})$$

Proponiendo la integración por partes con $du = e^{-t} dt$, $u = -e^{-t}$, $v = \frac{1}{t^2}$, $dv = -\frac{2}{t^3} dt$, obtenemos

$$J = \frac{E}{k} \left[\frac{e^{-t}}{t^2} + 2 \int dt \frac{e^{-t}}{t^3} \right]. \quad (\text{B.5})$$

Continuando con este proceso, integrando nuevamente por partes y simplificando, llegamos a la aproximación final

$$J = T e^{-\frac{E}{kT}} \sum_{n=1}^{\infty} n! (-1)^{n+1} \left(\frac{kT}{E} \right)^n. \quad (\text{B.6})$$

En el fenómeno de termoluminiscencia, las temperaturas son inferiores a los 1000 K y las energías de activación de las trampas rondan entre 0,8 eV y 2 eV, lo cual justifica una aproximación de segundo orden

$$J = \left(\frac{kT^2}{E} \right) e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 - \frac{2kT}{E} \right]. \quad (\text{B.7})$$

Con ayuda de este resultado y la ecuación (2.20), la ecuación (2.19) se transforma en

$$I = n_0 \frac{qE}{kT_m^2} \exp \left[\left(\frac{E}{kT} \right) \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \exp \left[-\frac{T^2}{T_m^2} \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \exp \left[\left(\frac{E}{kT} \right) \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \right]. \quad (\text{B.8})$$

Con esta ecuación, Kitis et al. (1998) [65] obtuvieron una aproximación de la intensidad TL en función de la temperatura que es independiente del factor de frecuencia. El máximo en intensidad se alcanza cuando $T = T_m$ lo que nos da

$$I_m = n_0 \frac{qE}{kT_m^2} \exp \left[- \left(1 - \frac{2kT_m}{E} \right) \right]. \quad (\text{B.9})$$

De donde podemos derivar

$$n_0 \frac{qE}{kT_m^2} = I_m \exp \left[1 - \frac{2kT_m}{E} \right]. \quad (\text{B.10})$$

Esta última ecuación nos permite reescribir la expresión para I como

$$I = I_m \exp \left[1 - \frac{2kT_m}{E} \right] \exp \left[\left(\frac{E}{kT} \right) \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \exp \left[- \frac{T^2}{T_m^2} \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \exp \left[\left(\frac{E}{kT} \right) \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \right]. \quad (\text{B.11})$$

definiendo $\Delta = \frac{2kT}{E}$ y $\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}$, esta ecuación puede reescribirse como

$$I = I_m \times \exp \left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} (1 - \Delta) \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) - \Delta_m \right] \quad (\text{B.12})$$

Esta expresión representa una aproximación a la intensidad de la termoluminiscencia para una cinética de primer orden. Note que esta expresión es independiente del factor de frecuencia (s) y del número de portadores de carga inicialmente en los sitios de trampa (n_0).

Un procedimiento similar se puede realizar para la cinética de orden general. De las ecuaciones (2.28) y (B.7), obtenemos

$$s'' = \frac{qE}{kT_m^2} \left[\frac{n_0^{1-b} \exp \left(\frac{E}{kT_m} \right)}{1 + \Delta_m(b-1)} \right]. \quad (\text{B.13})$$

Definiendo

$$z_m = 1 + \Delta_m(b-1), \quad (\text{B.14})$$

la ecuación anterior se transforma en

$$s'' = \frac{1}{z_m} \frac{qE}{kT_m^2} n_0^{1-b} \exp \left(\frac{E}{kT_m} \right). \quad (\text{B.15})$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (2.27)

$$I = \frac{n_0}{z_m} \frac{qE}{kT_m^2} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) \left[1 + \frac{(b-1)(1-\Delta)}{z_m} \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) \right]^{\frac{b}{1-b}}. \quad (\text{B.16})$$

Para transformar esta ecuación en una que no dependa del número inicial de portadores de carga, evaluamos I en T_m . Después de varios pasos algebraicos, llegamos a

$$I_m = \frac{n_0}{z_m} \frac{qE}{kT_m^2} \left[\frac{b}{z_m} \right]^{\frac{b}{1-b}}, \quad (\text{B.17})$$

de donde

$$\frac{n_0}{z_m} \frac{qE}{kT_m^2} = I_m \left[\frac{b}{z_m} \right]^{\frac{b}{b-1}}. \quad (\text{B.18})$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación B.16, llegamos a la siguiente expresión para una cinética de orden general

$$I = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) \times \left[z_m + (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) \right]^{\frac{b}{1-b}}. \quad (\text{B.19})$$

Recordemos que en esta ecuación el valor de b debe ser diferente de la unidad. Para obtener una ecuación independiente del factor de frecuencia y del número de portadores de carga para una cinética de segundo orden, hagamos $b = 2$ en la ecuación anterior y obtenemos

$$I = 4I_m \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) \times \left[1 + \Delta_m + (1 - \Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right)\right]^{-2}. \quad (\text{B.20})$$

Las ecuaciones y aproximaciones estudiadas en esta sección representan la base para algunos programas de deconvolución y fueron las primeras ecuaciones estudiadas y aplicadas para determinar de forma computacional los parámetros de la termoluminiscencia. La ventaja principal de estas ecuaciones es que son independientes del número inicial de portadores de carga atrapados (n_0) y del factor de frecuencia (s), los cuales presentan incertidumbres muy altas.

Apéndice C

Síntesis de películas delgadas de AlN

A continuación, se describen dos métodos de síntesis de AlN en forma de películas delgadas:

1.- La pulverización catódica: El crecimiento se efectúa a partir de átomos arrancados de un blanco mediante el bombardeo de iones, generalmente de Ar^+ (gas residual), producidos por una descarga de corriente directa (blanco metálico) o radiofrecuencia (blanco cerámico). Cuando la descarga contiene algún gas capaz de reaccionar con el material arrancado del blanco, se habla de pulverización catódica reactiva [79].

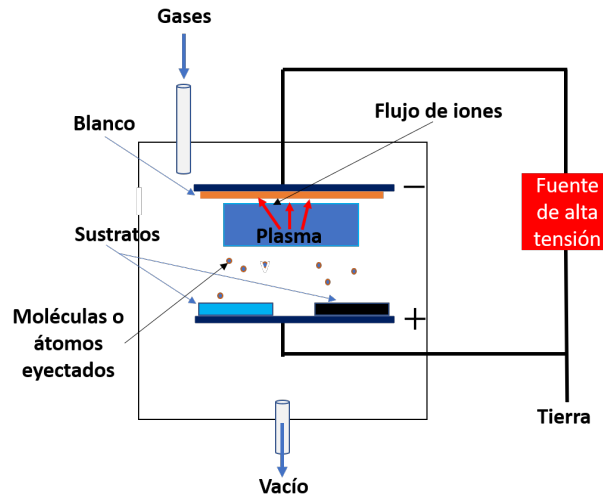


Figura C.1: Diagrama experimental de deposición por pulverización catódica reactiva.

Un esquema experimental de un sistema de pulverización catódica reactiva se muestra en la figura D.1. Los componentes principales son: una cámara de vacío, una fuente de alta tensión, un sistema de inyección de gases y dos electrodos. Por ejemplo, para sintetizar AlN por este método, se coloca Al como blanco y se utiliza N_2 como gas reactivo. Así, la reacción química esperada es



Recientemente, algunos grupos de investigación han obtenido películas de AlN por el método de pulverización catódica reactiva. Por ejemplo, Merks et al. (2019), creó bibliotecas de películas de nitruro de aluminio dopadas con Eu^{+3} sobre un sustrato de cuarzo de sílice. Obtuvieron películas de alta pureza con una emisión roja intensa bajo una excitación con luz de 210 nm a 240 nm , que podrían tener aplicaciones en celdas fotovoltaicas [40]. Peng et al. (2016), sintetizó

AlN para posibles aplicaciones en sensores acústicos de superficie flexible (SAW). Para ello, depositaron las películas delgadas de AlN sobre sustratos de aleación flexible, como Hastelloy (aleación de cobalto, níquel, cromo y molibdeno) y un sustrato de Si [64].

2.-Deposición mediante láser pulsado (PLD): En términos generales, esta técnica consiste en la evaporación ultrarrápida (del orden de $10^{-3} s$ a $10^{-9} s$) de un material blanco por medio de un láser pulsado de alta potencia ($10^4 W/cm^2$ a $10^9 W/cm^2$). Los láseres más comunes utilizados para este propósito son Ar^+ ($500 nm$), rubí ($700 nm$), Nd-YAG ($1060 nm$) y láseres excimer que emiten en el UV. Al enfocar el haz utilizando lentes adecuadas, se logra tener una gran cantidad de energía en regiones muy confinadas. Debido a la lentitud de los procesos de conductividad térmica, sólo una pequeña cantidad del material se calienta a una elevada temperatura, tan alta que el material se evapora congruentemente [79]. El material evaporado se recombina con las especies presentes en la ablación. La forma que toma el plasma se conoce como pluma, y este plasma se deposita sobre el sustrato, conservando con gran fiabilidad la estequiometría del compuesto evaporado [80, 81]. La calidad de las películas depende de diversos factores, tales

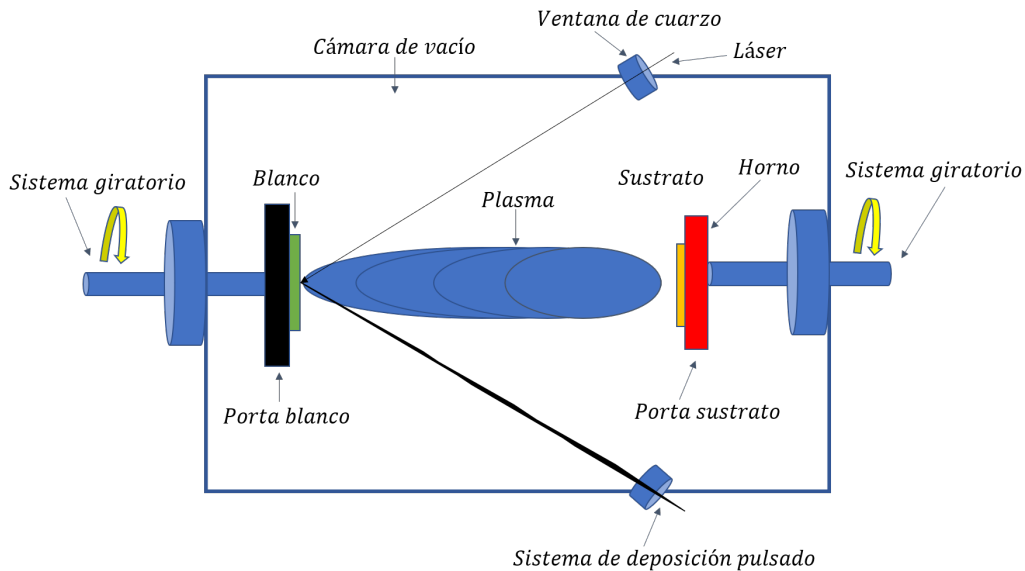


Figura C.2: Diagrama experimental de un sistema de deposición por láser pulsado.

como: la temperatura del sustrato, la longitud de onda del láser, la duración del pulso del láser, la fluencia del láser, la velocidad de deposición de las películas en el sustrato, los coeficientes de absorción, la presencia de especies eléctricamente cargadas, la diferencia en la volatilidad de algunos componentes del blanco, la distancia entre el blanco y el sustrato, y la velocidad de rotación del blanco en relación con el láser [80].

Existen algunos antecedentes de películas de AlN crecidas mediante ablación láser. Algunos ejemplos son: Liu et al. (2017), que depositaron películas de $AlN/Pt/ZnO$ sobre un sustrato piezoeléctrico Langasite (LGS) para aplicaciones de sensores de onda acústica de superficie [81]. Cabe mencionar que en este trabajo primero se depositó la película de Pt directamente sobre el sustrato, posteriormente se introdujo el ZnO para provocar la cristalización, y finalmente se depositó una capa de recubrimiento de AlN sobre la película para mejorar la estabilidad química del sistema [81]. Wang et al. (2015), sintetizaron películas de AlN sobre un sustrato de Si para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [41].

