

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



**TERMOLUMINISCENCIA Y ANIQUILACIÓN DE
CENTROS DE COLOR EN KC1:Ca Y KC1:Sr
IRRADIADOS**

PRES **MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
ENTADA POR**

Ángel Rascón Caballero

Bajo la dirección del doctor

José Luis Álvarez Rivas

MADRID, 2013

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

TERMOLUMINISCENCIA Y
ANIQUILACIÓN DE CENTROS DE
COLOR EN KCl:Ca Y KCl:Sr
IRRADIADOS

Memoria presentada por

ÁNGEL RASCÓN CABALLERO

para optar al grado de Doctor en Ciencias

Madrid 1977

El presente trabajo, realizado bajo la dirección del doctor D. José Luís Álvarez Rivas ha sido presentado como tesis doctoral por D. Ángel Rascón Caballero.

El autor defendió dicha tesis el día 27 de Mayo de 1977 ante el tribunal formado por los profesores:

D. Salvador Velayos Hermida (Presidente)

D. Carlos Sánchez del Río Sierra (Vocal)

D. Armando Durán Miranda (Vocal)

D. José Serna Alcaraz (Vocal)

D. Cayetano Serna Alcaraz (Secretario),

el cual le otorgó la calificación de Sobresaliente (cum laude).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo de Física de Sólidos de la Junta de Energía Nuclear dirigido por el Dr. José LUÍS ÁLVAREZ RIVAS a quien debo mi formación de investigador por su constante dedicación y estímulo.

Al Prof. D. CARLOS SÁNCHEZ DEL RÍO y a la Dra D^a MARIA ARÁNZAZU VIGÓN agradezco el interés mostrado por la realización de este trabajo.

Deseo destacar la ayuda prestada por los Talleres de Electrónica, Mecánica y Delineación de la División de Física y por las Secciones de Química Analítica y de Espectroscopía de la División de Química y Medio Ambiente.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio y en particular a D. JOSÉ VIGNOLO por su ayuda en la realización de las medidas de conductividad iónica y a D. JUAN BLÁZQUEZ y a D. JOSÉ MIGUEL BARRADO por las discusiones acerca del aspecto matemático del trabajo.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

1. El fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada
2. La termoluminiscencia de los haluros Alcalinos irradiados
3. Efecto de las impurezas divalentes sobre la coloración de los haluros alcalinos
4. Termoluminiscencia inducida por radiaciones en haluros alcalinos con impurezas alcalinotérreas
5. Objetivo del presente trabajo y principales resultados obtenidos

CAPITULO I

SISTEMA. EXPERIMENTAL

1. Las muestras y su tratamiento
2. Instalación para las medidas de luminiscencia
3. Medidas de absorción óptica y de bajas corrientes

CAPITULO II

RESULTADOS EXPERIMENTALES

1. Tratamiento matemático de los datos de termoluminiscencia y fosforescencia
2. Medidas de luminiscencia térmicamente estimulada
 - 2.1. Termoluminiscencia
 - 2.2. Fosforescencia
 - 2.3. Espectro de la luz emitida
3. Estabilidad térmica de los centros de color
 - 3.1. Coloración
 - 3.2.-Aniquilación térmica de centros F
 - 3.3. Aniquilación térmica de centro D_3
 - 3.4. Aniquilación isotérmica de centros F y D_3
4. Estudios adicionales
 - 4.1. Rendimiento luminoso
 - 4.2. Medida de corrientes térmicamente estimuladas
5. Resumen

CAPITULO III

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

CONCLUSIONES

Apéndice A. Luminiscencia térmicamente estimulada en KCl:Ba

Bibliografía

INTRODUCCIÓN

1. El fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada.

Según la definición dada por Garlick (1958), recibe el nombre de luminiscencia la emisión de luz por una sustancia durante o después de la absorción de energía. Esta energía puede proceder de radiaciones ultravioleta, X o gamma, o de partículas cargadas. El referido autor indica que la luminiscencia puede presentar dos aspectos, denominados fluorescencia y fosforescencia. El primer término se aplica a la emisión luminosa que tiene lugar durante la irradiación; en este caso, la vida media de la extinción de la luz depende ligeramente de la temperatura. La fosforescencia, en cambio, consiste en emisión de luz después de la excitación, y su vida media depende intensamente de la temperatura. Como buen criterio, puede considerarse fluorescencia la luminiscencia de vida media inferior a 10^{-8} s a partir del momento en que se elimina la fuente de excitación, y fosforescencia la luminiscencia de vida media superior a 10^{-8} s, y, como se ha dicho, dependiente de la temperatura,.

Estrechamente relacionado con el fenómeno de la fosforescencia está el de la termoluminiscencia. Éste consiste en el efecto que se observa en algunos materiales, los cuales, después de haber sido excitados a una temperatura suficientemente baja, emiten luz al ser calentados a temperaturas superiores. La fosforescencia y la termoluminiscencia son debidas al mismo fenómeno, que puede denominarse luminiscencia térmicamente estimulada. La diferencia entre ambas estriba en que, en la primera se observa la emisión luminosa mientras se mantiene constante la temperatura de la muestra, en cambio en la segunda la emisión luminosa se observa al aumentar la temperatura. Una explicación más completa de estos fenómenos ha sido expuesta por varios autores, como Mott y Gurney (1940), Garlick (1958) y Curie (1963).

El mecanismo propuesto para explicar estos fenómenos en redes cristalinas puede resumirse siguiendo la línea marcada por R. P. Johnson (Cf. Hill y Schwed, 1955). Según este autor, en un cristal excitado por la radiación hay tres elementos fundamentales:

- Los centros de recombinación o centros luminiscentes, que suelen estar constituidos por impurezas de la red o centros de color, en los cuales tiene lugar un proceso de recombinación electrón - hueco acompañado de emisión luminosa.
- Los entes móviles, que suelen ser electrones o huecos que se mueven por la red hasta recombinarse con un hueco o electrón, respectivamente, en un centro luminiscente.
- Y, finalmente, las trampas o centros de captura, que son imperfecciones de la red normalmente vacías, pero capaces de capturar un ente móvil cuando se irradia el cristal.

El fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada se realiza, según R. P. Johnson, de la forma siguiente:

Al ser excitado un cristal, irradiándolo con rayos X, gamma o ultravioleta, un electrón o un hueco del centro luminiscente pasa a ocupar una trampa vacía a la vez que el centro luminiscente captura un hueco de la banda de valencia o un electrón de la banda de conducción, según sea un electrón o un hueco el ente capturado por la trampa. Si se calienta el cristal después de la irradiación, el electrón o hueco atrapado adquiere energía suficiente para saltar a un estado excitado del centro de recombinación. En este estado el ente móvil posee una

vida media muy corta, menor que 10^{-8} s, y cae al estado fundamental, recombinándose con el hueco o electrón capturado por el centro luminiscente. En esta transición puede haber emisión luminosa, si bien hay cierta probabilidad de que se realice por vía no radiativa. Según el criterio expuesto al principio de este apartado, la emisión luminosa en esta última etapa es un proceso fluorescente.

En el resto de esta introducción, se dará el nombre de termoluminiscencia al fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada, bien entendido que bajo esta nueva denominación se incluyen los conceptos de termoluminiscencia y fosforescencia tal como se han explicado previamente. En el capítulo II, que trata sobre los resultados experimentales, volverán a diferenciarse ambos conceptos.

2. La termoluminiscencia de los haluros alcalinos irradiados.

La interpretación de la termoluminiscencia de haluros alcalinos, basándose en las ideas expuestas en el apartado anterior, ha sido un tema muy debatido últimamente. Los modelos propuestos por los diversos autores pueden resumirse en tres.

El primer modelo, propuesto por Jain y Mehendru (1965), y seguido por Mehendru y Radhakrishna (1969) y Mehendru (1970), explica el fenómeno atribuyendo a los centros F el carácter de trampas de electrones. El espectro de termoluminiscencia está constituido por varios picos, cada uno de los cuales corresponde a la destrucción de un tipo diferente de centros F. La diferencia entre los centros F se atribuye a alguna particularidad de la red en las proximidades del lugar en que se han formado dichos centros.

El segundo modelo se basa en la idea de que el centro F es un centro de recombinación de huecos, los cuales son atrapados por impurezas (Halperin y otros, 1959; Timusk y Martienssen, 1962; Klick y otros, 1967).

Estos dos modelos no pueden explicar de un modo satisfactorio los resultados obtenidos por Ausin y Alvarez Rivas (1972 a) en un estudio sobre la termoluminiscencia del KCl irradiado. Estos autores obtienen un espectro de termoluminiscencia que consta de seis picos, de los cuales obtuvieron los parámetros de energía y factor preexponencial de cada proceso de termoluminiscencia. Los valores de los factores preexponenciales no concuerdan con los obtenidos teóricamente para procesos debidos a electrones o huecos. En este caso, el valor del factor preexponencial debe ser del orden de 10^8 s⁻¹ a 10^{12} s⁻¹, y los obtenidos por Ausin y Alvarez Rivas no superan el valor de 10^6 s⁻¹. Por otra parte, según el modelo de Jain y Mehendru (1965), debería haber seis tipos diferentes de centros F, lo cual no se manifiesta en la estructura de la banda de absorción del centro F. Otro resultado que no está de acuerdo con estos modelos es el hecho de que el espectro de termoluminiscencia se desplaza hacia temperaturas superiores cuando aumenta la dosis de irradiación recibida por el cristal, en el sentido de que desaparecen los picos de bajas temperaturas y aparecen nuevos picos a temperaturas superiores. Este comportamiento no puede explicarse basándose en la hipótesis de las trampas de electrones o huecos. De ser así, estas trampas se saturarían y los picos de termoluminiscencia correspondientes dejarían de crecer a partir de cierta dosis de irradiación, pero no desaparecerían.

Basados en estos resultados, Ausin y Alvarez Rivas (1972 a) propusieron un nuevo modelo para explicar los procesos de termoluminiscencia en haluros alcalinos. Según este modelo, cuando se irradia un cristal, un átomo de halógeno abandona su posición en la red, formándose

un centro F mientras que el átomo de halógeno queda en posición intersticial, atrapado en alguna imperfección de la red, tal como dislocaciones o impurezas, o formando agregados de intersticiales. Al calentar el cristal, los átomos intersticiales adquieren la energía suficiente para abandonar su trampa y se mueven por la red hasta alcanzar el centro F, reconstruyendo la red perfecta. Probablemente en la etapa final de este proceso, tiene lugar una recombinación electrón - hueco acompañada de emisión luminosa.

Este modelo ha sido confirmado con medidas posteriores (Ausin y Alvarez Rivas, 1972 b) efectuadas sobre cristales de KCl irradiados después de sufrir una deformación plástica, para aumentaren él la densidad de dislocaciones. El espectro de termoluminiscencia presenta un nuevo pico, que refleja la aparición de una nueva trampa de intersticiales. Esta trampa puede estar constituida bien por la propia dislocación formada, bien por su campo de tensiones. Se han realizado también medidas de termoluminiscencia después de irradiar cristales de KCl y Na Cl a muy altas dosis, para conseguir una densidad de centros F del orden de 10^{18} cm^{-3} . El espectro de termoluminiscencia, en estas condiciones, muestra varios picos a temperaturas elevadas (entre 200 °C y 300 °C), mientras que los picos de termoluminiscencia que tienen lugar a más baja temperatura, que aparecen cuando se irradia a dosis más bajas, han desaparecido (Ausin y Alvarez Rivas, 1974). Este fenómeno se ha interpretado por la formación de agregados de intersticiales, los cuales se deshacen al calentar el cristal. Los átomos de halógeno, liberados de los agregados, se recombinan con los centros F emitiéndose luz. La formación de estos agregados ha sido comprobada por Hobbs y otros (1973) mediante técnicas de microscopía electrónica.

3. Efecto de las impurezas divalentes sobre la coloración de los haluros alcalinos.

En un cristal de haluro alcalino irradiado aparecen ciertas bandas de absorción, como son las bandas F, N, R, etc. que se deben a electrones atrapados en vacantes aniónicas (Schulman y Compton, 1963) y las bandas V, que según estudios recientes (Itoh, 1972), se deben a intersticiales atrapados en defectos de la red.

Este espectro de absorción puede quedar perturbado si el cristal contiene impurezas, y esta perturbación puede presentar dos aspectos: Aparición de nuevas bandas de absorción provocadas por transiciones ópticas en el ión de impureza, o modificación de las bandas de absorción del cristal puro a causa de distorsiones en la red o campos eléctricos provocados por la impureza.

También la cinética de coloración del cristal está afectada por la presencia de impurezas, En algunos casos la diferencia de carga entre los iones de la red y los de la impureza provoca cambios en la concentración de vacantes aniónicas o catiónicas. Otras veces, el diferente potencial de ionización de la impureza respecto a los iones del cristal puede convertir aquella en trampa de electrones o huecos.

En particular, el efecto de las impurezas alcalinotérreas sobre la cinética de coloración en los haluros alcalinos ha sido estudiado por numerosos autores (Etzel, 1952; Schulman y Compton, 1963; Sibley y otros, 1964; Jain y Mehendru, 1965), los cuales observaron un fuerte aumento de la producción de centros F en la primera zona de la curva de coloración de los cristales impuros, y una restricción de su formación en la segunda zona. Este fenómeno se interpretó inicialmente (Etzel, 1952) atribuyendo a la vacante de ión positivo asociada a la impureza divalente el carácter de trampa de huecos. Esta trampa impide la recombinación electrón-hueco durante la irradiación, lo cual favorece la formación de centros F aumentando la coloración del

crystal. Más recientemente (Hayes y Nichols, 1960), pudo determinarse, mediante estudios de resonancia de espín electrónico, que son los átomos de halógeno, y no los huecos, los entes atrapados en la vecindad del complejo impureza-vacante, o incluso en la vacante catiónica. Por otra parte, Ikeya y otros (1966) encontraron una relación cuadrática entre el ritmo de producción de centros F en la primera zona de coloración y la concentración de impureza de Ca en NaCl. Este aumento de la colorabilidad del cristal está también relacionado con una disminución de la conductividad iónica en esta primera etapa, lo que permite concluir que las impurezas divalentes estabilizan los intersticiales producidos por la irradiación, aumentándose la creación de centros F.

Estos intersticiales, atrapados en los defectos de la red, constituyen, como se ha dicho, centros absorbentes, que son, como se ve, los centros complementarios de los debidos a electrones atrapados. Las bandas de absorción de estos centros se encuentran en la región ultravioleta, y se denominan bandas V. A temperatura ambiente puede observarse la banda correspondiente al centro D_3 , que se halla sobre 220 nm en KCl. Los demás centros debidos a intersticiales son inestables a temperatura ambiente, y por tanto no pueden observarse en este trabajo.

La estructura de los centros D_3 ha sido objeto de numerosas investigaciones. Recientemente se ha confirmado (Hoshi y otros, 1975) un modelo propuesto por Crawford y Nelson (1960) según el cual estos centros están constituidos por una molécula diatómica de halógeno en las proximidades del dipolo formado por la impureza divalente y la vacante asociada.

La banda de absorción V_3 , correspondiente a este centro D_3 es una superposición de varias bandas (Sonder y otros, 1961; Seretlo, 1972), lo que parece indicar que cada ion de impureza puede estabilizar los intersticiales de varias formas diferentes y por lo tanto la banda de absorción se verá perturbada por la proximidad de la impureza. Hobbs (1975) observó la agregación de intersticiales en haluros alcalinos irradiados a altas dosis mediante microscopia electrónica. En cristales con impurezas divalentes, los agregados de intersticiales formados por la irradiación son más numerosos pero de menor tamaño que en los haluros alcalinos puros. Se ha demostrado también que el estado de agregación de los dipolos impureza-vacante influye en la posición y semianchura de la banda V_3 (Berg y otros, 1969).

Resumiendo, el efecto de las impurezas divalentes sobre la coloración de los haluros alcalinos consiste en un aumento de la producción de centros F con respecto a la coloración de los haluros alcalinos puros. Este efecto se debe a que la impureza estabiliza intersticiales en sus proximidades impidiendo la recombinación entre los intersticiales y los centros F. Los intersticiales quedan estabilizados en trampas cuya estructura está relacionada con el dipolo formado por la impureza divalente y la vacante catiónica asociada a ésta, y su banda de absorción (banda V_3), está afectada por el estado de agregación de la impureza.

4. Termoluminiscencia inducida por radiaciones en haluros alcalinos con impurezas alcalinotérreas.

Como se ha señalado en el apartado anterior, en cristales de haluros alcalinos con impurezas alcalinotérreas, el complejo impureza vacante puede dar lugar a la existencia de una o varias trampas de intersticiales. Esto induce a pensar que estos cristales presentarán procesos de termoluminiscencia que responda al modelo propuesto por Ausin y Alvarez Rivas (1972 a).

Sin embargo, los modelos propuestos hasta ahora para explicar la termoluminiscencia de los haluros alcalinos con impurezas alcalinotérreas se basa en el que propusieron Jain y Mehendru

(1965). Según este modelo, cada pico de termoluminiscencia corresponde a la destrucción de un tipo de centros F. En particular observan un pico en el espectro de termoluminiscencia de muestras con impurezas alcalinotérreas, que no aparece en muestras puras, y lo atribuyen a la destrucción de los centros Z. Estos centros se producen al iluminar con luz F la muestra después de haber sido irradiada, y consisten en centros F adyacentes a dipolos impureza-vacante (Radhakrisbna y Chowdari, 1972). Algunos seguidores de este modelo (Berg y Meyer, 1968) no atribuyen ningún papel a los centros de intersticial, mientras que otros autores (Seretlo, 1972; Katz y otros, 1972), dan a estos centros el carácter de centros de recombinación para los electrones que están inicialmente atrapados en los centros Z.

La naturaleza de las trampas de electrones y huecos en los cristales con impurezas alcalinotérreas ha sido objeto de numerosos estudios. Se ha observado el comportamiento de la termoluminiscencia frente al estado de agregación de la impureza, sometiendo las muestras a diversos tratamientos térmicos. Paralelamente al estudio del espectro de termoluminiscencia se han hecho análisis de conductividad iónica y corrientes termoiónicas que revelan el estado de agregación de los dipolos impureza-vacante (Dryden y Shuter, 1973). Estos estudios llevan a la conclusión de que las trampas de electrones o huecos están estrechamente relacionadas con los dipolos impureza-vacante) y por tanto tendrán diferente profundidad energética según el estado de agregación de los dipolos (Klick y otros, 1967; Stoebe y Watanabe, 1975).

5.- Objetivos del presente trabajo y resultados principales obtenidos.

En el apartado anterior se propuso la hipótesis de que el modelo de Ausin y Alvarez Rivas (1972 a) podría explicar la termoluminiscencia de los haluros alcalinos con impurezas divalentes, en el sentido de que, bien el campo de tensiones producido por el diferente radio iónico de la impureza frente a los iones de la red, bien la vacante catiónica asociada a la impureza, pueden ser trampas de intersticiales. Estas trampas se manifestarán dando nuevos picos de termoluminiscencia, quizá solapados con los que existían en el cristal puro.

Partiendo de esta idea, se han medido la termoluminiscencia y la fosforescencia de monocristales de KCl con impurezas alcalinotérreas, comparando su análisis con el de las medidas de destrucción de centros F y D₃. La elección de impurezas alcalinotérreas se debe a que no inducen luminiscencia, ya que, al no cambiar de valencia, no pueden convertirse en trampas ni en centros de recombinación de electrones o de huecos.

Estas hipótesis han sido confirmadas con los resultados obtenidos, pues si bien en el espectro de termoluminiscencia no aparece ningún pico análogo al del cristal puro, ha podido observarse que la destrucción de centros F y D₃ se realiza en escalones que coinciden con los picos de termoluminiscencia.

El espectro de la luz emitida es el mismo que el del cristal puro, lo que indica que el proceso de recombinación electrón-hueco que acompaña a la recombinación intersticial-centro F se realiza en las mismas condiciones tanto en los cristales puros como en los que contienen estas impurezas.

De los resultados obtenidos en este trabajo pueden concluirse algunas propiedades de las trampas de intersticiales. En primer lugar, el hecho de que las cinéticas de los procesos de termoluminiscencia sean de primer orden indica que el centro F está muy próximo al intersticial atrapado. Por otra parte, el aumento del rendimiento luminoso experimentado por las muestras que contienen impurezas parece indicar que la recombinación electrón-hueco se

realiza en las proximidades del dipolo impureza-vacante, y el rendimiento luminoso de la recombinación está favorecido por el campo eléctrico dipolar. Estos resultados unidos a los obtenidos por otros autores, cuyas conclusiones se han expuesto a lo largo de esta introducción, indican que las trampas de intersticiales, en haluros alcalinos con impurezas alcalinotérreas, están estrechamente relacionadas con los dipolos impureza-vacante, si bien no puede conocerse cual es el defecto concreto de la red que constituye la trampa.

De la vida media de los procesos de fosforescencia han podido deducirse los parámetros de profundidad energética de las trampas y su factor preexponencial. Los valores de los factores preexponenciales obtenidos son más bajos que los atribuidos tradicionalmente a los procesos de termoluminiscencia de electrones o huecos. Asimismo, el hecho de que al aumentar la dosis de irradiación los picos de baja temperatura desaparezcan mientras aparecen nuevos picos a temperaturas superiores, indica que el fenómeno no tiene su origen en la termoluminiscencia debida a la liberación electrones o huecos atrapados. Esta conclusión se ha confirmado mediante la medida de bajas corrientes durante el calentamiento de muestras irradiadas, sometidas a un campo eléctrico. En esta medida no se ha observado una estructura de picos que indique la existencia de electrones o huecos, previamente atrapados, que abandonan sus trampas al calentar el cristal.

CAPITULO I

SISTEMA EXPERIMENTAL

En este capítulo se exponen los tratamientos a que han sido sometidas las muestras antes de ser irradiadas, así como los análisis químicos efectuados para determinar su contenido de impurezas. A continuación se describen las instalaciones utilizadas para la realización de las medidas de luminiscencia, absorción óptica y bajas corrientes.

1. Las muestras y su tratamiento.

Las muestras empleadas en este trabajo han sido de KCl con las impurezas alcalinotérreas Ca y Sr. Las muestras de KCl:Ca han sido crecidas en la Universidad Autónoma de Madrid, mientras que los cristales de KCl:Sr proceden de los laboratorios Korth (Alemania).

Los valores nominales de la concentración de impureza, o lo que es equivalente, la proporción de impureza en la mezcla fundida son de 700 ppm para KCl:Ca y de 100 ppm y 700 ppm en KCl:Sr. Sin embargo, el análisis químico espectrográfico de estas muestras, ha revelado que las verdaderas concentraciones de la impureza en el cristal son 86 ppm en KCl:Ca y 80 ppm y 210 ppm respectivamente, en KCl:Sr.

Se han buscado, también por medio de análisis químico, trazas de otras impurezas alcalinotérreas, así como la presencia de Pb^{++} , resultando la distribución indicada en la tabla 1. Mediante análisis por activación con neutrones se han encontrado trazas de Rb y Cs en las muestras de KCl:8r (80 ppm), pero no se ha detectado la presencia de otro tipo de impurezas.

Las muestras son láminas de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ de superficie y espesores entre 0,5 y 1 mm, cortadas de los bloques monocristalinos originales mediante exfoliación. A continuación son sometidas a un tratamiento térmico de envejecimiento, calentándolas hasta 400 °C en vacío y manteniendo esta temperatura durante tres horas. Después se dejan enfriar lentamente hasta temperatura ambiente por espacio de dos horas.

La irradiación de las muestras se ha llevado a cabo en la fuente de Co^{60} Náyade de la Unidad Operativa de Isótopos de la J.E.N. También se ha utilizado un equipo de rayos X Siemens, con anticátodo de wolframio, operado a 55 kV y 30 mA.

Tabla 1: Contenido de impurezas en las muestras estudiadas (p.p.m.).

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Pb
KCl:Ca	<10	<10	86	<<20	<<20	<5
KCl:Sr	<10	<10	19	80	<<20	<5
KCl:8r	<10	<10	14	210	<<20	<5

2. Instalación para las medidas de luminiscencia.

Las medidas de luminiscencia térmicamente estimulada se realizan en un dispositivo diseñado y construido por Ausin y otros (1971). Este consiste en una cámara de vacío en cuyo interior va instalado un horno (Fig. 1) cuyo elemento calefactor es un hilo de termocoax (Philips) arrollado dentro de una caja cilíndrica de acero inoxidable. En la parte Inferior de ésta va una

resistencia de platino y sobre la tapa superior se sujeta mecánicamente la muestra.

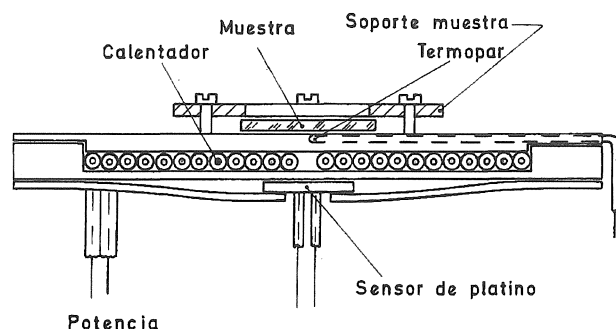


Fig. 1 Horno para medidas de termoluminiscencia (Por cortesía del Dr. V. Ausín).

La temperatura del horno está gobernada por un programador unido a un controlador proporcional (Fig. 2). El programador de la temperatura es un puente de Wheatstone en el que uno de los brazos es la resistencia de platino. El otro brazo está constituido por una resistencia variable que es gobernada por un motor cuya velocidad de giro puede seleccionarse para obtener calentamientos lineales de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Si la resistencia se deja fija en una posición, el horno mantendrá una temperatura constante. En este trabajo se han empleado calentamientos lineales a un ritmo de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

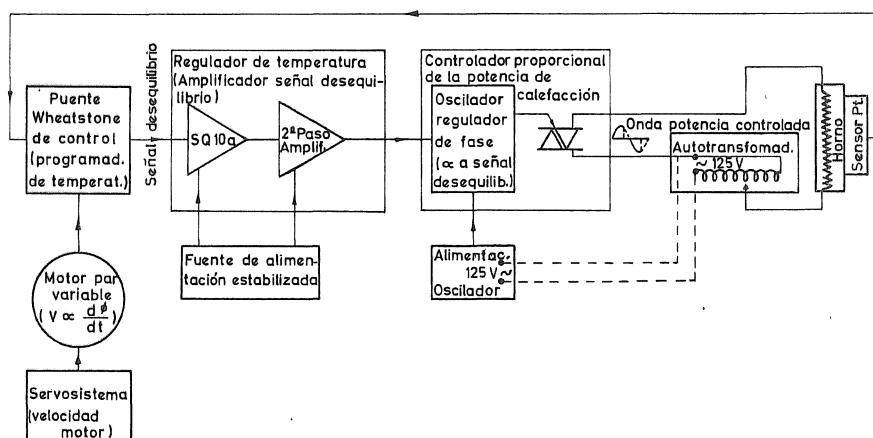


Fig. 2. Diagrama bloque del programador y controlador de temperatura (por cortesía del Dr. V. Ausín).