Bibliografía

- [1] Azorín-Nieto J. Thermoluminescence of metallic oxides. Development and applications in Mexico: an overview. *Applied Radiation and Isotopes*, 138:35–39, 2018.
- [2] Furetta C. and Weng P.S. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific Pub Co Inc, 1998.
- [3] De Gruijl F.R. Skin Cancer and Solar UV Radiation. *European Journal of Cancer*, 35(14):2003–2009, 1999.
- [4] Kricker A., Armstrong B.K., Goumas C., Litchfield M., Begg C.B., Hummer A.J., Marrett L.D., Theis B., Millikan R.C., Thomas N., Culver H.A., Gallagher R.P., Dwyer T., Rebbeck T.R., Kanetsky P.A., Busam K., From L., Mujumdar U., Zanetti R., and Berwick M. Ambient UV, personal sun exposure and risk of multiple primary melanomas. *Cancer Causes Control*, 18:295–304, 2007.
- [5] D’Orazio J., Jarrett S., Amaro-Ortiz A., and Scott T. UV radiation and the Skin. *International Journal of Molecular Sciences*, 14:12222–12248, 2013.
- [6] McKenzie R.L., Liley J.B., and Björn L.O. UV radiation: balancing risks and benefits. *Photochemistry and photobiology*, 85(1):88–98, 2009.
- [7] Harrell C.R., Djonov V., Fellabaum C., and Volarevic V. Risks of using sterilization by gamma radiation: the other side of the coin. *International Journal of Medical Sciences*, 15(3):274, 2018.
- [8] Tritsch G.L. Food irradiation. *Nutrition (Burbank, Los Angeles County, Calif.)*, 16(7-8):698–701, 2000.
- [9] Wakabayashi K., Nagao M., Chung T.H., Yin M., Karai I., Ochiai M., Tahira T., and Sugimura T. Appearance of direct-acting mutagenicity of various foodstuffs produced in Japan and Southeast Asia on nitrite treatment. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 158(3):119–124, 1985.
- [10] Horowitz Y.S. The theoretical and microdosimetric basis of thermoluminescence and applications to dosimetry. *Physics in Medicine & Biology*, 26(5):765, 1981.
- [11] Malthes A.L.M.C., Freitas M.B., Yoshimura E.M., Umisedo N.K., and Button V.L.S.N. OSL and TL techniques combined in a beryllium oxide detector to evaluate simultaneously accumulated and single doses. *Applied Radiation and Isotopes*, 110:155–159, 2016.
- [12] Azorín J., González P.R., Lozano I.B., Rivera T., and Azorin C. Development of a new thermoluminescent phosphor based on $LiF : Mg, Ti$. *Radiation Physics and Chemistry*, 116:74–77, 2015.

- [13] Boehm M., Pitt E., and Scharmann A. Uncommon TLD materials. *Radiation protection dosimetry*, 8:139–143, 1984.
- [14] Duragkar A., Pawar A., Muley and N.R., Chopra V., Dhoble N.S., Chimankar O.P., and Dhoble S.J. Versatility of thermoluminescence materials and radiation dosimetry-A review. *Luminescence*, 34(7):656–665, 2019.
- [15] Martínez-Baltezar R., Azorín-Nieto J., and Sosa-Fonseca R. Photoluminescence of gamma-irradiated Beryllium Oxide. *Applied Radiation and Isotopes*, 176:109886, 2021.
- [16] Bulur E. Photo-transferred luminescence from BeO ceramics. *Radiation Measurements*, 42(3):334–340, 2007.
- [17] Azorín J., Gallegos A., Rivera T., Azorín J.C., and Khaidukov N. Determination of the kinetic parameters of $K_2YF_5 : Tb$ from isothermal decay of thermoluminescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 580(1):177–179, 2007.
- [18] Azorín-Nieto J., Azorín-Vega C., Rivera-Montalvo T., and Torijano-Cabrera E. Determination of the kinetic parameters of BeO using isothermal decay method. *Applied Radiation and Isotopes*, 108:8–11, 2016.
- [19] Martínez-Baltezar R., Azorín-Nieto J., Martinez-Baltazar R., and Cortés-Ortiz E. Thermoluminescent characteristics of UV-irradiated Aluminum Nitride (AlN). *Applied Radiation and Isotopes*, 200:110977, 2023.
- [20] Martínez-Baltezar R. and Azorín-Nieto J. Analysis of the BeO thermoluminescent glow curve by the deconvolution method. *Applied Radiation and Isotopes*, 150:53–56, 2019.
- [21] Bulcar K., Oglakci M., Kaynar U.H., Ayvacikli M., Souadi G., Topaksu M., and Can N. Thermoluminescence glow curve analysis and evaluation of trapping parameters of dysprosium doped lanthanum calcium borate $La_2CaB_{10}O_{19}$. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 489:58–68, 2021.
- [22] Morales-Hernández A., Zarate-Medina J., Contreras-García M.E., Azorín-Nieto J., and Rivera-Montalvo T. Synthesis and thermoluminescence of $LaAlO_3 : Pr^{3+}$ to UVC radiation dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*, 118:12–17, 2016.
- [23] Aşlar E., Şahiner E., Polymeris G.S., and Meriç N. Determination of trapping parameters in BeO ceramics in both quenched as well as reconstructed thermoluminescence glow curves using various analysis methods. *Applied Radiation and Isotopes*, 129:142–151, 2017.
- [24] Favalli A., Furetta C., and Cruz-Zaragoza E. Variation of the peak temperature at the maximum as a function of dose in thermoluminescent phosphors. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 161(5):279–287, 2006.
- [25] Bos A.J.J. Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements*, 41:S45–S56, 2007.
- [26] Bacci C., Bernardini P., Damilano A., Furetta C., and Rispoli B. Kinetics parameters in BeO thermoluminescent material. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22:1751–1757, 1989.
- [27] Noh A.M., Amin Y.M., Mahat R.H., and Bradley D.A. Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters. *Radiation Physics and Chemistry*, 61(3-6):497–499, 2001.

- [28] Azorín-Nieto J. Luminiscence dosimetry: theory and applications. 1990.
- [29] Horowitz Y.S. and Moscovitch M. Highlights and pitfalls of 20 years of application of computerised glow curve analysis to thermoluminescence research and dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry*, 153(1):1–22, 2013.
- [30] Yacobi B.G. and Holt D.B. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Springer, 1990.
- [31] Kittel C. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc, 2005.
- [32] Sole J.G., Bausa L.E., and Jaque D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. Hoboken, NJ : J. Wiley., 2005.
- [33] Ogorodnikov I.N., Kruzhalov A.V., and Kuznetsov A.Y. Thermoluminescence, point defects and recombination processes in BeO and LiB_3O_5 single crystals. *Radiation Protection Dosimetry*, 65(1-4):109–112, 1996.
- [34] Ogorodnikov I.N., Petrenko M.D., and Ivanov V.Y. Low-temperature luminescence and thermoluminescence from BeO: Zn single crystals. *Optical Materials*, 62:219–226, 2016.
- [35] Mousavi S.H., Gharavi M.A., Haratizadeh H., Kitai A., and De Oliveira P.W. One dimensional aluminum nitride nanostructures: Synthesis, structural, and luminescence properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(9):8284–8288, 2011.
- [36] Trinkler L., Berzina B., Auzina A., Benabdesselam M., and Iacconi P. Use of aluminum nitride for UV radiation dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 580(1):354–357, 2007.
- [37] Xie L., Zhang H., Xie X., Wang E., Lin X., Song Y., Liu G., and Chen G. Structure and Optical Properties of AlN Crystals Grown by Metal Nitride Vapor Phase Epitaxy with Different V/III Ratios. *ACS omega*, 7(27):23497–23502, 2022.
- [38] Zheng M., Jia Q., Zhu S., and Liu X. Large scale synthesis and photoluminescent property of ultra-long AlN nanowires via a NH_4Cl assisted chemical vapor reaction method. *Ceramics International*, 44(6):7267–7272, 2018.
- [39] Wang X.J., Xie R.J., Dierre B., Takeda T., Suehiro T., Hirosaki N., Sekiguchi T., Li H., and Sun Z. A novel and high brightness $AlN : Mn^{2+}$ red phosphor for field emission displays. *Dalton Transactions*, 43(16):6120–6127, 2014.
- [40] Merckx E.P.J., Lensvelt T.G., and Van der Kolk E. Modelling and optimization of UV absorbing photovoltaic windows using a thin film AlN: Eu^{3+} luminescence library. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200:110032, 2019.
- [41] Wang W., Yang W., Liu Z., Wang H., Wen L., and Li G. Interfacial reaction control and its mechanism of AlN epitaxial films grown on Si (111) substrates by pulsed laser deposition. *Scientific reports*, 5(1):11480, 2015.
- [42] Aleksandrov I.A. and Zhuravlev K.S. Luminescence line shapes of band to deep centre and donor-acceptor transitions in AlN. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(43):435501, 2020.

- [43] Alden D., Harris J.S., Bryan Z., Baker J.N., Reddy P., Mita S., Callsen G., Hoffmann A., Irving D.L., Collazo R., and Sitar Z. Point-defect nature of the ultraviolet absorption band in AlN. *Physical Review Applied*, 9(5):054036, 2018.
- [44] Gamov I., Hartmann C., Straubinger T., and Bickermann M. Photochromism and influence of point defect charge states on optical absorption in aluminum nitride (AlN). *Journal of Applied Physics*, 129(11), 2021.
- [45] Furetta C. and Weng P.S. *Operational thermoluminescence dosimetry*. World Scientific, 1998.
- [46] Trinkler L., Christensen P., Larsen N.A., and Berzina B. Thermoluminescence properties of AlN ceramics. *Radiation measurements*, 29(3-4):341–348, 1998.
- [47] Yanagida T., Fujimoto Y., Kawaguchi N., and Yanagida S. Dosimeter properties of AlN. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121(1420):988–991, 2013.
- [48] Trinkler L., Berzina B., Auzina A., Benabdesselam M., and Iacconi P. UV light energy storage and thermoluminescence in AlN ceramics. *physica status solidi c*, 4(3):1032–1035, 2007.
- [49] Onoda Y., Kimura H., Kato T., Fukuda K., Kawaguchi N., and Yanagida T. Thermally stimulated luminescence properties of Eu-doped AlN ceramic. *Optik*, 181:50–56, 2019.
- [50] Kojima K., Okada G., Fukuda K., and Yanagida T. Influence of SrF_2 -doping in AlN ceramics on scintillation and dosimeter properties. *Radiation Measurements*, 94:78–82, 2016.
- [51] Choudhary R.K., Soni A., Mishra P., Mishra D.R., and Kulkarni M.S. Synthesis of aluminum nitride thin films and their potential applications in solid state thermoluminescence dosimeters. *Journal of luminescence*, 155:32–38, 2014.
- [52] Sunta C.M. *Unraveling thermoluminescence*, volume 202. Springer, 2014.
- [53] Vij D.R. *Luminescence of Solids*. Springer Science+Business Media, 1998.
- [54] Chen R., McKeever S.W.S., and Durrani S.A. Solution of the kinetic equations governing trap filling. Consequences concerning dose dependence and dose-rate effects. *Physical Review B*, 24(9):4931, 1981.
- [55] Bulur E. and Goksu H.Y. OSL from BeO ceramics: New observations from an old materials. *Radiation Measurements*, 29(6):639–650, 1998.
- [56] Bulur E. and Yeltik A. Optically stimulated luminescence from BeO ceramics: An LM-OSL study. *Radiation Measurements*, 45(1):29–34, 2010.
- [57] Kitis G., Polymeris G.S., and Pagonis V. Stimulated luminescence emission: From phenomenological models to master analytical equations. *Applied Radiation and Isotopes*, 153:108797, 2019.
- [58] Furetta C. *Handbook of thermoluminescence*. World Scientific, 2010.
- [59] Randall J.T. and Wilkins M.H.F. Phosphorescence and electron traps-I. the study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society A*, 184:366–389, 1945.

- [60] Algarve F.J. and Caldas L.V.E. Determination of the kinetic parameters of BeO thermoluminescent sample using different methods. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 6(2):01–12, 2018.
- [61] Garlick G.F.J. and Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society*, 60:574–590, 1948.
- [62] Chen R. Glow Curves with General Order Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(9):1254–1257, 1969.
- [63] Peng J., Kitis G., Sadek A.M., E.C.K Asal, and Li Z. Thermoluminescence glow-curve deconvolution using analytical expressions: A unified presentation. *Applied Radiation and Isotopes*, 168:109440, 2021.
- [64] Peng J., Dong Z., and Han F.Q. tgcd: An R package for analyzing thermoluminescence Glow Curves. *SoftwareX*, 5:112–120, 2016.
- [65] Kitis G., Gomez-Ros J.M., and Tuyn J.W.N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(19):2636, 1998.
- [66] Azorín-Nieto J., Furetta C., Ortiz-Martínez E., and Azorin-Vega C. Calculation of the half life for the thermoluminescent signal of beryllium oxide. *Applied Radiation and Isotopes*, 186:110291, 2022.
- [67] Furetta C. and Kitis G. Models in thermoluminescence. *Journal of materials science*, 39:2277–2294, 2004.
- [68] Cherepy N.J., Payne S.A., Harvey N.M., Åberg D., Seeley Z.M., Holliday K.S., Tran I.C., Zhou F., Martinez H.P., Demeyer J.M., and Drobshoff A. Red-Emitting Manganese-Doped Aluminum Nitride Phosphor. *Optical Materials*, 54:14–21, 2016.
- [69] Liang H., Mei Z., Ye D., Li J., Hong W.C., Zhang Q., Liu Y., Gu L., Yu R., Lu Y., and Du X. Dual-functional crystalline BeO layer in enhancement-mode ZnO/Si thin film transistors. *Phys. Status Solidi RRL*, 11(5):3–9, 2017.
- [70] Cullity B.D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [71] Skoog D.A, Holler F.J., and Nieman T. *Principios de análisis instrumental*, volume 5. McGraw-Hill Madrid, 2001.
- [72] Gaddy B.E., Bryan Z., Bryan I., Kirste R., Xie J., Dalmau R., Moody B., Kumagai Y., Nagashima T., Kubota Y., Toru K., Akinori K., Collazo S., Zlatko R., and Douglas L.I. Vacancy compensation and related donor-acceptor pair recombination in bulk AlN. *Applied Physics Letters*, 103(16), 2013.
- [73] Aleksandrov I.A., Mansurov V.G., Plyusnin V.F., and Zhuravlev K.S. Time-resolved photoluminescence characterization of 2 eV band in AlN. *physica status solidi c*, 12(4-5):353–356, 2015.
- [74] Schulz T., Albrecht M., Irmscher K., Hartmann C., Wollweber J., and Fornari R. Ultra-violet luminescence in AlN. *physica status solidi (b)*, 248(6):1513–1518, 2011.
- [75] Schulz T., Irmscher K., Albrecht M., Hartmann C., Wollweber J., and Fornari R. n-type conductivity in sublimation-grown AlN bulk crystals. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 1(4):147–149, 2007.

-
- [76] Halperin A. and Braner A.A. Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves. *Physical Review*, 117(2):408–415, 1960.
- [77] Chen R., Kirsh Y., and Townsend P.D. Models for the sensitization of thermoluminescence in silica fibres. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 18(1-2):13–17, 1991.
- [78] Karmakar M., Bhattacharyya S., Sarkar A., Mazumdar P.S., and Singh S.D. Analysis of thermoluminescence glow curves using derivatives of different orders. *Radiation Protection Dosimetry*, 175(4):493–502, 2017.
- [79] Vigil O., Martel A., and Picquart M. *Física de Semiconductores*. Trillas, 2008.
- [80] Christen H.M. and Eres G. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(26):264005, 2008.
- [81] Liu X., Peng B., Zhang W., Zhu J., Liu X., and Wei M. Novel AlN/Pt/ZnO electrode for high temperature SAW sensors. *Materials*, 10(1):69, 2017.

Apéndice D

Artículos Publicados



Thermoluminescent characteristics of UV-irradiated Aluminum nitride (AlN)

Rodrigo Martínez-Baltezar^{a,*}, Juan Azorín-Nieto^a, Ricardo Martínez-Baltazar^b, Emma Cortés-Ortiz^{a,b}

^a Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Mexico City, Mexico

^b Universidad Tecnológica de México-UNITEC MÉXICO-Campus Los Reyes, Mexico City, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Thermoluminescence

Aluminum nitride

Chemical vapor deposition

ABSTRACT

This paper presents results of studying the thermoluminescence (TL) properties of aluminum nitride (AlN) synthesized by chemical vapor deposition (CVD) method. Previously to study the TL properties, the phosphor was characterized by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR), photoluminescence (PL), and electron microscopy (EDS-SEM). TL studies were performed after ultraviolet (UV) irradiation using the whole spectrum of the xenon (Xe) lamp. XRD results show that AlN has a hexagonal crystalline structure. EDS-SEM analysis revealed the presence of oxygen (O) and Carbon (C) impurities in the powders. FT-IR spectroscopy lets us discuss the distribution of these impurities in the crystalline structure. The sample with 9.54% of C and 7.36% of O exhibits a TL glow curve with a predominant peak around 450 K, and according to the deconvolution method was found that the glow curve is composed by six peaks each one centered at 383, 446, 478, 540, 587 and 637 K. The TL response as a function of dose fits a logarithmic increasing function along the dose range studied: These results suggest that AlN is a promising material for application as a TL dosimeter for UV radiation.

1. Introduction

UV radiation is a known prominent physical carcinogenic agent in our natural environment and several researchers have related the exposure to UV radiation with erythematous, malignant melanoma, and other skin diseases (De Gruijl, 1999; D'Orazio et al., 2013; Krickler et al., 2007). Therefore, from a biochemical point of view, it is very important monitoring UV radiation. Rivera-Montalvo et al., 2005 have proposed some TL materials for measuring UV exposure.

Aluminum nitride (AlN) has many interesting properties for applications related with luminescence phenomena (Zheng et al., 2018; Chen et al., 2007). These properties include high thermal conductivity, low thermal expansion coefficient, high electric resistance, good mechanical resistance, excellent chemical stability, high color purity, low saturation current, suitable emissions in its emission spectrum, and cathodoluminescent steadiness (Merkx et al., 2019; Zheng et al., 2018). AlN has been considered for possible applications in solid state illumination (as an alternative to $Y_2O_3:Er^{3+}$ fluorescent lamps), full-color field emissions displays, and photoelectronic and optoelectronic devices, in

addition, this material can be applied in the production of electrical energy through photovoltaic cells integrated into buildings, among many other possible applications of this material (Wang et al., 2014; Liu et al., 2017; Wang et al., 2014; Merkx et al., 2019).

In recent years AlN has been synthesized through various pathways, including direct sublimation, solid-state reaction, direct nitridation, chemical vapor deposition, arc-discharge, carbothermal reduction, metal-organic routes, reactive sputtering, and laser ablation (Zhang et al., 2001; Cherepy et al., 2016; Lei et al., 2009; Merkx et al., 2019; Zheng et al., 2018; Chen et al., 2007). Thin films of AlN doped with Eu^{3+} and deposited on silica substrate grown through the reactive magnetron sputtering method show some interesting properties for applications in luminescence devices, such as intense red emission under 210–240 nm UV excitation, which could have applications in photovoltaic cells (Merkx et al., 2019). Thin films of AlN synthesized by laser ablation showed promising properties for applications in optoelectronics devices (Wang et al., 2015). Also, it is possible to obtain AlN powder by the CVD method (Zheng et al., 2018). These methods have been used successfully for producing AlN with excellent optical properties, suggesting a future

* Corresponding author.

E-mail address: martinez_rodrigo17@hotmail.com (R. Martínez-Baltezar).

potential application in photoelectronic devices.

Several papers report that this material presents a hexagonal crystalline structure with a large energy bandgap of 6.2 eV (Chen et al., 2007; Zheng et al., 2018; Cherepy et al., 2016). These last and other properties described above show that AlN is a promising material for different applications.

This paper reports the results of the analysis of the glow curve of AlN synthesized by the CVD method assisted with NH_4Cl using the deconvolution method which employs library "tgcd" in R (Peng et al., 2016) to determine the TL kinetic parameters as well as the TL response as a function of the UV exposure.

2. Materials and methods

2.1. Experimental

Aluminum (Al) powder (99.9%+) and analytical reagent ammonium chloride (NH_4Cl) powder were used as raw materials. Al and NH_4Cl (99.5%) powders (3:2 wt ratio) were mixed in a corundum mortar; this mixture was placed in a corundum boat with a lid, and finally, the corundum boat was placed in the center of a corundum tube and fired at 1000 °C for 3 h as reported by Zheng et al., (2018). The crystal structure of the resultant powder was determined by XRD, using a Bruker D-8 Advanced X-ray diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ -radiation, $\lambda = 0.15418$ nm and nickel filter by the Bragg-Brentano technique. The morphology was characterized using a JSM-6390LV JEOL scanning electron microscope (SEM) at an acceleration voltage of 20 kV, and the chemical composition by means of energy dispersion spectroscopy (EDS) using a Pentafet Oxford Si-Li detector, installed in the SEM. The infrared (IR) spectrum of AlN powder was obtained using FT-IR (Perkin-Elmer GX-2000 System) with an attenuated total reflectance unit (Smith diamond DuranSample II). IR spectrum was recorded using 64 scans in the range of 2000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} with 4 cm^{-1} resolution. PL emission and excitation spectra of irradiated and non-irradiated AlN samples were obtained using a spectrophotometer Perkin Elmer 650-10s. The excitation light source comes from a 150 W Xenon lamp with a resolution of 0.5 nm, using various excitation and emission wavelengths.

Irradiations at different times of exposure to UV radiation were carried out using the whole UV spectrum of a Xe UV-lamp Newport® 70510 by Oriel Instruments USA at 15 s, 30 s, 1 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, and 30 min. TL readings were made in a Harshaw 3500 TL analyzer (Thermo Scientific, USA) from 50 °C up to 390 °C at a heating rate of 2 °C $\cdot$ s $^{-1}$ with a nitrogen atmosphere in order to reduce the thermal noise resulting from the heating planchet of the TL reader. Repeatability was determined making 5 measurements. In order to determine the kinetic parameters TL glow curve analysis was carried out by deconvolution method using "tgcd" in "R" Package (Peng et al., 2016), evaluating the fit effectiveness by means of the figure of merit (FOM). According with Topaksu et al., 2015 FOM values greater than 5% indicated a poor fit, FOM values between 0.0% and 2.5% indicated a good fit, FOM values between 2.5% and 3.5% is small flow, and >3.5% is bad fit (Misra and Eddy, 1979; Balian and Eddy, 1977). The TL response as a function of dose through the range studied was obtained by using OriginPro 9.0. Fading experiments were carried out for different storage times in dark conditions.

2.2. Thermoluminescence glow curve deconvolution ("tgcd" in R package)

This package was developed by Peng et al. (2016). Function "tgcd" is used for deconvoluting thermoluminescence glow curves represented by the empirical expression of general order kinetics (Kitis et al., 1998; Pagonis et al., 2006) or by the semi-analytical expression derived from the one trap-one recombination (OTOR) model (Kitis and Vlachos, 2013) using the Levenberg-Marquardt algorithm (plus supports for constraining and fixing parameters). Kitis et al. (1998) developed the

general order empirical expression for a Glow peak which is given by

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \left((b-1)(1-x_m) \frac{T^2}{T_m^2} \exp v + Z_m \right) \exp v^{-\frac{b}{b-1}}$$

in this equation

$$x_a = \frac{2kT}{E}$$

$$x_b = \frac{2kT_m}{E}$$

$$\exp v = \exp \left(\frac{E}{kT_m} \frac{T - T_m}{T_m} \right)$$

$$Z_m = 1 + (b-1)x_b$$

where b is the kinetics order, I is the TL intensity, E is the activation energy, k is the Boltzmann constant, T is the temperature, T_m is the temperature at the maximum of a peak and I_m is the maximum TL intensity (Abramowitz and Stegun, 1972). This model contains four free parameters which are I_m , E , T_m and b . This deconvolution model also let us to set both parameters and restrictions.