La señal de desequilibrio procedente del puente pasa por unas etapas de amplificación y se hace llegar a un oscilador cuya frecuencia de pulsos es proporcional a la señal de error recibida. Estos pulsos hacen dispararse un triac en serie con el elemento calefactor del horno. De este modo la potencia que llega al horno está relacionada con la diferencia entre la temperatura programada y la real, diferencia que tiende a anular el controlador.

La tapa superior del horno lleva una ranura desde su centro hasta el borde, cuyo fin es alojar un termopar de Chromel-Alumel con el que se mide la temperatura de la muestra. Su soldadura fría se mantiene a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un vaso Dewar con hielo fundente.

La cámara de vacío en la que va montado el horno lleva, en su parte superior y encima de la muestra, una ventana de cuarzo que permite el paso de la luz emitida por aquella hasta el

fotocátodo de un fotomultiplicador. Éste va montado en una carcasa que se enrosca sobre la tapa de la cámara de vacío.

Se han usado los fotomultiplicadores Philips de los tipos 153 AVP, 153 UVP y 150 CVP que cubren los rangos visible, ultravioleta e infrarrojo, respectivamente. Posteriormente, al comprobar que la emisión luminosa tiene lugar en el rango visible, se empleó únicamente el fotomultiplicador del tipo 153 AVP. La alimentación de los fotomultiplicadores se realiza con una fuente de alta tensión Fluke 415 B.

Las medidas de termoluminiscencia exigen el registro simultáneo de la temperatura de la muestra y de la intensidad de la luz emitida por ésta. Éste se efectúa en dos registradores Hewlett Packard, modelo 680 M. Estos registradores tienen una impedancia de entrada de $1,66 \times 10^5 \Omega/V$. Esta impedancia representa, para las escalas de medida más bajas, una resistencia del orden de $10^2 \Omega$ a $10^3 \Omega$, lo que falsea la medida, pues las impedancias de salida del fotomultiplicador y del termopar son, respectivamente, $1 \times 10^5 \Omega$ y $1 \times 10^2 \Omega$. Por otra parte, los frecuentes cambios a escalas de fondo mayor hacen perder sensibilidad, ya que ésta es igual al 1% del fondo de escala. Esto implica que el paso a una escala de fondo mayor, motivado por el crecimiento de la señal, hace que la sensibilidad, en valor absoluto, disminuya.

Para evitar estos desacoplos de impedancia así como para mejorar la sensibilidad de la medida, he construido dos amplificadores previos de ganancia -1 (Fig. 3), los cuales poseen una impedancia de entrada de $1 \times 10^5 \Omega$ y de salida inferior a 1Ω , ambas constantes a lo largo de la medida. Para la construcción de estos previos se han empleado dos amplificadores operacionales Philbrick-Nexus SQ-10-a. Aparte de su utilidad como adaptadores de impedancias, estos previos se han diseñado con doble entrada para aprovechar la propiedad sumadora de los amplificadores operacionales. Por una de estas entradas se introduce la señal procedente del termopar o del fotomultiplicador, mientras que a la otra se hacen llegar señales de valores determinados pero de signo contrario a las anteriores, obteniendo, a la salida, la diferencia entre ambas señales. Se ha conseguido así medir señales de hasta 16 mV de f.e.m. del termopar, que equivale a 400°C , con un fondo de escala de 1,2 mV, para lo cual se ha restado sucesivamente 1 mV, 2 mV, etc. La resolución es constante en toda la medida e igual a 0,01 mV, que equivale a $0,25^\circ\text{C}$. Las señales de intensidad luminosa, tratadas con un procedimiento análogo, pueden medirse también en escalas cuya amplitud es inferior a la señal, restando a ésta cantidades que dependen del fondo de la escala empleada. Por ejemplo, en la escala cuyo fondo es 1,2 mV pueden medirse hasta 6,2 mV restando de 1 mV a 5 mV sucesivamente y en la escala de 6 mV de fondo, puede registrarse una señal de 36 mV restando de 5 mV a 30 mV. Las mismas posibilidades se tienen cuando la señal ha de medirse en escalas de 12mV, 60 mV, 120 mV, etc., pues introduciendo al amplificador señales en oposición adecuadas se consigue una ampliación de escala hasta un factor 5.

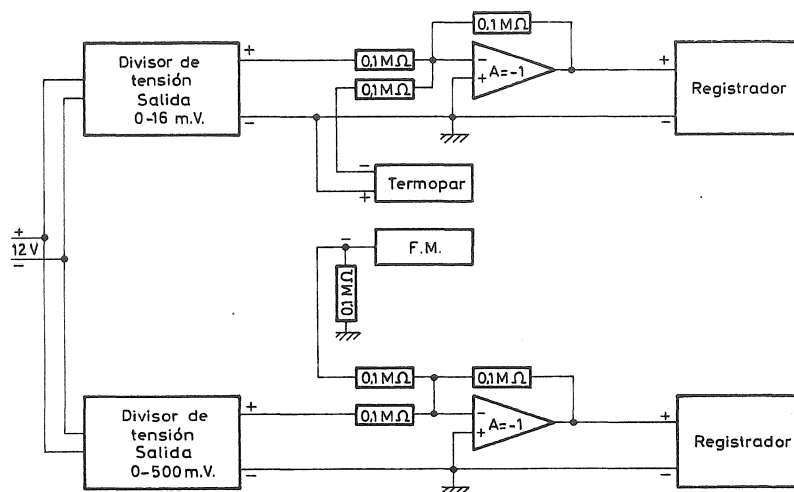


Fig. 3. Diagrama del sistema de toma de datos en las medidas simultáneas de luz y temperatura.

El sistema para medidas de termoluminiscencia permite instalar un monocromador entre la muestra y el fotomultiplicador para efectuar medidas del espectro de la luz emitida por la muestra. Se ha utilizado en estas medidas un monocromador Bausch and Lomb, modelo Alta Intensidad. Las características de éste permiten una resolución de 10 nm en la medida de las bandas de emisión. También se ha utilizado el monocromador para medir la termoluminiscencia de la muestra a longitudes de onda fijas.

3. Medidas de absorción óptica y de bajas corrientes.

El espectro de absorción de las muestras, a temperatura ambiente, se ha medido con un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 350, el cual cubre el rango de longitudes de onda desde 185 a 2700 nm. Sin embargo, en este trabajo, interesa conocer la evolución de las bandas de absorción cuando la muestra se calienta a temperaturas superiores a la ambiente. Para este fin se ha construido un horno con programador y controlador de temperatura (Mariani, 1976). El sistema de control de la temperatura es análogo al que se emplea para las medidas de termoluminiscencia, con la diferencia de que la señal de error procede de la diferencia de tensión entre los terminales de un termopar solidario al horno y los de una fuente de tensión continua montada en oposición, cuya salida puede hacerse variar. El elemento calefactor está arrollado sobre un cilindro perforado a lo largo de su eje y la muestra se sujeta sobre una de las bases del cilindro. El haz de luz del espectrofotómetro pasa a través de la muestra y del cilindro hueco. Este horno se encuentra en una cámara de vacío que tiene dos ventanas de cuarzo que permiten el paso del haz luminoso. La temperatura de la muestra se mide por medio de otro termopar cuya señal se recoge en un registrador Goertz modelo Servogor.

Para la medida de corrientes débiles en haluros alcalinos se ha empleado una cámara (Vignolo, 1976), en cuyo interior se aloja la muestra. El soporte de la muestra es uno de los electrodos, mientras que un vástago de acero inoxidable con un muelle en su interior presiona la muestra contra el soporte a la vez que sirve de electrodo.

Para calentar la muestra se usa un horno de radiación luminosa de la firma Research Inc. (U.S.A.) modelo 4085, y la temperatura se controla de forma análoga a la descrita para los hornos de termoluminiscencia y absorción óptica

La corriente eléctrica se mide con un electrómetro Cary 401, con resistencias de calibrado de $1 \times 10^8 \Omega$, $1 \times 10^{10} \Omega$ y $1 \times 10^{12} \Omega$. El sistema permite medir corrientes de hasta $9 \times 10^{-15} \text{ A}$. La salida de este electrómetro se registra en un registrador Goerz modelo Servogor, y la temperatura de la muestra es medida con un termopar Chromel-Alumel termocoax Philips 2AbAc10, cuya f.e.m. se recoge en otro registrador del mismo modelo que el citado. Una descripción más completa de este sistema puede encontrarse en el citado trabajo de Vignolo (1976).

CAPITULO II

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en las medidas de termoluminiscencia, fosforescencia, estabilidad térmica de centros de color y bajas corrientes, efectuadas sobre las muestras irradiadas con rayos X o gamma. Los métodos empleados para el cálculo de los parámetros de energía y factor preexponencial de los procesos de termoluminiscencia se resumen en el primer apartado de este capítulo.

1.- Tratamiento analítico de los datos de termoluminiscencia y fosforescencia.

El fenómeno de la luminiscencia térmicamente estimulada se desarrolla de la forma siguiente (Garlick, 1958; Curie, 1963). Un ente (electrón o hueco) capturado previamente en una trampa abandona ésta al absorber energía térmica del cristal, pasando a un estado excitado de un centro de recombinación, en el cual posee una vida media muy corta comparada con la que tenía en la trampa. En la transición desde este estado excitado al fundamental hay cierta probabilidad de que se emita luz.

Según esto, la luz emitida por un cristal será proporcional al ritmo de salida de los entes de sus trampas:

$$I = -C \frac{dn}{dt}$$

Este ritmo de salida viene afectado por el hecho de que la probabilidad de ser recapturado por la trampa puede ser mucho menor o comparable a la probabilidad de pasar al estado excitado del centro de recombinación. En el caso de que una probabilidad sea muy inferior a la otra el proceso se llama de primer orden, y cuando ambas son comparables se llama de segundo orden. Estos procesos vienen gobernados, respectivamente, por las ecuaciones:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n \quad \text{y}$$

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha' n^2$$

donde

$$\alpha = S \exp(-E/kT) \quad \text{y}$$

$$\alpha' = S'/N \exp(-E/kT)$$

E es la energía de activación de la trampa, S es el factor de frecuencia del ente capturado y N es el número total de trampas en el cristal, tanto llenas como vacías, mientras que n es el número de trampas llenas.

Cuando la temperatura del cristal aumenta a ritmo constante (termoluminiscencia con velocidad de calentamiento constante), la intensidad de la luz emitida por la muestra será

función de las soluciones a las ecuaciones diferenciales planteadas:

$$I = C n_0 S \exp(-E/kT) \exp\left(-S/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right)$$

si el proceso obedece a cinéticas de primer orden, e

$$I = C n_0^2 S' \exp(-E/kT) \left[1 + n_0 S'/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right]^{-2}$$

para cinéticas de segundo orden.

Estas expresiones no admiten solución analítica para poder despejar E y S , por lo que deben usarse métodos de aproximación tales como desarrollos en serie de la integral, condiciones del máximo, etc. Algunos métodos de cálculo de los parámetros E y S a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia han sido recogidos por Ausin y Alvares Rivas (1972 a). Estos autores emplearon dichos métodos para determinar la energía y el factor de frecuencia de las trampas que dan lugar a los diversos picos de termoluminiscencia en KCl puro.

Estos métodos tienen un gran inconveniente, y es que el pico debe estar muy bien resuelto para poder usar los datos de semianchura que exigen sus fórmulas. Por otra parte, los errores cometidos al aplicar estas fórmulas aproximadas son superiores siempre a un 5%, aunque el pico esté resuelto con un error inferior a éste.

El autor de este trabajo ha desarrollado un método que consiste en aplicar las condiciones de máximo ($dI/dT = 0$ para $T = T_{max}$) a la expresión teórica del proceso de termoluminiscencia. De esta condición se deduce una expresión para S/β , que resulta ser, para procesos de primer orden:

$$S/\beta = E/kT_m^2 \exp(E/kT_m)$$

donde T_m es la temperatura a la cual aparece el máximo del pico. Sustituyendo S/β en la expresión de la derivada segunda de $\ln I$ respecto de la temperatura, particularizada en el punto $T = T_m$, se obtiene la ecuación de segundo grado:

$$\left[d^2 \ln I / dT^2 \right]_{T_m} = a = -2E/kT_m^3 - (E/k)^2 / T_m^4$$

Despejando E de esta expresión se obtiene:

$$E = kT_m \left(\sqrt{1 - aT_m^2/2} - 1 \right)$$

Para procesos de segundo orden, y siguiendo un camino igual al descrito, se llega a la expresión:

$$E = 2kT_m \left(\sqrt{1 - aT_m^2/2} - 1 \right)$$

En estas fórmulas el único dato que puede acarrear un error de alguna consideración es la derivada segunda de la curva experimental, pues ha de calcularse aplicando métodos de cálculo

numérico o ajustando la curva a una función determinada. En este trabajo, la forma del pico experimental se ha ajustado a la expresión:

$$I \propto \exp\left(\frac{a}{2T^2} + bT + c\right)$$

El error cometido al aplicar este método a un pico depende únicamente de la bondad del ajuste, suponiendo que dicho pico esté perfectamente resuelto. Se ha aplicado el método a todos los picos de termoluminiscencia encontrados en KCl con impurezas alcalinotérreas, resultando un error en el ajuste inferior al 5 %. El error en el parámetro a es inferior al 1 % y este se traduce en un error en la energía del orden de 2 % o inferior.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5. Conviene indicar que los resultados de la aplicación de este método están afectados, igual que los demás métodos por la mejor o peor resolución del pico. Sin embargo, este método de cálculo ofrece varias ventajas sobre los utilizados por otros autores. En primer lugar, las fórmulas empleadas no son aproximaciones a las expresiones teóricas, sino que derivan algebraicamente de ellas. Por otra parte, el error inherente al método es muy pequeño, y sería aún menor si se ajustase a los datos experimentales una función más compleja que la empleada aquí, o se calculase la derivada segunda por métodos numéricos.

Una tercera característica y posiblemente su principal ventaja, de este método es su flexibilidad al utilizarlo, en el sentido de que otros métodos sacan informaciones muy concretas de la forma del pico: semianchura, temperatura del máximo, etc., que pueden ser erróneas a causa de una mala resolución del pico en alguna de sus vertientes. En cambio, el método presentado puede aplicarse a la parte del pico que esté mejor resuelta, ajustando a ésta una curva adecuada, como por ejemplo, la parábola estudiada.

Por último puede destacarse la facilidad de aplicación cuando los datos se recogen en la memoria de un computador, el cual puede programarse convenientemente para resolver la forma de los picos del espectro y la energía de las trampas responsables de la aparición de éstos. Con ello se evita la necesidad de dibujar el pico para averiguar la semianchura o los otros datos necesarios para la aplicación de los métodos de cálculo convencionales.

Cuando las ecuaciones diferenciales que gobiernan el proceso de luminiscencia térmicamente estimulada se resuelven para el caso en que la temperatura permanece constante (fosforescencia), la solución es:

$$I = I_0 \exp(-\alpha t)$$

donde $1/\alpha$ es la vida media de un proceso de primer orden, e:

$$I = I_0 / (1 + at)^2$$

en que $1/a$ es el parámetro de tiempo, para procesos de segundo orden.

El parámetro a es de la forma:

$$a = [I_0 S' / (C n_0) \exp(-E/kT)]^{1/2}$$

En estas expresiones I_0 es la intensidad de la luz en el instante inicial.

En el caso de cinéticas de primer orden, se mide la vida media $\tau = 1/\alpha$ del proceso de fosforescencia a varias temperaturas y se ajusta una recta a la representación de $\ln \alpha$ en función de $1/T$, es decir:

$$\ln \alpha = \ln S - E/k 1/T$$

de donde se determinan los parámetros E y S de la trampa. Un tratamiento análogo se da a los datos derivados de las cinéticas de segundo orden. Para ello se ajusta una recta a la representación de α^2/I_0 con relación a $1/T$.

En un mismo cristal puede haber varias trampas, con lo cual la curva de termoluminiscencia poseerá varios picos que se solaparán en mayor o menor grado. Del mismo modo una medida de la extinción de la luz a temperatura constante presentará varias componentes superpuestas, bien dependientes exponencialmente del tiempo si los procesos son de primer orden, bien inversamente proporcionales al cuadrado del tiempo si son de segundo orden.

En el primer caso es necesario separar los picos de termoluminiscencia para aplicar los métodos de cálculo a cada uno. Para ello se borran térmicamente los picos anteriores al último, de temperatura más alta. Se hace descender de nuevo la temperatura, y a continuación se calienta la muestra barriendo todo el espectro, en el cual solo aparecerá el último pico. En otra muestra, irradiada en las mismas condiciones, se borra térmicamente el espectro de termoluminiscencia excepto los dos últimos picos, que aparecerán superpuestos en el calentamiento siguiente. Restando el último pico, que ya se había obtenido, puede conseguirse la forma del penúltimo. De esta forma se van separando sucesivamente todos los picos del último al primero

En el caso de las medidas de fosforescencia, se analizan las curvas a partir del proceso de extinción que tenga una vida media o un parámetro de tiempo mayor. Este proceso se extrapola al instante inicial y se resta de la curva total para analizar el proceso siguiente, de vida media más corta.

El método de fosforescencia es más tedioso debido a que es necesario realizar varias medidas a distintas temperaturas para obtener una familia de pares $(T, 1/\tau)$ a los cuales pueda ajustarse una recta. Sin embargo, se tienen varias ventajas sobre los métodos de termoluminiscencia. La primera de ellas es que tanto la energía de activación como el factor preexponencial se obtienen independientemente, lo que no sucede en los métodos de cálculo basados en la forma de los picos, y que un error en el parámetro E procedente de una mala resolución de la forma del pico puede dar lugar a una variación de S de varios órdenes de magnitud. Por otra parte se evita la influencia de cualquier dependencia del espectro de emisión o del rendimiento luminoso con la temperatura

2.- Medidas de luminiscencia térmicamente estimulada.

2.1.- Termoluminiscencia.

Ya que no se han observado variaciones ni en el espectro de absorción ni en el de termoluminiscencia debidas a la irradiación de las muestras con rayos X o gamma, se ha

estudiado la variación del espectro de termoluminiscencia en función de la concentración de centros F y no de la dosis recibida por el cristal. Atendiendo a este criterio, la evolución del espectro de termoluminiscencia es el siguiente:

Cuando el cristal posee una concentración de centros F entre $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ y $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, el espectro de termoluminiscencia, tanto de KCl:Ca como de KCl:Sr, presenta un pico dominante cuyo máximo está alrededor de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figs. 4, 5 y 6). Este hecho es más notable en KCl:Sr (80 ppm) en que se han conseguido $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ centros F (Fig. 5), pues este pico aparece aislado, sin rastro de otros picos en el espectro. En cambio, como se ve en las figuras 4 y 6, además del pico de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ aparecen otros de menor intensidad a temperaturas inferiores, pero se ha observado que estos picos disminuyen más deprisa que el de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ al disminuir el número de centros.

Al aumentar la concentración de centros F, crecen los picos de termoluminiscencia que están a temperaturas inferiores a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos son, en KCl:Ca (Fig. 4), los mismos que se aprecian cuando se tienen 1×10^{15} centros F por cm^3 , y tienen sus máximos en $84 \text{ }^\circ\text{C}$ y $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos dos picos crecen más deprisa que el pico de $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

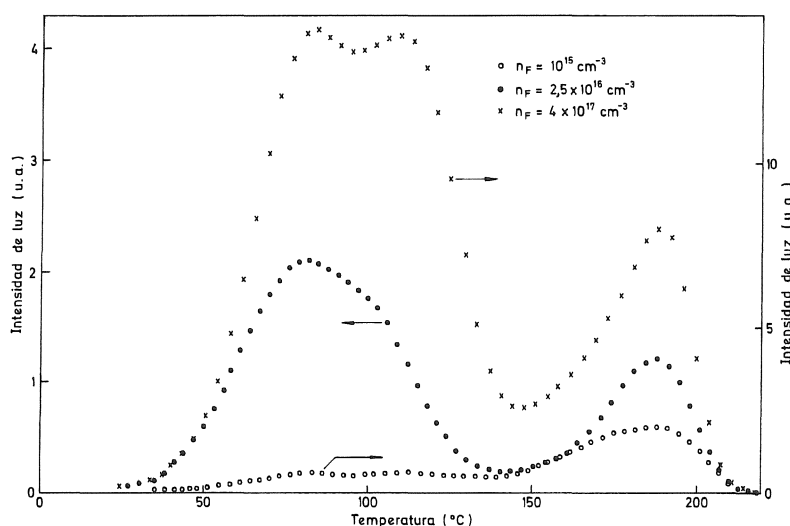


Fig. 4. Evolución del espectro de termoluminiscencia de KCl:Ca con la concentración de centros F. Las unidades son las mismas en ambas ordenadas. Los datos correspondientes a la curva de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ están multiplicados por un factor 50.

En KCl:Sr (80 ppm), el pico de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ crece muy deprisa y se mantiene dominante en el espectro de termoluminiscencia, aunque se observan tres hombros alrededor de $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $137 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 5).

El espectro de termoluminiscencia de KCl:Sr (210 ppm) evoluciona de forma análoga a los anteriores (Fig.6). El pico, muy débil, que se observa entre $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}$ cuando el cristal tiene una concentración de centros de 10^{15} cm^{-3} , crece apreciándose un máximo en $86 \text{ }^\circ\text{C}$ y un hombro sobre $100 \text{ }^\circ\text{C}$. El pico de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ es siempre mayor que estos dos anteriores, pero no es tan dominante como en el caso de KCl:Sr (80 ppm). Si se borra térmicamente el espectro hasta $110 \text{ }^\circ\text{C}$, se observa un hombro a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre el pico de $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

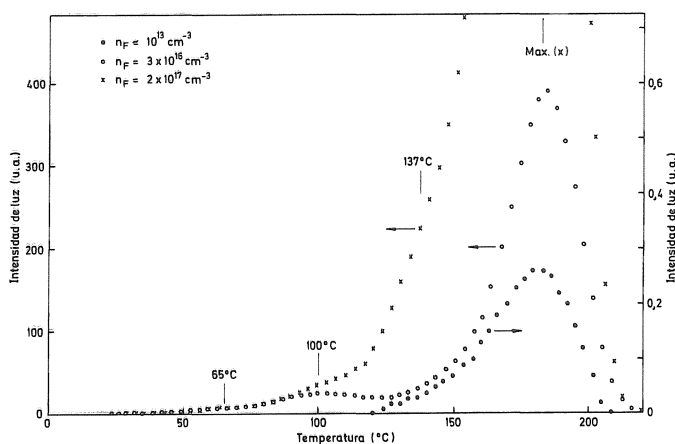


Fig. 5. Evolución del espectro de termoluminiscencia en KCl:Sr (80 ppm) con la concentración de centros F. Las unidades son las mismas en ambas ordenadas.

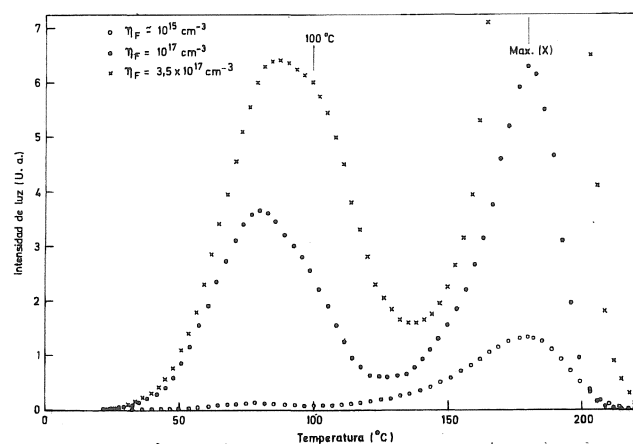


Fig. 6. Evolución del espectro de termoluminiscencia en KCl:Sr (210 ppm) con la concentración de centros F.

Cuando aumenta la concentración de centros F, el espectro de termoluminiscencia se desplaza hacia más altas temperaturas, desapareciendo los picos expuestos en las figuras 4, 5 y 6.

En KCl:Ca, cuando la concentración de centros aumenta por encima de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, los picos de 84 °C, 110 °C y 180°C disminuyen gradualmente, mientras van creciendo dos picos cuyos máximos están alrededor de 217 °C y 282 °C. Al alcanzar la concentración de centros F de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Fig. 7), aparecen claramente dos picos en el espectro de termoluminiscencia a 233 °C y 282 °C.

En muestras de KCl:Sr (80 ppm) (Fig. 8), se observa un efecto análogo cuando la concentración de centros es de $3,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Aparece un pico a 246 °C con un hombro sobre 220 °C, a la vez que desaparecen el pico de 180 °C y los de temperaturas inferiores. Al alcanzar la concentración de $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, crece un nuevo pico a 288 °C, acompañado de otro a 253 °C con un hombro en torno a 230 °C.