3. Results

Fig. 1 shows the results obtained from X-Ray diffraction pattern of the powder samples revealed only the presence of hexagonal AlN with lattice parameters of $a=3.111$ y $c=3.978$ (JCPDS card No.03-1169). Fig. 2 shows SEM-EDS spectrum, the analysis of this spectrum show that the samples are composed for 52.64% of N, and 31.43% of Al, with the following impurities C (8.13%), O (7.42%), Si (0.14%), and Fe (0.12%) in atomic percent. As shown in Fig. 3, the absorption peaks at 667 cm^{-1} and 1340 cm^{-1} contribute to transversal optic (TO) Al-N stretching vibration and longitudinal optic (AlN) (LO) stretching vibration, respectively (Zheng et al., 2018). The absorption peak at 1648 cm^{-1} corresponds to H-O-H bending frequencies of absorbed water. PL emission and excitation spectra of irradiated and non-irradiated samples of AlN: C,O were studied using a spectrophotometer Perkin Elmer 650-10s. The excitation and emission light sources come from a 150 W Xenon lamp with a resolution of 0.5 nm. For to both spectrum the PL signal was negligible.

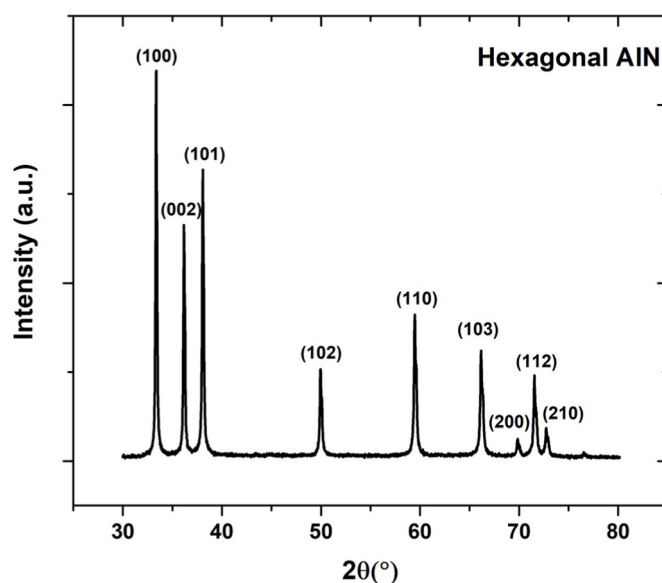


Fig. 1. XRD pattern of AlN synthesized by the CVD method assisted with NH_4Cl .

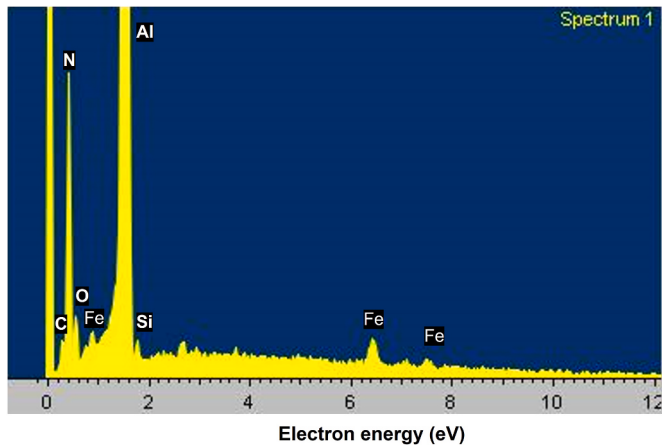


Fig. 2. SEM-EDS spectrum of AlN synthesized by the CVD method assisted with NH_4Cl .

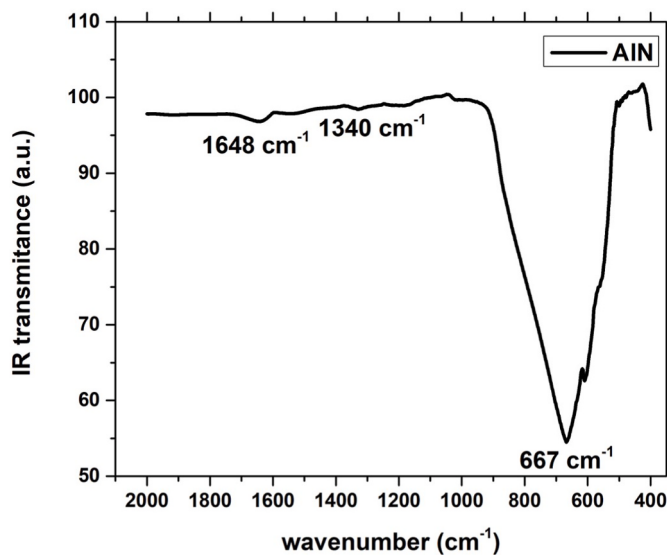


Fig. 3. FT-IR absorbance spectrum of AlN synthesized by the CVD method assisted with NH_4Cl .

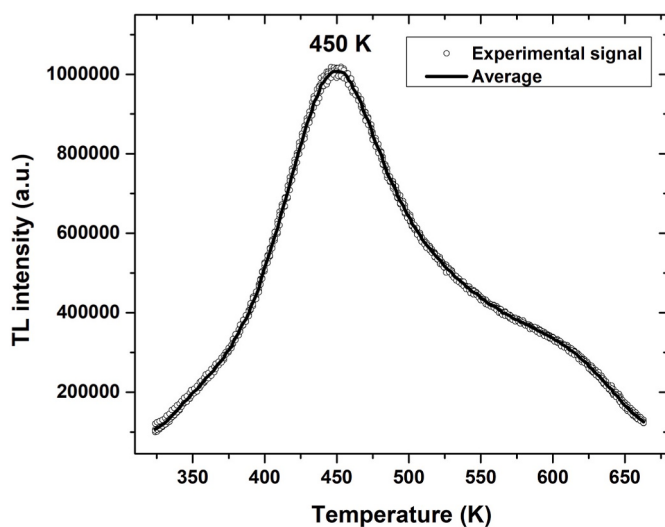


Fig. 4. Experimental TL glow curves of AlN: C,O irradiated with UV radiation at a time of 30 min and registered at a heating rate of 2 K s^{-1} .

Fig. 4 shows the TL glow curve of AlN: C,O irradiated at a time of 30 min and registered at a heating rate of 2 K s^{-1} . This curve presents a predominant peak around 450 K. The results obtained applying the package 'tgcd' in R method showed that the glow curve of AlN: C,O is composed by six peaks centered at around 358, 412, 453, 523, 569 and 618 K, as is shown in Fig. 5. This fit has a FOM equal to 0.624. The results for activation energy, kinetic factor and frequency factor for each peak are shown in Table 1. Fig. 6 show the evolution of TL glow curve as a function of UV exposure time. The TL response as a function of UV exposure time was fitted a logarithmic function in the range of 15 s–30 min of exposure, as it is shown in Fig. 7. Repeatability is shown in Fig. 8 with coefficients of variation less than 3%. At the end of 19 h under same experimental conditions a 43% fading value was obtained, as shown in Fig. 9.

4. Discussion

Aluminum nitride has been studied by various research groups and has been found to have various optical properties of interest for applications in optoelectronic and photoelectric devices (Chen. et al., 2007; Zheng et al., 2018; Lei et al., 2009; Xu et al., 2017). Despite all these reports concerning photoluminescent properties, no reference study on thermoluminescent properties has been reported to date, this study could suggest possible applications of the material in the field of thermoluminescence. In a previous work Zheng et al., (2018) found that AlN powder grown by the NH_4Cl -assisted chemical vapor deposition (CVD) technique has excellent photoluminescent properties, however, our experiments did not show photoluminescent emission or excitation bands. However, our material presented excellent thermoluminescent properties, which suggest that the optical centers that give rise to phosphorescent and fluorescent emission are independent. Another striking result is the logarithmic dependence of the TL response as a function of the UV exposure time, due that most of the thermoluminescences materials suggests a linear. In fact, the main applications of TL to solid state dosimetry are based on this principle. Other papers (Martínez-Baltezar and Azorín-Nieto, 2019) suggest that it is not necessary that the relation between the TL response and the exposure to fit a linear relationship.

5. Conclusions

The AlN: C,O synthesized by the CVD technique showed 6 characteristic TL glow peaks centered at 356, 411, 452, 522, 568, and 617 K, despite this material does not present photoluminescent emissions,

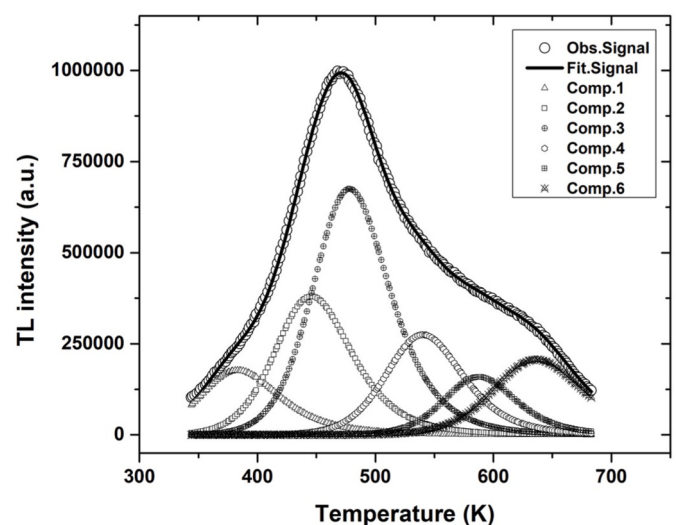


Fig. 5. Glow curve of AlN: C,O irradiated with UV radiation, deconvoluted by 'tgcd' in R method.

Table 1
Kinetic parameters obtained by package “tgc” in R deconvolution method.

Peak	<i>b</i>	<i>E_M</i> (eV)	<i>T_M</i> (K)	<i>s</i> (s ⁻¹)
1	2.000	0.500	356	9.56×10^5
2	2.000	0.588	411	1.15×10^6
3	2.000	0.648	452	1.08×10^6
4	1.511	1.028	522	6.97×10^8
5	2.000	1.348	569	8.04×10^{10}
6	2.000	1.248	617	1.094×10^9

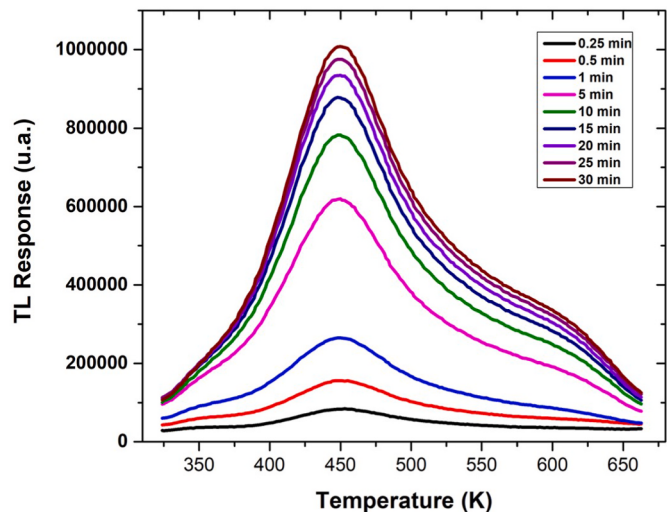


Fig. 6. Glow curves of AlN: C,O irradiated at different UV radiation doses.

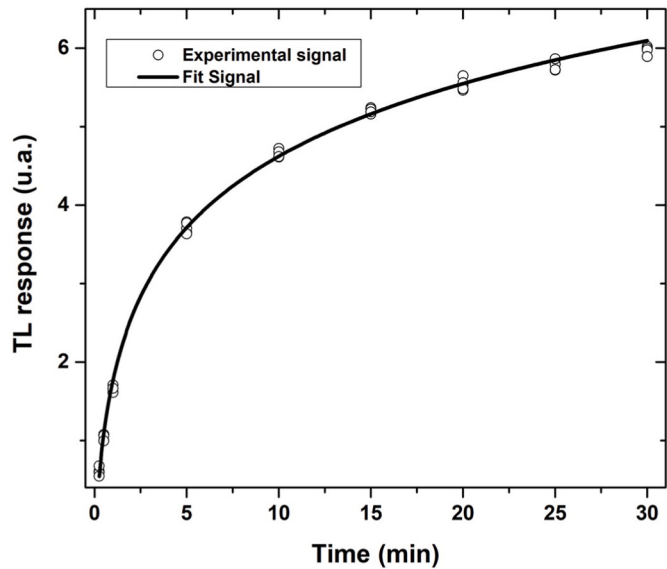


Fig. 7. TL response as a function of UV exposure time of AlN: C,O.

which suggests that the TL glow peaks are not related to the photoluminescent emission centers. These TL glow peaks could be related to oxygen and carbon impurities introduced during the AlN synthesis process. The TL response as a function of UV exposure time showed a logarithmic dependence with a good repeatability (CV<3%). It can be concluded that the AlN: C,O synthesized with the CVD technique has excellent TL properties that suggest this material a good candidate for applications in UV radiation dosimetry.