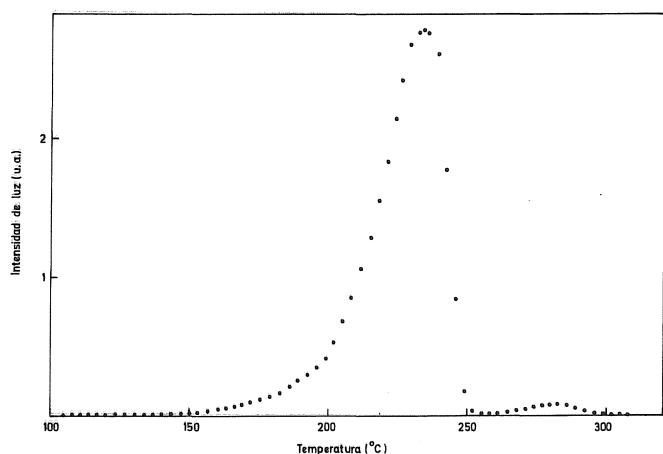


Fig. 7. Espectro de termoluminiscencia en KCl:Ca para una concentración de centros F de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

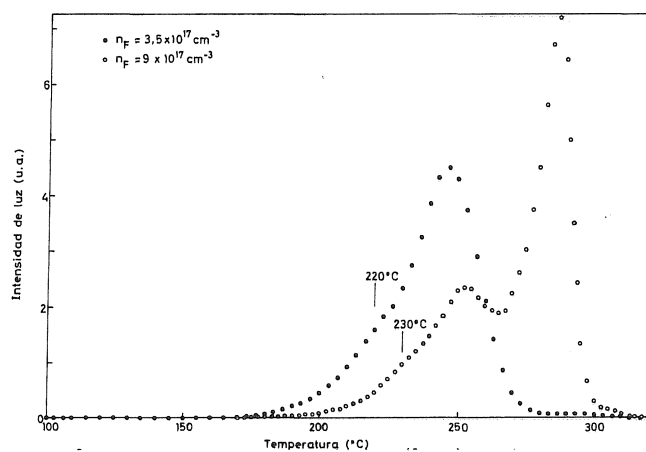


Fig. 8. Espectros de termoluminiscencia en KCl:Sr (80 ppm) para altas concentraciones de centros F.

En KCl:Sr (210 ppm), al superar una concentración de centros del orden de $2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, la evolución del espectro es similar a la de las otras muestras: Empiezan a desaparecer todos los

picos de baja temperatura y crecen dos nuevos picos a 220 y 280°C. Cuando la concentración de centros es de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Fig. 9) solo se observan estos dos picos en el espectro de termoluminiscencia.

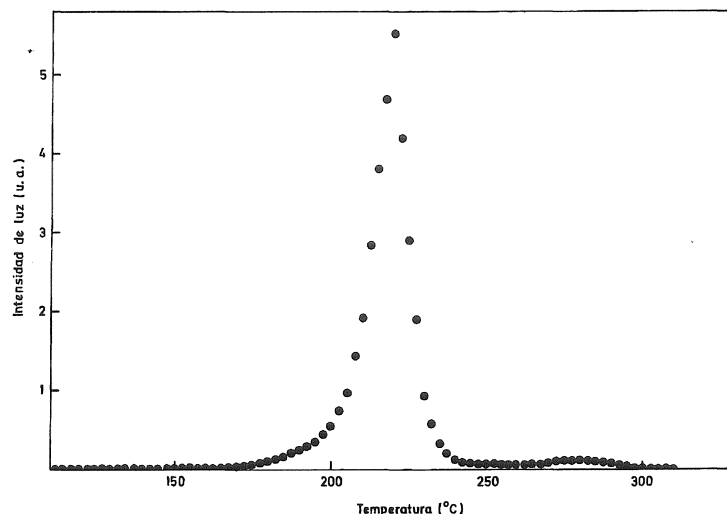


Fig. 9. Espectro de termoluminiscencia en KCl:Sr (210 ppm) para una concentración de centros F de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Esta región del espectro de termoluminiscencia, por encima de los 200 °C, no ha sido estudiada con detalle, pues se necesitan tiempos de irradiación muy largos para alcanzar las densidades de centros adecuadas. Así pues, se han estudiado solamente los procesos de termoluminiscencia operativos a temperaturas inferiores a los 200 °C, que aparecen en las figuras 4, 5 y 6. Sin embargo, ha podido observarse una gran similitud entre aquella zona del espectro en cristales impuros y la termoluminiscencia que presentan los cristales puros al ser sometidos también a dosis de irradiación elevadas (Ausin y Alvarez Rivas, 1974). Esta analogía se hace más evidente al estudiar la fosforescencia de los cristales de KCl con impurezas irradiados en estas condiciones, lo que se expondrá más adelante.

La aplicación de los distintos métodos de cálculo para determinar la profundidad energética, así como el factor preexponencial, de las trampas que dan lugar a los picos de termoluminiscencia requiere separar cada uno de éstos eliminando el solapamiento que pueda haber con los otros picos del espectro. La técnica empleada para hacerlo ha sido la de borrado térmico y diferencias sucesivas, explicada en el apartado 1 de este capítulo. Con esta técnica se ha intentado resolver los picos de los espectros de termoluminiscencia de las muestras estudiadas, que están expuestos en las figuras 10, 11 y 12. Los picos están numerados del II en adelante por razones que se explicarán al tratar los procesos de fosforescencia correspondientes. Las temperaturas de los máximos de estos picos pueden verse en la segunda fila de las tablas 2, 3 y 4.

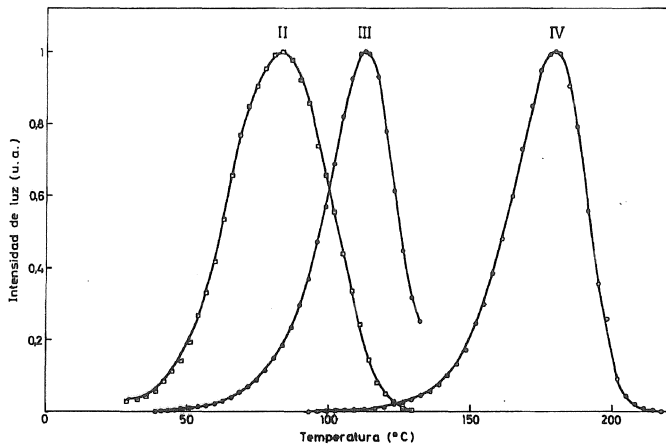


Fig. 10. Forma de los picos de termiluminiscencia en KCl:Ca.

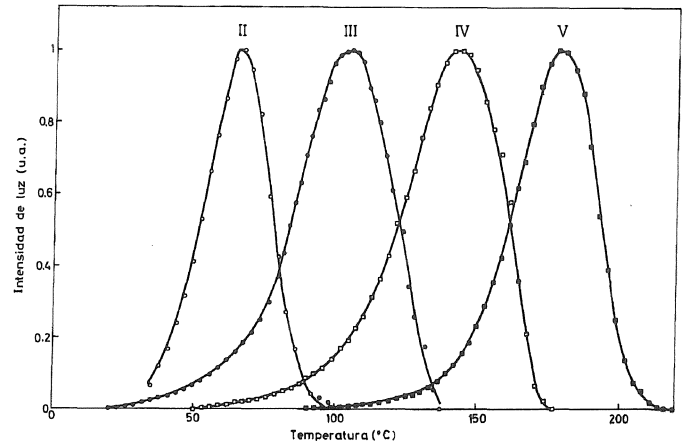


Fig. 11. Forma de los picos de termiluminiscencia en KCl:Sr (80 pmm).

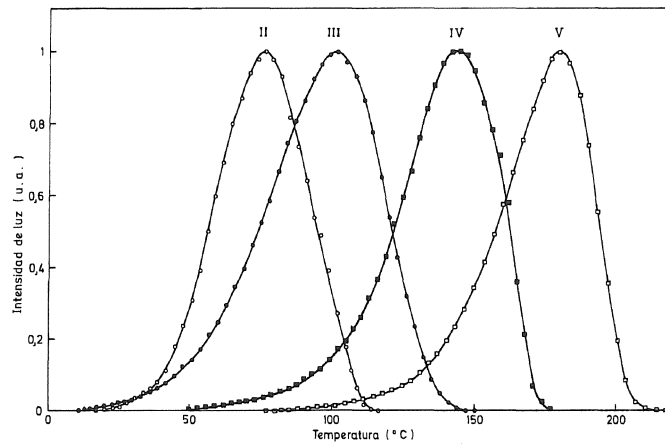


Fig. 12. Forma de los picos de termiluminiscencia en KCl:Sr (210 pmm).

Una vez conocida la forma de cada pico, se han aplicado diversos métodos de cálculo para determinar los parámetros de energía de activación y factor preexponencial de la trampa correspondiente. Los resultados pueden verse en las tablas 2, 3 y 4, donde se hace referencia al método empleado. En la tabla 5 se presentan los valores de la energía calculados utilizando el método propuesto por el autor en el apartado anterior.

Tabla 2. Energías y factores preexponenciales calculados a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia en KCl:Ca (86 ppm).

Pico	II	III	IV
T_{\max} (K)	357	386	453
Método	Energías de activación (eV)		
1	$0,68 \pm 0,06$	$1,08 \pm 0,12$	$1,37 \pm 0,09$
2	$0,70 \pm 0,08$	$1,03 \pm 0,12$	$1,42 \pm 0,10$
3	$0,66 \pm 0,08$	-	-
4	$0,57 \pm 0,08$	$1,06 \pm 0,15$	$1,47 \pm 0,20$
5	$0,53 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,10$	$1,48 \pm 0,12$
6	$0,50 \pm 0,07$	-	-
7	$0,63 \pm 0,10$	$1,03 \pm 0,10$	$1,48 \pm 0,08$
8	$0,51 \pm 0,05$	-	-
9	$0,55 \pm 0,07$	-	-
	Factores preexponenciales (s^{-1})		
1	6×10^7	3×10^{12}	4×10^{13}
2	1×10^8	2×10^{11}	1×10^{14}
4	2×10^6	2×10^{12}	5×10^{14}
5	4×10^5	2×10^{11}	6×10^{14}
Métodos			usan el dato*
1	Kelly y Laubitz (1967)		$\tau = T_m - T_1$
2	Grossweiner (1953)		
3	Chen (1969)		
4	Luschick (Cf. Chen 1969)		$\delta = T_2 - T_m$
5	Chen (1969)		
6	Kelly y Laubitz (1967)		
7	Halperin y Braner (1960)		$\omega = T_2 - T_1$
8	Keating (1691)		
9	Chen (1969)		
* T_1 y T_2 son las temperaturas a las cuales $I = I_{\max}/2$			

Tabla 3. Energías y factores preexponenciales calculados a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia en KCl:Sr (80 ppm)

Pico	II	III	IV	V
T_{\max} (K)	340	378	417	453
Método	Energías de activación (eV)			
1	$0,92 \pm 0,12$	$0,80 \pm 0,08$	$0,94 \pm 0,09$	$1,30 \pm 0,14$
2	$0,95 \pm 0,13$	$0,83 \pm 0,08$	$0,97 \pm 0,09$	$1,35 \pm 0,14$
3	$0,85 \pm 0,11$	$0,78 \pm 0,07$	$0,91 \pm 0,08$	-
4	$0,84 \pm 0,12$	$0,68 \pm 0,08$	$0,83 \pm 0,13$	$1,26 \pm 0,09$
5	$0,85 \pm 0,14$	$0,70 \pm 0,08$	$0,85 \pm 0,14$	$1,28 \pm 0,09$
6	$0,68 \pm 0,10$	$0,50 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,12$	-
7	$0,94 \pm 0,09$	$0,77 \pm 0,07$	$0,92 \pm 0,08$	$1,35 \pm 0,14$
8	$0,76 \pm 0,11$	$0,61 \pm 0,06$	$0,77 \pm 0,01$	-
9	$0,76 \pm 0,12$	$0,66 \pm 0,07$	$0,80 \pm 0,10$	-
	Factores preexponenciales (s^{-1})			
1	1×10^{12}	8×10^8	4×10^9	5×10^{12}
2	4×10^{12}	2×10^9	9×10^9	2×10^{13}
4	4×10^{10}	2×10^7	$1,5 \times 10^8$	2×10^{12}
5	9×10^{10}	8×10^7	6×10^8	3×10^{12}

Los métodos de cálculo numerados en la primera columna son los mismos que los de la tabla 2

Tabla 4. Energías y factores preexponenciales calculados a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia en KCl:Sr (210ppm)

Pico	II	III	IV	V
T_{\max} (K)	349	374	417	453
Método	Energías de activación (eV)			
1	$0,59 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,09$	$1,06 \pm 0,05$
2	$0,61 \pm 0,06$	$0,62 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,10$	$1,10 \pm 0,05$
3	$0,51 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,10$	-
4	$0,55 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,06$	$0,85 \pm 0,13$	$1,17 \pm 0,07$
5	$0,57 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,06$	$0,85 \pm 0,13$	$1,19 \pm 0,08$
6	$0,42 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,07$	$0,74 \pm 0,12$	-
7	$0,55 \pm 0,06$	$0,57 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,08$	$1,10 \pm 0,05$
8	$0,53 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,04$	$0,77 \pm 0,10$	-
9	$0,43 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,10$	-
	Factores preexponenciales (s^{-1})			
1	5×10^6	$1,5 \times 10^6$	4×10^9	1×10^{10}
2	1×10^7	$1,5 \times 10^7$	9×10^9	2×10^{11}
4	1×10^6	$1,5 \times 10^6$	$1,5 \times 10^8$	2×10^{11}
5	3×10^6	3×10^6	3×10^8	3×10^{11}

Los métodos de cálculo numerados en la primera columna son los mismos que los de la tabla 2

Tabla 5. Energías de activación calculadas a partir de la forma de los picos de termoluminiscencia, aplicando el método propuesto por el autor.

Muestras	Pico	Energía (eV)
KCl:Ca (86 ppm)	II	$0,60 \pm 0,01$
	III	$0,84 \pm 0,02$
	IV	$1,27 \pm 0,02$
KCl:Sr (80 ppm)	II	$0,77 \pm 0,01$
	III	$0,54 \pm 0,01$
	IV	$0,88 \pm 0,02$
	V	$1,20 \pm 0,02$
KCl:Sr (210 ppm)	II	$0,61 \pm 0,001$
	III	$0,51 \pm 0,005$
	IV	$0,88 \pm 0,02$
	V	$0,94 \pm 0,02$

2.2.- Fosforescencia.