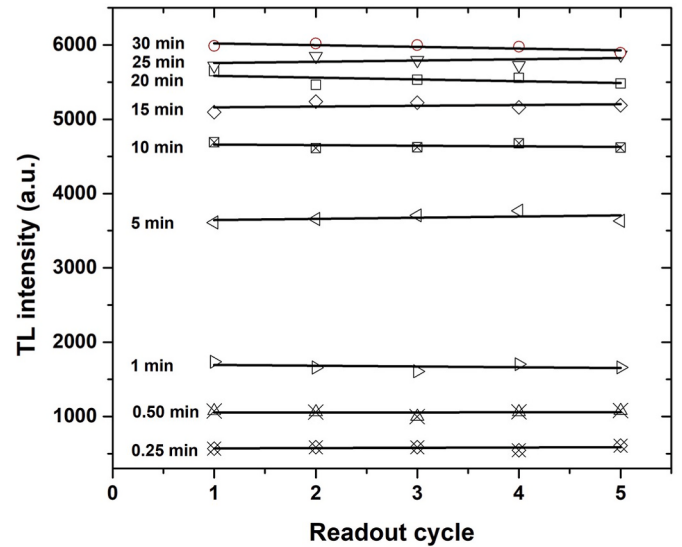


Fig. 8. Repeatability of AlN: C,O during 5 readout TL cycles.

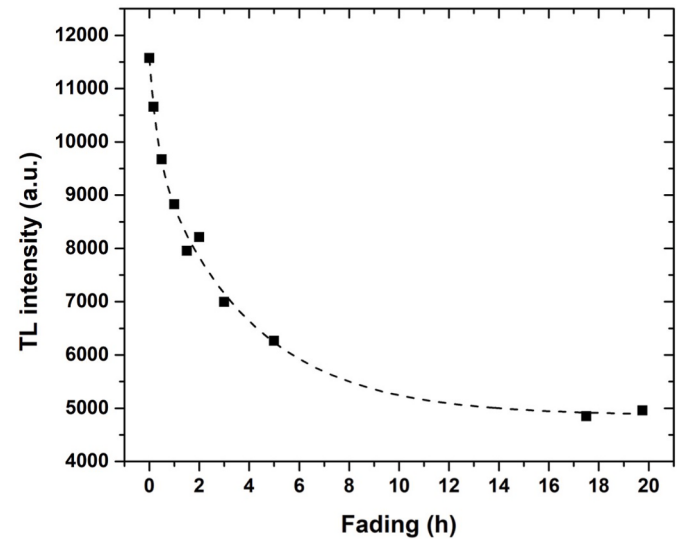


Fig. 9. TL response of AlN: C,O as a function of storage time.

CRedit authorship contribution statement

Rodrigo Martínez-Baltezar: Investigation. **Juan Azorín-Nieto:** Investigation. **Ricardo Martínez-Baltazar:** Investigation. **Emma Cortés-Ortiz:** Investigation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

The authors do not have permission to share data.

Acknowledgments

The authors acknowledge to CONAHCYT for the scholarship granted to Rodrigo Martínez-Baltezar and Emma Cortés-Ortiz and to the

electronic microscopy central laboratory of UAM-I for SEM-EDS studies.

References

- Abramowitz, M., Stegun, I.A., 1972. HANDBOOK OF MATHEMATICAL FUNCTIONS WITH FORMULAS, GRAPHS, AND MATHEMATICAL TABLES. National Bureau of Standards (Tenth Printing, Washington, D.C.
- Balian, H.G., Eddy, N.W., 1977. FIGURE-OF-MERIT (FOM), an IMPROVED criterion over the normalized CHI-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks. *Nucl. Instrum. Methods* 145, 389–395.
- Chen, G., Ye, H., Yan, G., 2007. Synthesis of monocrystal aluminum nanowires at low temperature. *J. Appl. Phys.* 101, 1–5.
- Cherepy, N.J., Payne, S.A., Harvey, N.M., Åberg, D., Seeley, Z.M., Holliday, K.S., Tran, I. C., Zhou, F., Martinez, H.P., Demeyer, J.M., Drobshoff, A.D., Srivastava, A.M., Comanzo, H.A., Schlagel, D.L., Lograsso, T.A., 2016. Red-emitting manganese-doped aluminum nitride phosphor. *Opt. Mater.* 54, 14–21.
- D’Orazio, J., Jarrett, S., Amaro-Ortiz, A., Scott, T., 2013. UV radiation and the skin. *Int. J. Mol. Sci.* 14, 12222–12248.
- De Gruijl, F.R., 1999. Skin cancer and solar UV radiation. *Eur. J. Cancer* 35 (14), 2003–2009.
- Kitis, G., Gomes-Ros, J.M., Tuyn, J.W.N., 1998. Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *J. Phys. D Appl. Phys.* 31 (19), 2636–2641.
- Kitis, G., Vlachos, N.D., 2013. General semi-analytical expressions for TL, OSL and other luminescence stimulation modes derived from the OTOR model using the Lambert W function. *Radiat. Meas.* 48, 47–54.
- Kricker, A., Armstrong, B.K., Goumas, C., Litchfield, M., Begg, C.B., Hummer, A.J., Marrett, L.D., Theis, B., Millikan, R.C., Thomas, N., Culver, H.A., Gallagher, R.P., Dwyer, T., Rebbeck, T.R., Kanetsky, P.A., Busam, K., From, L., Mujumdar, U., Zanetti, R., Berwick, M., 2007. Ambient UV, personal sun exposure and risk of multiple primary melanomas. *Cancer Causes Control* 18, 295–304.
- Lei, M., Song, B., Guo, X., Guo, Y.F., Li, P.G., Tang, W.H., 2009. Large-scale AlN nanowires synthesized by direct sublimation method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 195–200.
- Liu, X., Peng, B., Zhang, W., Zhu, J., Liu, X., Wei, M., 2017. Novel AlN/Pt/ZnO electrode for High Temperature saw sensors. *2D Mater.* 10 (1), 69–78.
- Martínez-Baltezar, R., Azorín-Nieto, J., 2019. Analysis of the BeO thermoluminescent glow curve by the deconvolution method. *Appl. Radiat. Isot.* 150, 53–56.
- Merkx, E.P.J., Lensvelt, T.G., Van der Kolk, E., 2019. Modeling and optimization of UV absorbing photovoltaic windows using a thin film AlN: Eu³⁺ luminescence library. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 200, 1–7.
- Misra, S.K., Eddy, N.W., 1979. IFOM, a formula for universal assessment of goodness-of-fit of gamma ray spectra. *Nucl. Instrum. Methods* 166, 537–540.
- Pagonis, V., Kitis, G., Furetta, C., 2006. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence, 1st edition. Springer Science & Business Media.
- Peng, B., Gong, D., Zhang, W., Jiang, J., Shu, L., Zhang, Y., 2016. Effects of sputtering parameters on AlN film growth on flexible hastelloy Tapes by two-step deposition technique. *2D Mater.* 686 (8), 1–9.
- Peng, J., Dong, Z., Han, F., 2016. tgcd: an R package for analyzing thermoluminescence glow curves. *SoftwareX* 5, 112–120.
- Rivera-Montalavo, T., Furetta, C., Azorín-Nieto, J., Falcony, C., Garcia, M., Martinez, E., 2005. Thermoluminescent properties of high sensitive ZnO₂+PTFE for UV radiation dosimetry. *Mater. Sci. Forum* 480–481, 373–380.
- Wang, W., Yang, W., Liu, Z., Wang, H., Wen, L., Li, G., 2015. Interfacial reaction control and its mechanism of AlN epitaxial films grown on Si(111) substrates by pulsed laser deposition. *Sci. Rep.* 5 (11480), 1–12.
- Wang, X.J., Xie, R.J., Dierre, B., Takeda, T., Suehiro, T., Hiroaki, N., Sekiguchi, T., Li, H., Sun, Z., 2014. A novel and high brightness AlN: Mn²⁺ red phosphor for field emission displays. *Dalton Trans.* 43 (16), 6120–6127.
- Xu, J., Cherepy, N.J., Ueda, J., Tanabea, S., 2017. Red persistent luminescence in rare earth-free AlN: Mn²⁺ phosphor. *Mater. Lett.* 206, 175–177.
- Zhang, Y., Liu, J., He, R., Zhang, Q., Zhang, X., Zhu, J., 2001. Synthesis of aluminum nitride nanowires from carbon nanotubes. *Chem. Mater.* 13, 3899–3905.
- Zheng, M., Jia, Q., Zhu, S., Liu, X., 2018. Large scale synthesis and photoluminescence property of ultra-long AlN nanowires via a NH₄Cl assisted chemical vapor reaction method. *Ceram. Int.* 44, 7267–7272.

RESEARCH ARTICLE OPEN ACCESS

Thermoluminescence Characteristics of Alpha/Gamma Irradiated-Aluminum Nitride

Rodrigo Martinez-Baltezar¹  | E. F. Huerta¹ | U. Caldiño¹ | Emma Cortés-Ortiz^{1,2} | Juan Azorín-Nieto¹

¹Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México | ²Universidad Tecnológica de México-UNITEC MÉXICO-Campus Los Reyes, México City, México

Correspondence: Rodrigo Martinez-Baltezar (martinez_rodrigo17@hotmail.com) | E. F. Huerta (evelyfer09@gmail.com)

Received: 24 March 2025 | **Revised:** 24 March 2025 | **Accepted:** 2 April 2025

Funding: This work was supported by the Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.

Keywords: complex defects | deconvolution | fading | half-lives | second derivative

ABSTRACT

Aluminum nitride doped with unintentional impurities was synthesized using the $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ -assisted vapor-phase reaction method. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of the hexagonal wurtzite phase with lattice parameters $a = 3.111 \text{ \AA}$ and $c = 3.978 \text{ \AA}$. Energy-dispersive spectroscopy (EDS) detected the presence of Al, N, C, O, Si, and Fe in the aluminum nitride. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy confirmed characteristic vibrational modes, further supporting the crystalline structure. Photoluminescence (PL) analysis revealed two excitation peaks at 280 and 335 nm, associated with $\text{C}_\text{N}\text{Si}_\text{Al}$, $\text{V}_\text{Al}3\text{O}_\text{N}$, and $\text{C}_\text{N}\text{V}_\text{N}$ complex defects. The emission spectrum exhibited a predominant peak at 405 nm, in agreement with previous reports, suggesting a correlation with $\text{V}_\text{Al}2\text{O}_\text{N}$ defects. Thermoluminescence (TL) measurements showed glow curves with peaks at 460, 525, and 600 K, confirmed through second derivative and deconvolution analysis. Activation energy values (0.69 and 0.45 eV) align with those reported for Si_Al defects. The TL response displayed saturation at approximately 140 Gy, with the third peak exhibiting a linear response in the range of 12.6–136 Gy. These results highlight the potential of AlN for TL applications, emphasizing the role of unintentional impurities in defect formation and luminescence properties.

1 | Introduction

Aluminum nitride (AlN) is a wide band gap material (6.2 eV) with a wurtzite crystal structure and covalent bonding [1]. Its unique properties, including high thermal conductivity, low thermal expansion coefficient, high electrical resistivity, excellent mechanical strength, and good chemical stability, make it highly attractive for applications based on luminescence phenomena [2, 3]. Due to its exceptional thermal conductivity (320 W K/m at 300 K) and high electrical resistivity ($\rho = 10^{11} \text{ W.m}$), AlN is widely used as a heat sink in electronic and optoelectronic devices [4, 5]. Furthermore, AlN exhibits PL emissions in the UV-blue spectral region under UV irradiation, a characteristic that has become a growing interest in its potential applications

in radiation dosimetry [1, 6, 7]. These properties make AlN a promising material for applications in radiation dosimetry [8, 9]. However, a significant challenge for its practical use in dosimetric applications is its high fading at room temperature, as reported by several authors [7–11].

Trinkler et al. investigated TL properties of $\text{AlN:Y}_2\text{O}_3$ under diverse radiation sources, reporting that this material exhibits a broad glow curve ranging up to 500°C, with a peak varying from 200 to 300°C (depending on the heating rate), which is associated with a PL emission at 400 nm [9]. Yanagida et al. reported that the glow curve of AlN exhibited two TL peaks centered at 80 and 320°C, which are related to PL emissions centered at 340 nm and another at a longer wavelength, respectively [10].

This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© 2025 The Author(s). *Luminescence* published by John Wiley & Sons Ltd.

In another study, Trinkler et al. investigated the TL properties of AlN with oxygen ion implantation, reporting that this material exhibits two TL peaks centered at 80 and 220°C [11]. Onoda et al. investigated the TL properties of Eu-doped AlN, finding that this material exhibits seven TL peaks [7]. The sensitivity and TL response as a function of dose for each peak depends on Eu concentration [7]. Kojima et al. suggested that SrF incorporation into the AlN lattice suppresses electron trapping for shallow centers in AlN; as a result, charge carriers are only captured by deeper trapping centers [1]. These researchers suggest that the TL and PL AlN properties depend on specific impurities and impurity concentrations in the AlN lattice. This observation encourages further research into the TL properties of AlN with other impurities.

Carbon (C), oxygen (O), and silicon (Si) are the main unintentional impurities reported by several authors when studying the PL properties of AlN [4, 6, 12]. However, only a few studies have investigated the thermoluminescence properties of this material [8, 9].

This paper reports the results of studying the TL characteristics and dosimetric properties of alpha/gamma irradiated-AlN doped with carbon, oxygen, silicon, and iron (AlN: C, O, Si, Fe), synthesized using the NH_4Cl -assisted vapor phase reaction method. The TL glow curve shows three peaks at 465, 530, and 608 K. The TL kinetic parameters and the half-life of each peak were analyzed using the deconvolution method based on the general order kinetics model (GOK). The results show that 465 and 530 K peaks have short half-lives (< 3 days), while the third peak has a half-life of 522.4 years. The deconvolution method was also used to study TL intensity as a function of dose for each glow peak. The results show that for both the first and second peaks, TL intensity versus dose exhibits nonlinear behavior, while the third peak fits a linear behavior. These results suggest that the third peak has promising properties for applications in TL dosimetry.

2 | Materials and Methods

2.1 | Synthesis

Al (s) (Aldrich 99.9%) and NH_4Cl (s) (Aldrich 99.5%) were mixed at a weight ratio of 3:2 in a corundum mortar and placed in the center of a quartz tube. This mixture was dried at 130°C for 2 h in the center of a tubular furnace (Thermolyne F21135) under 10 L/min constant flow of N_2 (g). The temperature was raised to 1000°C, which induced a series of chemical reactions as described by Zheng et al. [3]. During this stage, the N_2 (g) flux was kept constant. After 3 h, the system was allowed to cool to room temperature, and the resulting powder was scraped off the crucible.

2.2 | Structural and Elemental Characterization

The crystalline structure of the synthesized product was determined by Bragg–Brentano X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D-8 Advance diffractometer equipped with a graphite monochromator on the diffracted beam and a $\text{Cu K}\alpha$ radiation source ($\lambda = 0.15418$ nm), operating at 40 kV and 35 mA. A nickel filter was employed to remove the $\text{Cu K}\alpha_2$ component. The morphology was studied using a JEOL JSM-6390LV

scanning electron microscope (SEM) at an acceleration voltage of 20 kV. The elemental composition was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), employing a Pentafet Oxford Si-Li detector integrated into the SEM. The characteristic vibrational modes were investigated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using a Perkin-Elmer GX-2000 system equipped with an attenuated total reflectance (ATR) unit (Smith diamond Duran Sample II). The FTIR spectrum was recorded over 64 scans, ranging from 2000 to 400 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} . The characteristic vibrational modes were also investigated by Raman spectroscopy using a Micro Raman System RM3000 spectrometer equipped with an excitation laser of 532 nm wavelength. The laser light was focused on the samples by a 100 $\times$ objective-equipped microscope. The Raman spectrum was recorded from 1500 to 0 cm^{-1} .

2.3 | Photoluminescence

PL spectra were measured using a Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3-22 spectrofluorometer equipped with a 150 W ozone-free Xe lamp. The excitation spectrum was recorded with an emission wavelength at 409 nm, in the spectral range of 250–380 nm, and the emission spectrum was measured with an excitation wavelength at 330 nm, in the spectral range of 360–600 nm.

2.4 | Thermoluminescence

The TL response as a function of dose was obtained by irradiating the samples at different doses in the range of 2.4–134.4 Gy, using an ^{241}Am source. TL glow curve was registered using a Harshaw 3500TL analyzer (Thermo Scientific, USA) at a heating rate of 2°C/s from 50°C to 400°C under a N_2 atmosphere to reduce thermal noise from the heating planchet of the TL reader. To ensure repeatability, this process was repeated five times.

Kinetic parameters were determined by the deconvolution method using the “tgcd” open-source package in R. The half-life for each TL component in the glow curve was calculated based on Eq. (15) and the deconvolution results. The TL response for each peak as a function of dose was analyzed using the software OriginPro version 9.0.

2.5 | Deconvolution Details

The “tgcd” is an open-source R package developed by Peng et al. [13] and improved by Peng et al. [14]. This package utilizes some expressions from the GOK model, semi-analytical expressions from the one-trap, one-recombination-center model (OTOR), and the modified Levenberg–Marquardt Levenberg–Marquardt algorithm to deconvolute TL curves.

To determine TL kinetics parameters, the GOK model (referred to as g1 in the “tgcd” package) was employed, given that it is the most used model by researchers in this field. Kitis et al. developed the analytical approximations for the GOK model [15]. This section outlines the key points of this derivation. The GOK equation for TL intensity is [15]

$$I(T) = s'' n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 + \frac{(b-1)s'' n_0^{b-1}}{q} \int_{T_i}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)^{\frac{b}{1-b}} \quad (1)$$

where b is the kinetic order, E is the activation energy, n_0 is the initial number of trapped electrons, q is the heating rate, and s'' is defined as

$$s'' = \frac{s}{N^{b-1}}, \quad (2)$$

where s is the frequency factor and N is the total number of electron traps in the crystal. The expression reaches its maximum at T_M , as given by the following equation:

$$1 + \frac{(b-1)}{q} s'' n_0^{b-1} \int_{T_i}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' = \left(\frac{bkT_M^2}{qE}\right) s'' n_0^{b-1} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right). \quad (3)$$

It is important to note that Equations (1) and (3) are characterized by the following integral

$$J = \int dT' e^{-\frac{E}{kT'}}. \quad (4)$$

TABLE 1 | SEM-EDS results for AlN.

Element	wt. %	at. %
Nitrogen (N)	40.56	52.64
Aluminum (Al)	46.64	31.43
Carbon (C)	5.37	8.13
Oxygen (O)	6.53	7.42
Silicium (Si)	0.22	0.14
Iron (Fe)	0.36	0.12
Others	0.32	0.12

Applying the integration by part method yields the following result

$$J = T e^{-\frac{E}{kT}} \sum_{n=1}^{\infty} n! (-1)^{n+1} \left(\frac{kT}{E}\right)^n. \quad (5)$$

Due to the TL phenomenon typically occurring at temperatures below 800 K and energy values between 0.8 and 2 eV, this equation can be approximated by

$$J = \left(\frac{kT^2}{E}\right) e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 - \frac{2kT}{E}\right]. \quad (6)$$

Using this result along with Equation (3) in Equation (1) yields the following equation

$$I = I_M b^{\frac{b}{1-b}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) \left[z_M + (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right)\right]^{\frac{b}{1-b}}, \quad (7)$$

where

$$z_M = 1 + \Delta_M(b-1), \quad (8)$$

$$\Delta = \frac{2kT}{E}, \quad (9)$$

$$\Delta_M = \frac{2kT_M}{E}. \quad (10)$$

To determine the pre-exponential factor, the following equation is used [15]:

$$s'' = \frac{1}{z_M} \frac{qE}{kT_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right). \quad (11)$$

The “tged” package includes second derivative calculations to assist users in determining the number and position of peaks in the glow curve. The quality of fit is measured using the figure of merit (FOM) value as follows [14]

$$FOM = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{A} \times 100, \quad (12)$$

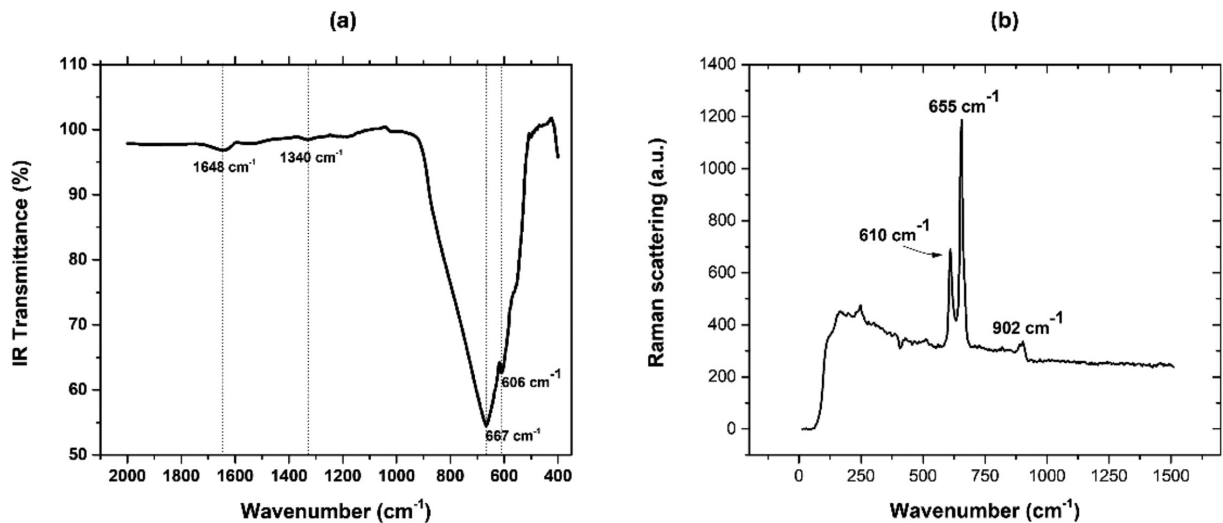


FIGURE 1 | (a) FTIR and (b) Raman spectra of AlN powders.

where y_i is the i th observed value, $\hat{y}_i$ is the i th fitted value, A is the total area of the fit glow curve, and n is the number of fit data points [14].

2.6 | Half-Life Calculations

There are two ways to define the half-life of TL traps [16, 17]. The first definition is the time required for the TL intensity $I(t)$ of an isolated TL peak, to decrease to half of its initial value ($\tau_{1/2}$). The second definition is the time required for the total charge carriers trapped in a single trap $n(t)$ to decay to half of its initial value ($t_{1/2}$). For obtaining an expression for the second definition, the GOK equation becomes as follows

$$\frac{dn}{n^b} = -s'' \exp\left(-\frac{E}{kT_s}\right) dt, \quad (13)$$

where T_s is the storage temperature.

After integration, this equation becomes

$$t_{1/2} = \left(\frac{1}{2^{1-b}} - 1\right) \frac{n_0^{1-b} \exp\left(\frac{E}{kT_s}\right)}{s''(b-1)}. \quad (14)$$

By applying Equation (11), Equation (14) transforms into [16–18]

$$t_{1/2} = \left(1 - \frac{1}{2^{1-b}}\right) \left(\frac{kT_m^2}{qE}\right) \frac{\exp\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_m}\right)\right]}{(1-b)} \left(1 + \frac{2kT_m(b-1)}{E}\right), \quad (15)$$

TABLE 2 | FTIR and Raman results for AlN.

Phonon symmetry	Phonon energy (cm ⁻¹)	FTIR phonon energy (cm ⁻¹)	Raman phonon energy (cm ⁻¹)
E_2^2	657	—	655
$A_1(\text{TO})$	611	606	610
$E_1(\text{TO})$	666	667	—
$A_1(\text{LO})$	890	—	902

This equation enables the determination of the half-life when b , T_m , T_s , and E are known parameters.

3 | Results and Discussion

3.1 | Structural and Elemental Characterization

The XRD pattern confirmed the wurtzite phase of AlN with lattice parameters $a=3.111$ and $c=3.978$ Å (JCPDS card No. 03-1169). The EDS spectrum showed characteristic X-ray peaks corresponding to Al, N, C, O, Si, and Fe, indicating the presence of these elements in the synthesized product [8]. Table 1 summarizes the results of the EDS analysis.