Se ha encontrado en este trabajo, que todos los procesos de fosforescencia observados en KCl con las impurezas de Ca o Sr son de tipo exponencial, y por tanto, obedecen a cinéticas de primer orden. El análisis de estos procesos se ha realizado como se explicó en el apartado 1 de este capítulo. El ajuste de una recta a la representación del logaritmo de las inversas de las vidas medias en función de $1/T$, para calcular las energías de activación, E , y los factores preexponenciales, S , se ha efectuado por el método de mínimos cuadrados. Las rectas ajustadas pueden verse en las figuras 13 a 20, y los resultados se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Energías y factores preexponenciales obtenidos a partir de los datos de fosforescencia

Muestra	Componente	Energía de activación (eV)	Factor preexponencial (s^{-1})	Temperatura del máximo (K)	
				Calculada	Experimental
KCl:Ca (86 ppm)	I	$0,29 \pm 0,01$	2×10^2	327	-
	II	$0,33 \pm 0,01$	$2,5 \times 10^2$	367	357
	III	$0,39 \pm 0,03$	3×10^2	411	386
	IV	$0,94 \pm 0,05$	5×10^8	449	453
KCl:Sr (80 ppm)	I	$0,39 \pm 0,10$	3×10^4	308	-
	II	$0,68 \pm 0,03$	3×10^8	335	340
	III	$0,55 \pm 0,02$	3×10^5	379	378 (374) (2)
	IV	$0,91 \pm 0,06$	2×10^9	413	417
	V	$0,93 \pm 0,04$	3×10^8	453	453
	VI	$0,85 \pm 0,06$	1×10^7	478	-
KCl:Sr (210 ppm)	II (3)	$0,41 \pm 0,02$	$7,5 \times 10^3$	351	349

Notas: (1) Temperatura del máximo del pico de termoluminiscencia correspondiente a la componente de fosforescencia (ver texto)
(2) Entre paréntesis, la temperatura del pico experimental en KCl:Sr (210 ppm)
(3) Se indica la componente que difiere de la correspondiente en KCl:Sr (80 ppm)

En esta tabla se incluyen también los valores teóricos de las temperaturas a las que aparecen los máximos de los picos de termoluminiscencia. Estas temperaturas han sido calculadas introduciendo los datos de E y S determinados por el método de fosforescencia, en la expresión teórica de la curva de termoluminiscencia (pág. 24). La temperatura del máximo de los picos experimentales está dentro del error cometido al calcular teóricamente esta temperatura. Este error proviene de la indeterminación con que está calculada la energía.

Las muestras de KCl:Sr (210 ppm) presentan dos diferencias con respecto a las de KCl:Sr (80 ppm). En primer lugar, no aparece la componente 1. Pero esto se ha atribuido a que esta componente pudiera ser de muy baja intensidad, y ya que su vida media es muy corta a temperatura ambiente, no ha podido detectarse. En cambio, en la muestra de menor concentración de Sr, esta componente tiene la suficiente intensidad como para ser observada. En segundo lugar, la componente II en KCl:Sr (210 ppm) es esencialmente distinta que la correspondiente en KCl:8r (80 ppm). Este comportamiento no debe considerarse anómalo, pues es posible que un efecto de la diferente concentración de impureza sea dar lugar a la aparición de una trampa de profundidad energética distinta según el valor de esta concentración.

Salvo tres excepciones, todas las componentes de fosforescencia se corresponden con un pico de termoluminiscencia determinado experimentalmente. Estas tres excepciones son la componente I en KCl:Ca y las componentes I y VI en KCl:Sr.

En el caso de la componente I, tanto en KCl:Ca como en KCl:Sr, el hecho de no haber encontrado el pico de termoluminiscencia asociado a ella se debe a la baja intensidad que tiene este pico en ambos casos, y no hay resolución suficiente para comprobar su existencia. En cambio, es posible observar el proceso de extinción, pues es más fácil separar dos procesos exponenciales superpuestos que dos picos de termoluminiscencia muy solapados cuando uno de ellos es muy poco intenso.

El caso de la componente VI de KCl:Sr es muy diferente del anterior. El máximo del pico correspondiente deberá estar, según los cálculos teóricos sobre los 205 °C, esto es, debería verse un pequeño hombro sobre el lado de alta temperatura del pico de 180 °C. Por si este pico de 180 °C fuese mucho más intenso que el de 205 °C, de forma que aquel impidiera la observación de este, se ha borrado térmicamente el pico de 180 °C. También se ha hecho una medida de termoluminiscencia calentando la muestra a un ritmo muy lento (0,5 °C min⁻¹), con el fin de que, caso de haber dos picos (el de 180 °C y el de 205 °C), fuertemente solapados, se separasen. Ambas pruebas han resultado infructuosas. Esto hizo pensar que el análisis de las curvas de extinción debería hacerse considerándolas debidas a un proceso de segundo orden. Este análisis tampoco dio resultados positivos. Por otra parte, el hecho de que la representación del logaritmo de $1/\tau$ respecto de $1/T$ se ajuste perfectamente a una recta a lo largo de varios órdenes de magnitud, descarta la posibilidad de que el análisis por primer orden sea incorrecto. Además no deja de ser extraño que el pico que en el espectro de termoluminiscencia aparece a 186 °C en KCl:Ca y a 184 °C en KCl:Sr, al borrar térmicamente los picos anteriores, aparece a 180 °C en las tres muestras, lo que indica un comportamiento complejo. Otro aspecto especial de esta componente se presentará más adelante al estudiar la destrucción isotérmica de los centros de color.

Los parámetros de energía y los factores preexponenciales obtenidos por fosforescencia (tabla 6), no concuerdan, en la mayoría de los casos, con los obtenidos por los métodos de cálculo aplicados a la forma de los picos (tablas 2 a 5). Únicamente concuerda la componente IV de

KCl:Sr con los cálculos correspondientes al pico de 417 K del espectro de termoluminiscencia en dichas muestras. Los demás valores E y S obtenidos a partir de la forma de los picos, son, en general, mayores que los obtenidos por el método de fosforescencia. Los resultados del método propuesto por el autor (tabla 5), se aproximan a los valores obtenidos de las medidas de fosforescencia más que los derivados de la mayoría de los métodos de cálculo empleados en este trabajo.

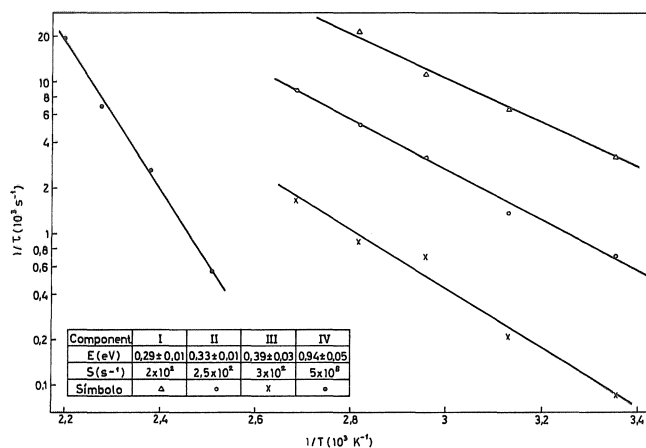


Fig. 13. Dependencia de la vida media con la temperatura. Componentes I a IV en KCl:Ca.

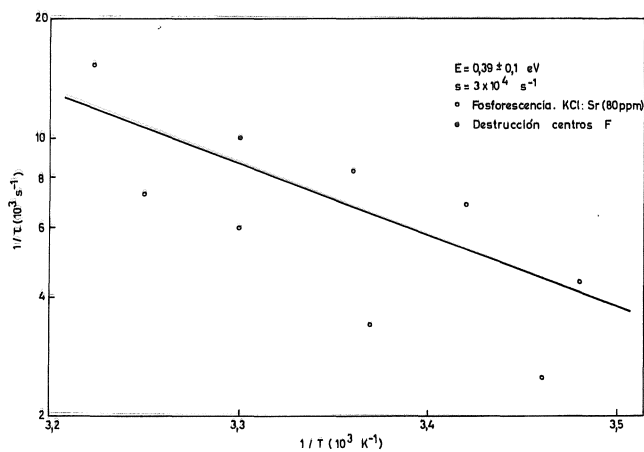


Fig. 14. Dependencia de la vida media con la temperatura. Componente I en KCl:Sr.

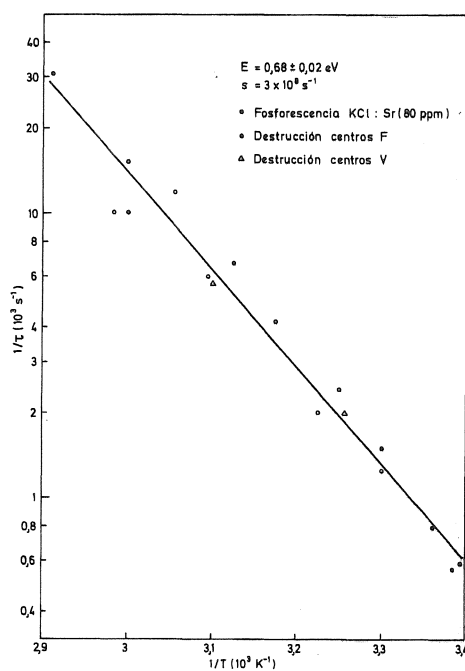


Fig. 15. Dependencia de la vida media con la temperatura. Componente II en KCl:Sr.

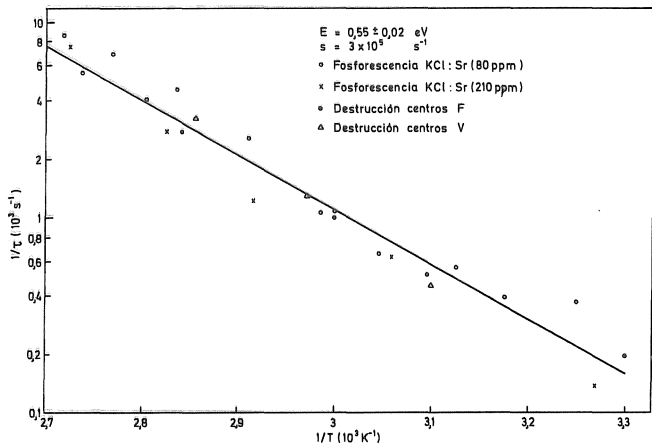


Fig. 16. Dependencia de la vida media con la temperatura. Componente III en KCl:Sr.

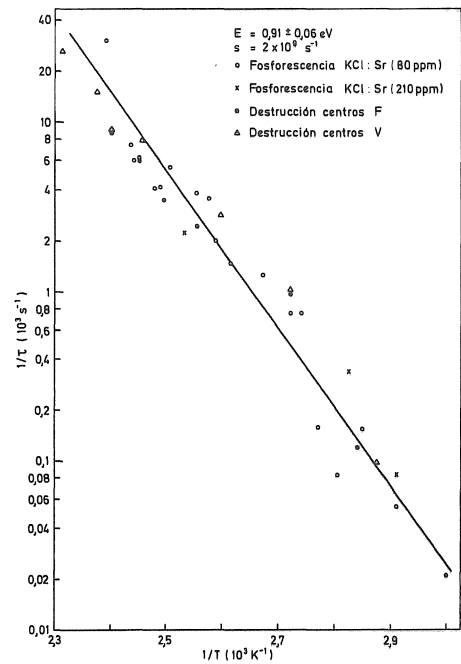


Fig. 17. Dependencia de la vida media con la temperatura. Componente IV en KCl:Sr.

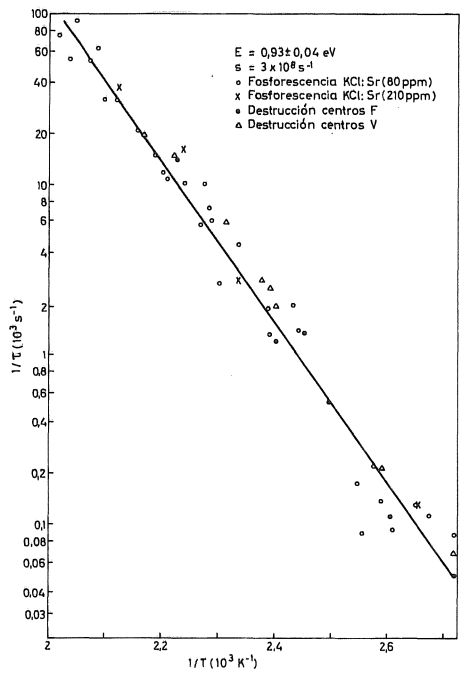


Fig. 18. Dependencia de la vida media con la temperatura. Componente V en KCl:Sr.

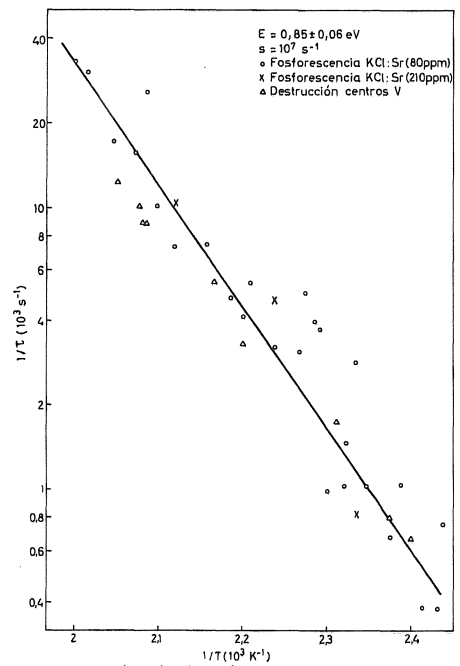


Fig. 19. Dependencia de la vida media. Con la temperatura. Componente VI en KCl:Sr

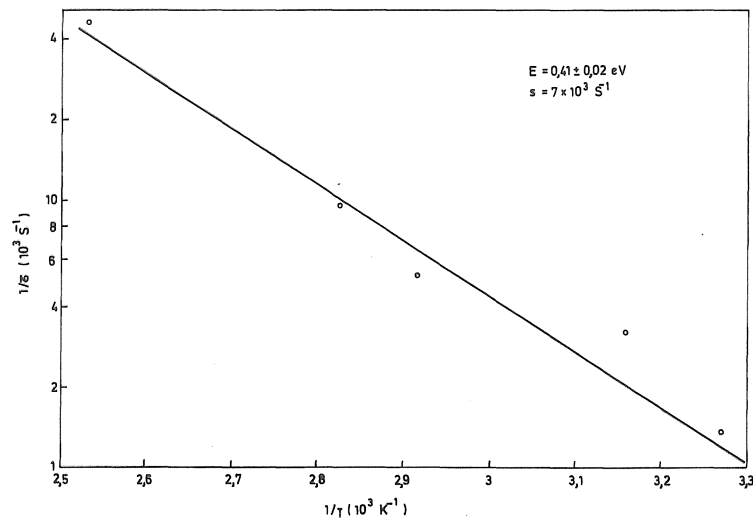


Fig. 20. Dependencia de la vida media con la temperatura para la componente II en KCl:Sr (210 ppm).

Para completar el estudio de la fosforescencia en KCl con impurezas alcalinotérreas, se ha medido la extinción de la luz a temperatura constante en una muestra de KCl:Sr (80 ppm) irradiada a muy alta dosis de forma que tenía una concentración de centros F del orden de $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

En la figura 21 puede observarse el comportamiento de estas curvas de extinción a varias temperaturas. En ellas no se aprecia una disminución desde el instante inicial, sino que la luz emitida aumenta inicialmente a pesar de que la temperatura se mantiene constante. Un comportamiento análogo se observa en cristales de KCl puro con muy altas concentraciones de centros F (Ausin y Alvarez Rivas, 1972 b).

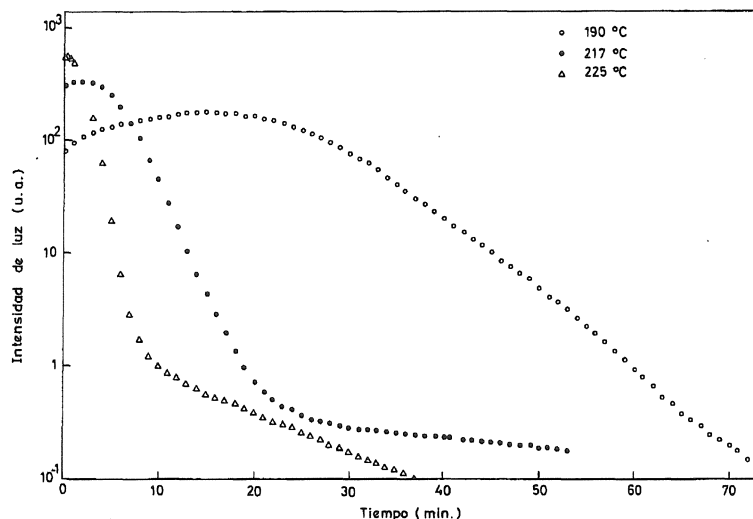


Fig. 21. Fosforescencia a varias temperaturas en KCl:Sr (80 ppm) con una densidad de centros F del orden de 10^{18} cm^{-3} .

2.3. Espectro de la luz emitida.

En alguna etapa del proceso de termoluminiscencia tiene lugar, como se indicó anteriormente, un proceso de recombinación electrón hueco acompañado de emisión luminosa. Como se ha

explicado, el espectro de longitudes de onda de esta emisión se ha obtenido con un monocromador instalado entre la muestra y el fotomultiplicador. Como éste no posee una respuesta plana en el rango de longitudes de onda en que tiene lugar la emisión de luz, es preciso corregir los datos obtenidos dividiendo el valor de la intensidad de la luz registrada a cada longitud de onda por el porcentaje de respuesta del fotomultiplicador a esta longitud de onda.

Hecha esta corrección, se ha obtenido un espectro de emisión que consta de dos bandas tanto para muestras de KCl:Ca como de KCl:Sr. Una de estas bandas es dominante y tiene su máximo en (450 ± 10) nm, y su semianchura es de $(0,63 \pm 0,05)$ eV. La otra banda se manifiesta como un pequeño hombro alrededor de 580 nm (Figs 22, 23 y 24).

Este espectro de emisión ha sido medido a varias temperaturas sin que se observe variación alguna, como pudiera ser un corrimiento de la banda dominante o un aumento o disminución de la banda de 580 nm.

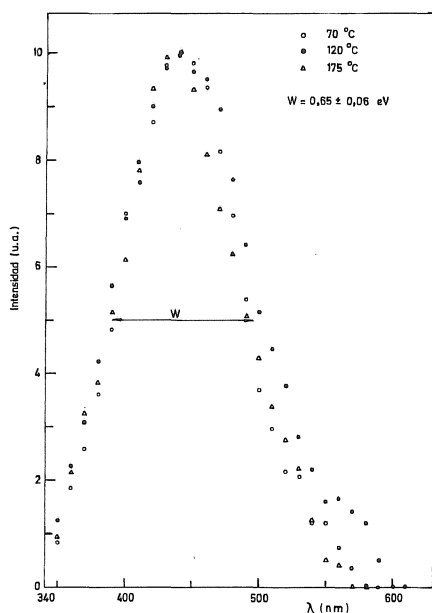


Fig. 22. Espectro de emisión de KCl:Ca a varias temperaturas.

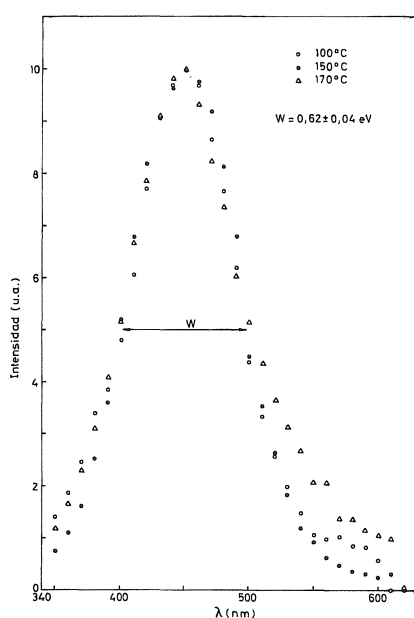


Fig. 23. Espectro de emisión de KCl:Sr (80 ppm) a varias temperaturas.

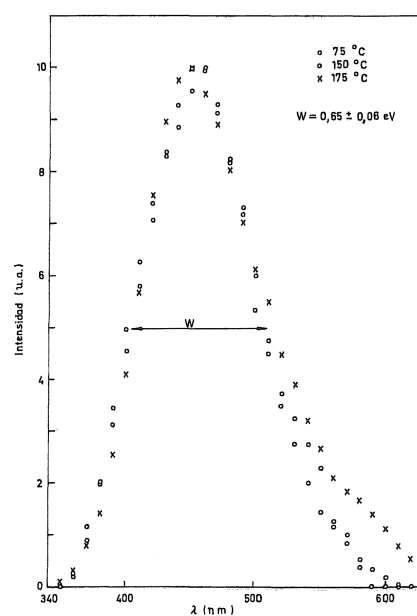


Fig. 24. Espectro de emisión de KCl:Sr (210 ppm) a varias temperaturas.

También se ha medido el espectro de termoluminiscencia del KCl:Sr (80 ppm) seleccionando una estrecha banda del espectro de la luz emitida por la muestra, bien con el monocromador, bien con una combinación de filtros. El espectro de termoluminiscencia no cambia, lo que indica que la luz emitida en cada pico pertenece a ambas bandas de emisión.

3. Estabilidad térmica de los centros de color.

3.1. Coloración.

El espectro de absorción de las muestras de KCl:Ca y KCl:Sr irradiadas con rayos X o gamma presenta cuatro bandas de absorción: La banda F, con máximo en 555 nm, la banda M, a 820

nm, y dos bandas en la región ultravioleta, una de ellas con máximo a 340 nm y otra alrededor de 225 nm. La posición de esta última banda parece depender ligeramente del tipo de impureza y de la concentración de ésta, pues el máximo se encuentra a 225 nm en KCl:Ca, a 226 en KCl:Sr (80 ppm) y a 230 nm en KCl: Sr (210 ppm). La banda de 340 nm puede identificarse con la banda de absorción del centro Rayes-Nichols, aunque algunos autores han observado que este centro es inestable a temperaturas superiores a -40 °C (Crawford y Nelson, 1960). Se ha observado que esta banda de absorción se satura rápidamente a muy bajas dosis de irradiación, con un coeficiente de absorción en el máximo de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. La banda de 225 nm se identifica claramente con la banda V_3 (Schulman y Compton, 1963; Sonder y otros, 1967; Seretlo, 1972; Hoshi y otros, 1975). Cuando la concentración de centros F es muy alta se observan también las bandas R, situadas a 670 y 725 nm.

La concentración de centros puede determinarse a partir del coeficiente de absorción en el máximo de la banda, haciendo uso de la fórmula de Smakula (Schulman y Compton, 1963), en la cual figura la intensidad del oscilador, f , para el centro correspondiente. A temperatura ambiente, la concentración de centros F y M se determina con las expresiones $N_F = 8,7 \times 10^{15} (d.o.)/d$ y $N_M = 5,5 \times 10^{15} (d.o.)/d$, donde d es el espesor de la muestra en centímetros y $(d.o.)$ es la densidad óptica en el máximo de la banda.

De la altura de las bandas de la región ultravioleta no puede deducirse el número de centros pues no se conoce la intensidad del oscilador, f . Por otra parte, y como ya se sabe, la banda V_3 es superposición de varias bandas que no pueden separarse a temperatura ambiente (Berg y otros, 1969; Seretlo, 1972).

No se ha estudiado con detalle las curvas de coloración F del KCl:Ca ni del KCl:Sr, pero se ha observado que siguen el comportamiento típico de los haluros alcalinos que contienen impurezas. Presentan una primera zona de coloración muy rápida hasta alcanzar una concentración de centros del orden de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Al llegar a esta concentración comienza la segunda zona de coloración que es muy lenta. En esta segunda zona se consiguen concentraciones de centros del orden de 10^{18} cm^{-3} con dosis de irradiación muy altas, superiores a las necesarias para colorear de igual forma un cristal puro.

Se ha observado también que la banda M evoluciona en este caso igual que en los haluros alcalinos puros (Herrmann, 1972). Esta banda crece proporcionalmente al cuadrado de la altura de la banda F, y la constante de proporcionalidad depende de la intensidad de la radiación (Fig. 25).

En muestras de KCl:Sr (80 ppm) se ha estudiado la relación entre la altura de la banda de 226 nm y la concentración de centros F. Como puede verse en la figura 26, ambas parece que crecen proporcionalmente hasta una concentración de centros F de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a partir de la cual la banda V_3 aumenta más despacio que la F.

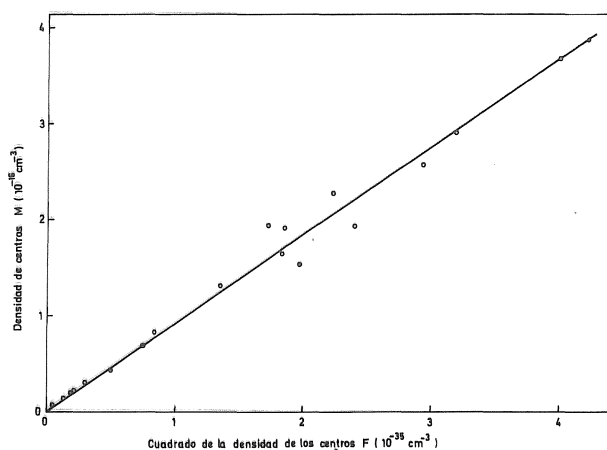


Fig. 25. Correlación entre las densidades de centros F y M en KCl:Sr (80 ppm) irradiado con rayos gamma de 2 MR/h de intensidad.

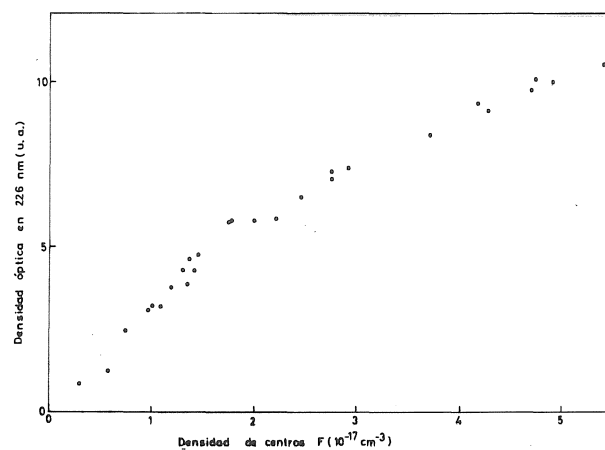


Fig. 26. Correlación entre la densidad de centros F y la densidad óptica de la banda V.