Figure 1a presents the FTIR spectrum, showing characteristics of the transmittance minima of AlN at 606, 667, and 1340 cm⁻¹. The first and second peaks correspond to the transversal optical modes $A_1(\text{TO})$ and $E_1(\text{TO})$, respectively [19]. The third peak corresponds to the longitudinal optical mode $A_1(\text{LO})$ [3]. The peak observed at 1648 cm⁻¹ corresponds to the vibrational mode characteristic of H-O-H and could be associated with the hygroscopic properties of the material [3]. Figure 1(b) displays the Raman scattering spectrum, showing three scattering maxima at 610, 655, and 902 cm⁻¹ corresponding to $A_1(\text{TO})$, E_2^2 , and $A_1(\text{LO})$ phonon symmetries, respectively [19]. FTIR and Raman results are summarized in Table 2.

These results show that the synthesis of AlN by the $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ -assisted vapor phase reaction method is suitable for the produce AlN in the hexagonal wurtzite phase without formation of additional phases. Furthermore, this method facilitates the incorporation of various unintentional impurities, which can increase the formation of crystal defects. These defects can act like traps and recombination centers, thus promoting TL emission.

3.2 | Photoluminescence

Figure 2a shows the PL excitation spectrum recorded at 405 nm emission for AlN, which exhibits two excitation peaks at 280 and 335 nm. The PL excitation region centered at 280 nm is

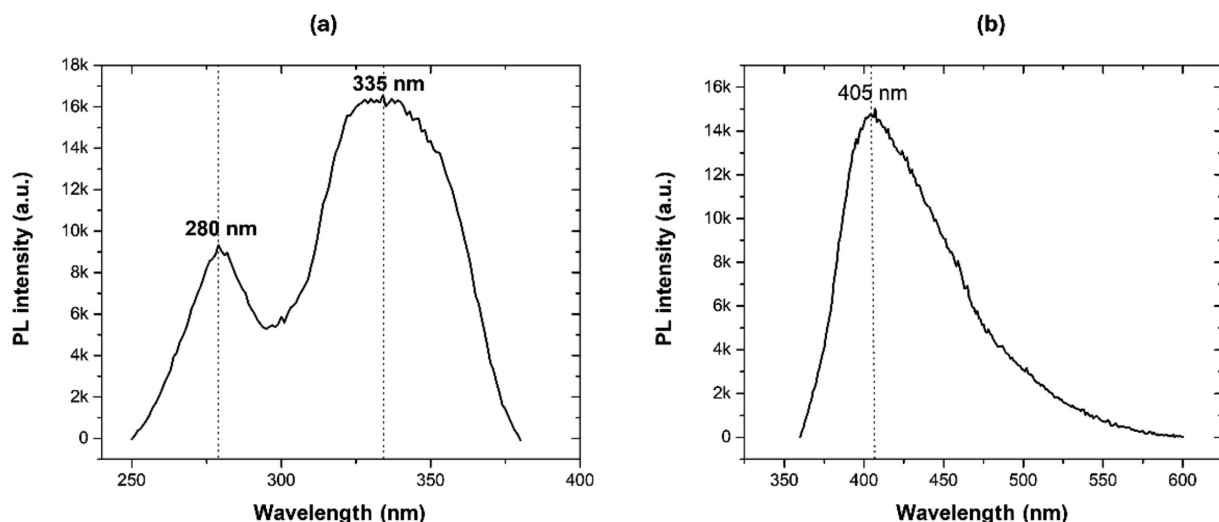


FIGURE 2 | The photoluminescence (a) excitation and (b) emission spectra of AlN powders.

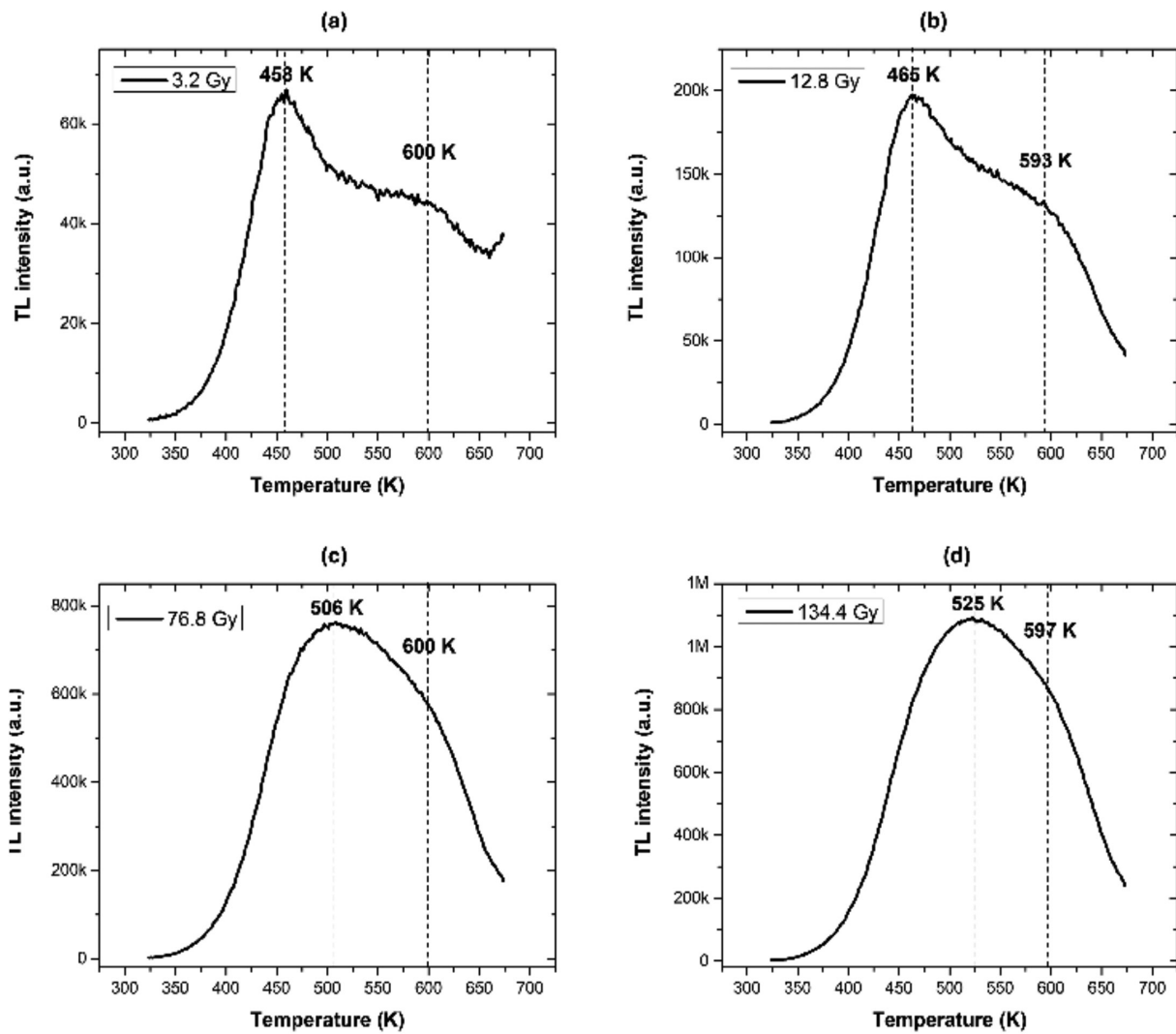


FIGURE 3 | AlN glow curves obtained at different alfa/gamma-doses. (a) and (b) low doses (3.2 and 12.8 Gy, respectively), and (c) and (d) high doses (76.8 and 134.4 Gy, respectively).

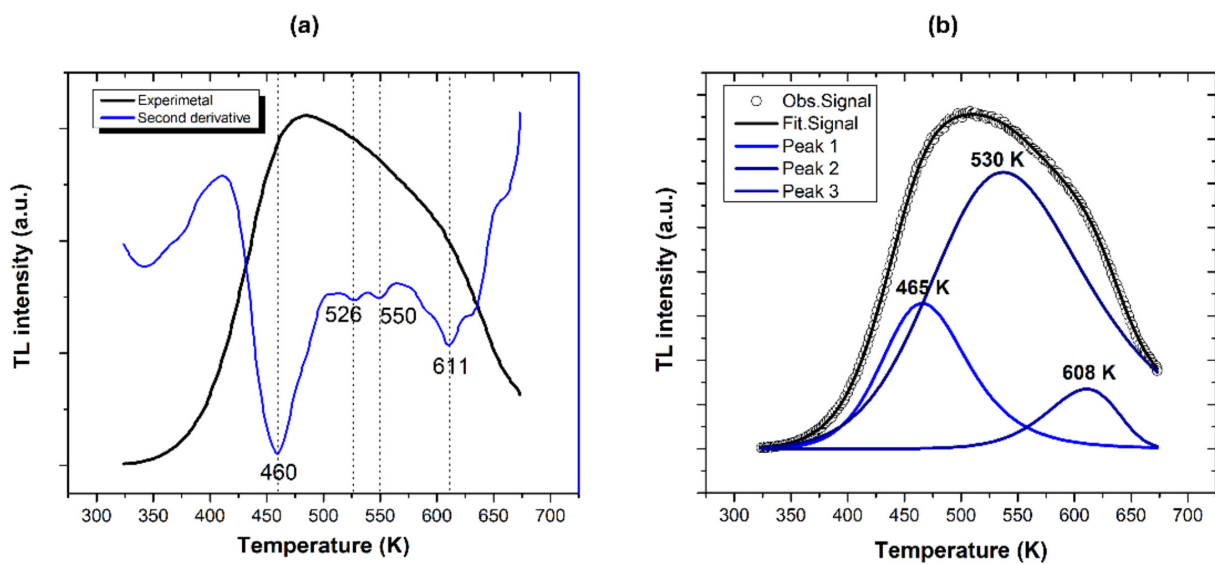


FIGURE 4 | (a) Second derivative and (b) deconvolution of TL glow curve.

consistent with the PL band from C_NSi_{Al} complex defects calculated by Aleksandrov and Zhuravlev [12]. The second PL region centered at 335 nm could be associated with the PL band from both $V_{Al}3O_N$ and C_NV_N complex defects predicted at 340 nm by Aleksandrov and Zhuravlev [12]. Figure 2b shows the PL emission spectrum under 335 nm excitation. This spectrum exhibits a complex shape with a predominant emission peak at 405 nm,

which agrees with the PL emissions reported by other authors [9, 10]. This PL peak could be associated with $V_{Al}2O_N$ [12].

3.3 | Thermoluminescence

Figure 3 shows the AlN glow curves obtained at different alpha/gamma doses. These glow curves show two peaks at 460 and 600 K at low doses, while at high doses, they show an additional peak at 525 K. This suggests that the glow curve could be constituted by three peaks. Figure 4a shows the second derivative of the glow curve, which suggests four peaks at 460, 526, 550, and 611 K. Finally, Figure 4b shows the results of the deconvolution method, which fits three peaks to the glow curve at 465, 530, and 608 K.

Table 3 presents the results obtained for activation energy (E), the kinetics order (b), frequency factor (s), and area for each peak by the deconvolution method. These results were used to determine the half-life for each peak. From this table, it can be inferred that 71% of the TL signal fades after 2.23 days. The activation energies obtained for the first and second peaks (0.69 and 0.45 eV, respectively) agree with the values reported by Shulz et al. for Si_{Al} defect (0.5 eV) [20]. Low temperatures and low

TABLE 3 | Kinetic parameters obtained by package “tgcd” in R deconvolution method.

Parameter	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Kinetic order	1.95 ± 0.10	2.00 ± 0.01	1.14 ± 0.13
Frequency factor (s^{-1})	$\sim 10^5$ – 10^6	$\sim 10^2$ – 10^3	$\sim 10^7$ – 10^8
Activation energy (eV)	0.69 ± 0.03	0.45 ± 0.02	1.06 ± 0.07
Temperature (K)	461 ± 5	531 ± 4	610 ± 3
Half-life	2.23 d	0.82 d	522.4 y
Area (%)	24.1	69.6	6.3

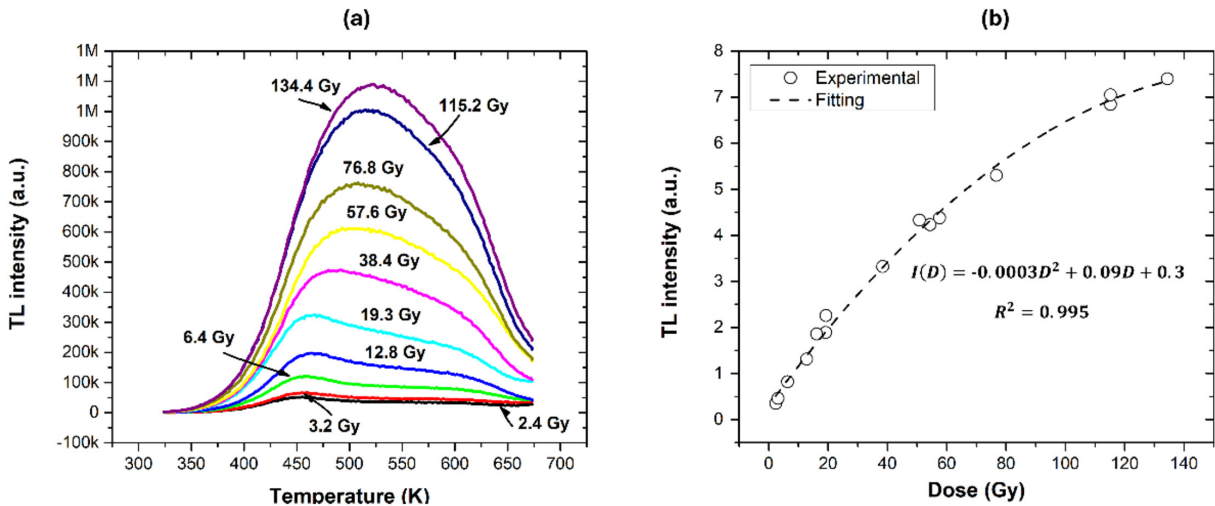


FIGURE 5 | (a) Evolution curves and (b) TL response as a function of dose for whole TL curves.

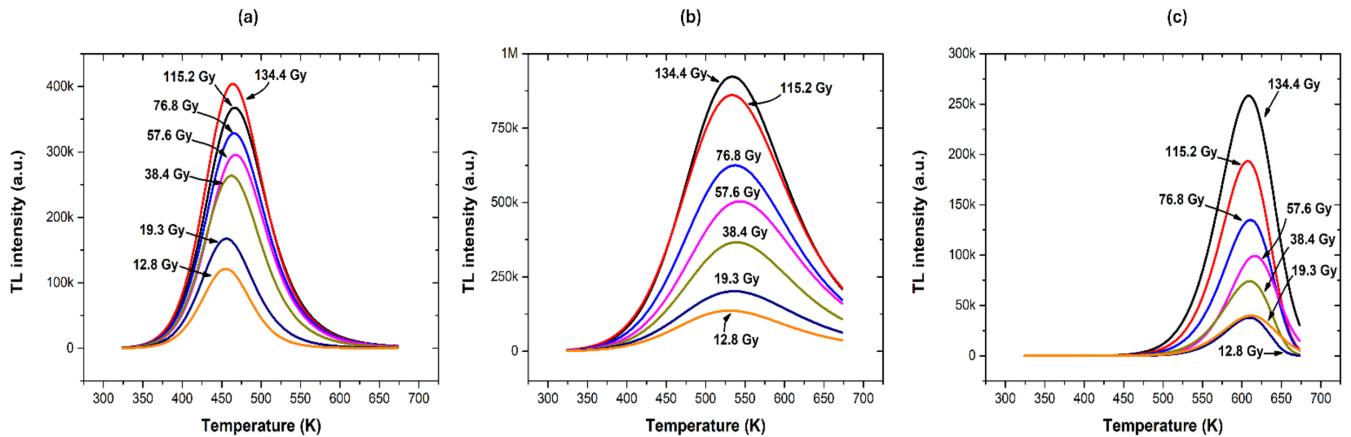


FIGURE 6 | Glow curve evolution as a function dose for each TL component in the glow curve. (a) First peak, (b) second peak, and (c) third peak.

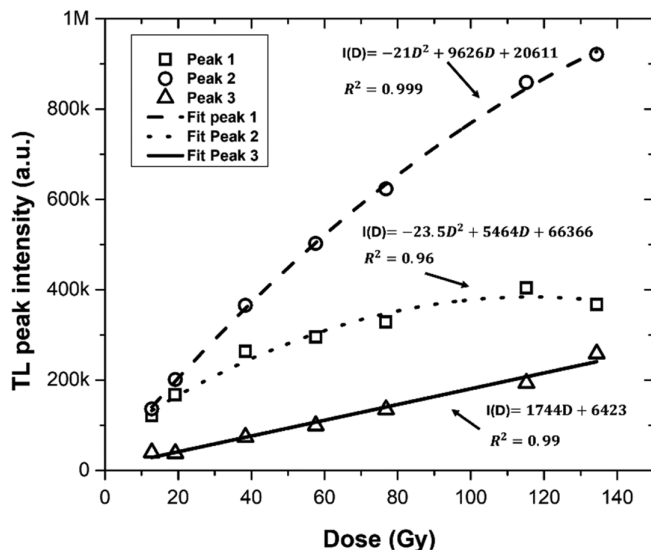


FIGURE 7 | TL maximum intensity as a function of dose for each glow peak.

activation energies for TL centers are related to short half-lives, which agrees with values reported in Table 3 for TL Peaks 1 and 2 (2.23 and 0.82 days, respectively).

Figure 5a shows the evolution of the glow curve as a function of dose. Figure 5b shows the TL response (total area) as a function of dose, which presents a saturation behavior at about 140 Gy. Figures 6a,b,c shows the evolution of each glow peaks. Figure 7 shows the TL maximum intensity as a function of dose for each glow peak. Both the first and second peaks show a tendency to saturation, while the third peak exhibits a linear behavior in the range from 12.6 to 136 Gy.

4 | Conclusions

In conclusion, the results show that the glow curve of AlN doped with oxygen (O), carbon (C), silicon (Si), and iron (Fe) irradiated with alpha/gamma radiation are composed by three peaks centered at 465, 530, and 608 K, with half-lives of 2.23 days, 0.82 day, and 522.4 years, respectively. These results indicate that only 29% of the TL signals will remain in the centers after 2.23 days. PL and TL results suggest a connection between the TL peaks centered at 465 and 530 K and C_NSi_{Al} complex defects. Deconvolution results show that the peak centered at 608 K has suitable properties for potential applications in TL dosimetry. Further investigations must be conducted on AlN doped with Si, O, or C at different concentrations or combinations to reduce the high fading observed in this material.

Acknowledgments

The authors acknowledge UAM-I for funding the metadata provide, the staff of the Central Electron Microscopy Laboratory, UAM-I, for SEM-EDS studies and SECIHTI for the scholarship awarded to three of the authors (Rodrigo Martínez-Baltezar CVU. 764658, E. F. Huerta CVU.421869, and Emma Cortés-Ortiz CVU.798765).

Data Availability Statement

Research data are not shared.

References

1. K. Kojima, G. Okada, K. Fukuda, and T. Yanagida, "Influence of SrF_2 -Doping in AlN Ceramics on Scintillation and Dosimeter Properties," *Radiation Measurements* 94 (2016): 78–82.
2. E. P. J. Merks, T. G. Lensvelt, and E. van der Kolk, "Solar Energy Mater," *Solar Cells* 200 (2019): 110032.
3. M. Zheng, Q. Jia, S. Zhu, and X. Liu, "Large Scale Synthesis and Photoluminescent Property of Ultra-Long AlN Nanowires via a NH_4Cl Assisted Chemical Vapor Reaction Method," *Ceramics International* 44 (2018): 7267–7272.
4. M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Lapraz, P. Grosseau, and B. Guilhot, "Thermoluminescence of AlN. Influence of Synthesis Processes," *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995): 10319–10323.
5. T. Honma, Y. Kuroki, T. Okamoto, et al., "Transmittance and Cathodoluminescence of AlN Ceramics Sintered With $Ca_3Al_2O_6$ as Sintering Additive," *Ceramics International* 34 (2008): 943–946.
6. I. A. Aleksandrov, V. G. Mansurov, V. F. Plyusnin, and K. S. Zhuravlev, "Time-Resolved Photoluminescence Characterization of 2 eV Band in AlN," *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics* 12 (2015): 353–356.
7. Y. Onoda, H. Kimura, T. Kato, K. Fukuda, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, "Thermally Stimulated Luminescence Properties of Eu-Doped AlN Ceramic," *Optik* 181 (2019): 50–56.
8. R. Martínez-Baltezar, J. Azorín-Nieto, R. Martínez-Baltazar, and E. Cortés-Ortiz, "Thermoluminescent Characteristics of UV-Irradiated Aluminum Nitride (AlN)," *Applied Radiation and Isotopes* 200 (2023): 110977.
9. L. Trinkler, P. Christensen, N. A. Larsen, and B. Berzina, "Thermoluminescence Properties of AlN Ceramics," *Radiation Measurements* 29 (1998): 341–348.
10. T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, and S. Yanagida, "Dosimeter Properties of AlN," *Journal of the Ceramic Society of Japan* 121 (2013): 988–991.
11. L. Trinkler, B. Berzina, A. Auzina, M. Benabdesselam, and P. Iacconi, "UV Light Energy Storage and Thermoluminescence in AlN Ceramics," *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics* 4 (2007): 1032–1035.
12. I. A. Aleksandrov and K. S. Zhuravlev, "Luminescence Line Shapes of Band to Deep Centre and Donor–Acceptor Transitions in AlN," *Journal of Physics: Condensed Matter* 32 (2020): 435501.
13. J. Peng, Z. Dong, and F. Han, "tgcd: An R Package for Analyzing Thermoluminescence Glow Curves," *Software X* 5 (2016): 112–120.
14. J. Peng, G. Kitis, A. M. Sadek, E. C. K. Asal, and Z. Li, "Thermoluminescence Glow-Curve Deconvolution Using Analytical Expressions: A Unified Presentation," *Applied Radiation and Isotopes* 168 (2021): 109440.
15. G. Kitis, J. M. Gomez-Ros, and J. W. Tuyn, "Thermoluminescence Glow-Curve Deconvolution Functions for First, Second and General Orders of Kinetics," *Journal of Physics D: Applied Physics* 31 (1998): 2636–2641.
16. V. Pagonis, G. Kitis, and G. S. Polymeris, "On the Half-Life of Luminescence Signals in Dosimetric Applications: A Unified Presentation," *Physica B* 539 (2018): 35–43.
17. J. Azorín-Nieto, C. Furetta, E. Ortiz-Martínez, and C. Azorín-Vega, "Calculation of the Half Life for the Thermoluminescent Signal of Beryllium Oxide," *Applied Radiation and Isotopes* 186 (2022): 110291.

18. C. Furetta and G. Kitis, "Models in thermoluminescence," *Journal of Materials Science* 39 (2004): 2277–2294.
19. T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, et al., "Vibrational Properties of AlN Grown on (111)-Oriented Silicon," *Physical Review B* 63 (2001): 125313.
20. T. Schulz, K. Irmscher, M. Albrecht, C. Hartmann, J. Wollweber, and R. Fornari, "n-Type Conductivity in Sublimation-Grown AlN Bulk Crystals," *Physica Status Solidi RRL: Rapid Research Letters* 1 (2007): 147–149.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00061

Matrícula: 2162800475

Síntesis y estudio de la luminiscencia térmicamente estimulada de nitruro de aluminio (AIN).

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 19 del mes de noviembre del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ULISES SINHUE ALEJANDRO CALDIÑO GARCIA
DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
DR. MODESTO ANTONIO SOSA AQUINO
DRA. REBECA SOSA FONSECA
DR. JUAN AZORIN NIETO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

DE: RODRIGO MARTINEZ BALTEZAR

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



RODRIGO MARTINEZ BALTEZAR
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. ULISES SINHUE ALEJANDRO CALDIÑO
GARCIA

VOCAL

DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

VOCAL

DR. MODESTO ANTONIO SOSA AQUINO

VOCAL

DRA. REBECA SOSA FONSECA

SECRETARIO

DR. JUAN AZORIN NIETO