3.2. Aniquilación térmica de centros F.

Los centros F producidos por la irradiación son inestables a temperaturas superiores a la que fue irradiada la muestra. Esto implica que la banda de absorción de dichos centros desaparece al elevar la temperatura del cristal.

La medida de la aniquilación de centros F en el espectrofotómetro se realiza seleccionando previamente la longitud de onda a la que aparece el máximo de la banda de absorción a temperatura ambiente y manteniendo esta longitud de onda durante el calentamiento. El número de centros se calcula aplicando la fórmula de Smakula corregida para cada temperatura, ya que la banda F cambia de posición y aumenta su semianchura. Por esta razón hay que reducir el valor del coeficiente de absorción, medido a la longitud de onda mantenida por el espectrofotómetro, a su valor correcto en el máximo de la banda. El estudio de Dawson y Pooley (1968) sobre la evolución de la banda F al calentar el cristal permite calcular el número de centros F a cualquier temperatura aplicando la expresión:

$$N_F = 1,08 \times 10^{16} R(T) \alpha$$

donde α es el coeficiente de absorción medido y $R(T)$ el factor de corrección que depende de la temperatura y puede calcularse mediante la fórmula

$$R(T) = \exp\left[2,77(\Delta\varepsilon / W)^2\right] W [\coth(E_4 / 2kT)]^{1/2}$$

donde

$$\Delta\varepsilon = E_2 [\coth(E_3 / 2kT_0) - \coth(E_3 / 2kT)]$$

y los parámetros E_2 , E_3 , E_4 y W vienen tabulados en el mismo trabajo de Dawson y Pooley para todos los haluros alcalinos.

Una vez hecha esta corrección, la variación de la densidad de centros F cuando la temperatura aumenta linealmente presenta varios escalones (figs. 27, 28 Y 29). Si la temperatura aumenta al

mismo ritmo que el empleado en las medidas de termoluminiscencia, los puntos de inflexión de estos escalones están a las siguientes temperaturas: En muestras de KCl:Ca, a 67 °C, 112 °C y 175 °C (Fig. 27); en muestras de KCl:Sr (80 ppm), a 67 °C, 103 °C, 146 °C y 174 °C, y en muestras de KCl:Sr (210 ppm) a 102 °C y 156 °C (Fig. 29). Se observa claramente que en las muestras de KCl:Ca y KCl:Sr (80 ppm) las temperaturas a las cuales aparece un escalón están muy próximas a las de los máximos de los picos de termoluminiscencia (figs. 4 y 5). No sucede lo mismo en las muestras de KCl:Sr (210 ppm) pues si bien el escalón que aparece a 102 °C puede asociarse a un pico del espectro de termoluminiscencia (Fig. 6), la relación entre el otro escalón (156 °C) y los picos de termoluminiscencia no está clara. Da la impresión de haber un fuerte solapamiento entre los escalones correspondientes a los picos de 144 °C y 180°C.

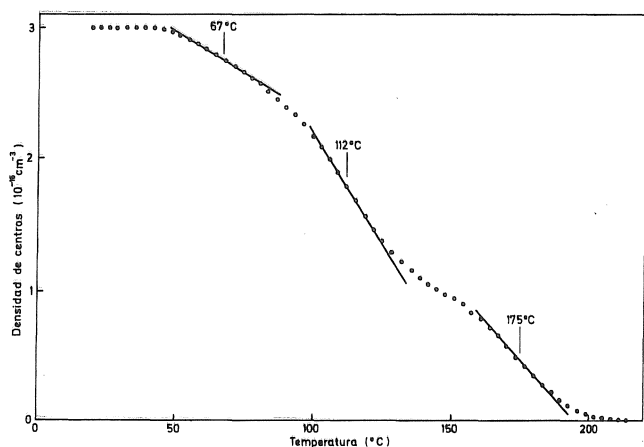


Fig. 27. Destrucción de centros F durante un calentamiento lineal en KCl:Ca.

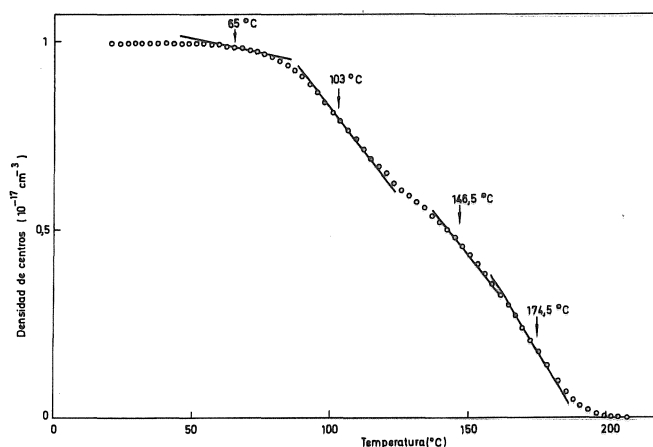


Fig. 28. Destrucción de centros F durante un calentamiento lineal en KCl:Sr (80 ppm).

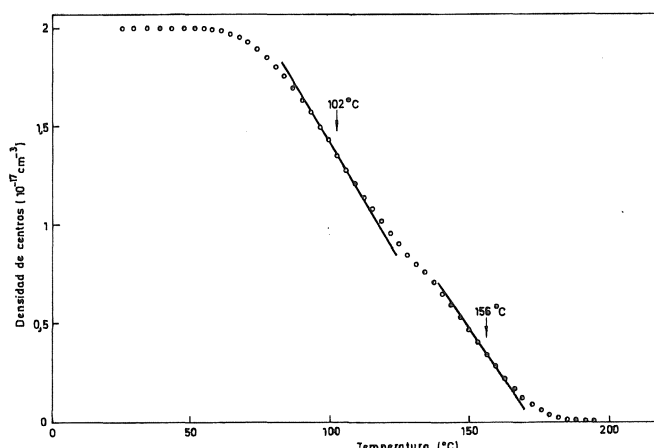


Fig. 29. Destrucción de centros F durante un calentamiento lineal en KCl:Sr (210 ppm).

3.3. Aniquilación térmica de centros D_3 .

Se ha estudiado la aniquilación de los centros D_3 cuando se somete a la muestra a un calentamiento lineal. Para obtener información sobre la evolución de las bandas V al elevar la temperatura, se han medido estas bandas de absorción a distintas temperaturas en una muestra de KCl:Sr (80 ppm) irradiada. En la figura 30 se presenta la forma del espectro de absorción ultravioleta a las temperaturas a que ha sido medido. Se observa cómo la banda de 226 nm se

desdobra en dos, una dominante sobre 220 nm y un hombro alrededor de 240 nm. La banda de 340 nm no cambia de forma, si bien esto no puede determinarse con exactitud debido a su baja intensidad.

La destrucción de la banda V se ha medido manteniendo una longitud de onda fija en el espectrofotómetro de 220 nm, y no se ha tenido en cuenta la variación de la longitud de onda del máximo de la banda provocada por la diferente impureza contenida en el cristal o por la concentración de ésta. En muestras de KCl:Sr (30 ppm) se ha medido también a 240 nm.

Los resultados obtenidos han sido los siguientes: En KCl:Ca aparecen dos escalones alrededor de 112 °C y 180 °C. Parece haber otro escalón cerca, de 70 °C, pero la resolución en esta zona no permite asegurarlo (Fig. 31). En muestras de KCl:Sr (80 ppm) hay escalones a 90 °C, 139 °C y 202 °C cuando se mide a una longitud de onda de 220 nm. Al medir en 240 nm se aprecia un escalón de 130 °C y otro a 180 °C (Fig. 32). Estos resultados concuerdan con los obtenidos para centros F y la relación entre los escalones F y el espectro de termoluminiscencia puede extenderse a las curvas de aniquilación de centros D₃. En muestras de KCl:Sr (210 ppm) aparece el mismo fenómeno que para los centros F: Hay dos escalones situados a 105 °C y 157 °C, de los cuales sólo el primero coincide claramente con un pico de termoluminiscencia (Fig. 33).

No se ha estudiado la destrucción de centros N ni de la banda de 340 nm, pues la baja intensidad de estas bandas no permite observar con la debida resolución la existencia de escalones.

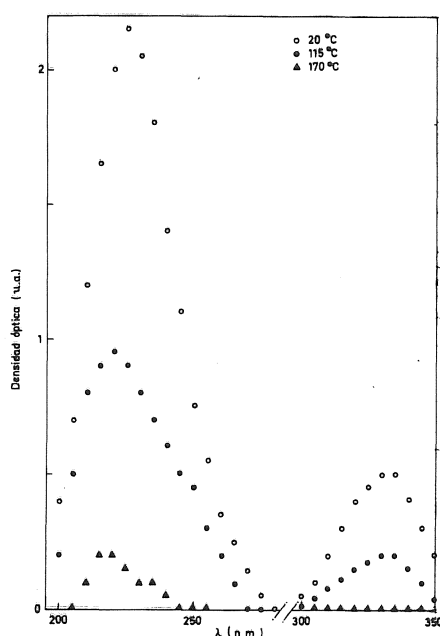


Fig. 30. Evolución de las bandas V con la temperatura.

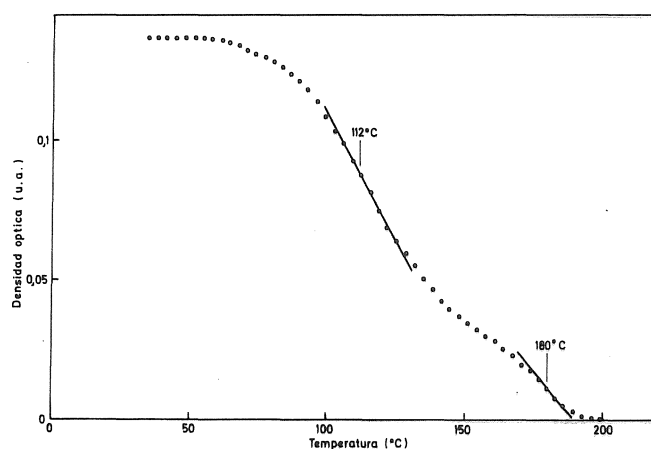


Fig. 31. Destrucción de centros D₃ (220 nm) durante un calentamiento lineal en KCl:Ca (84 ppm).

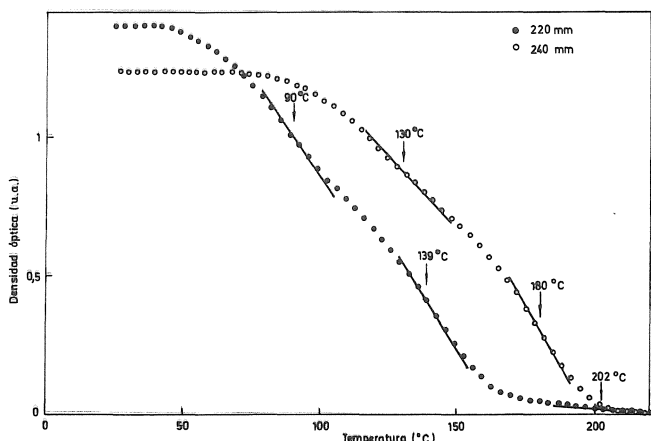


Fig. 32. Destrucción de los centros D₃ durante un calentamiento lineal en KCl:Sr (80 ppm).

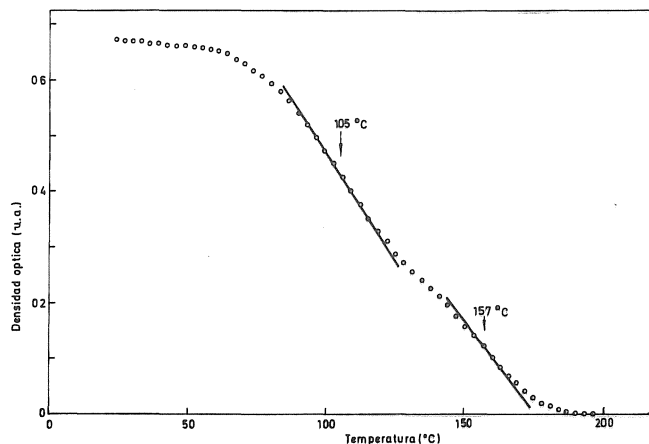


Fig. 33. Destrucción de centros D₃ (220 nm) durante un calentamiento lineal en KCl:Sr (210 ppm).

3.4. Aniquilación isotérmica de centros F y D₃.

El hecho de que las temperaturas a las que aparecen los escalones en las curvas de aniquilación de centros de color coincidan con las de los picos de termoluminiscencia, implica la existencia de una estrecha relación entre estos procesos. Sin embargo, la coincidencia puede ser en algún caso fortuita, y para despejar esta duda se han estudiado los procesos de aniquilación de los centros F y D₃ cuando se mantiene constante la temperatura. La intención de este estudio es determinar las cinéticas de destrucción de estos centros y comprobar si los parámetros de *E* y *S* que se deduzcan del análisis de las curvas son los mismos que los encontrados en los procesos de extinción de la luz a temperatura constante.

Este estudio sirve también como comprobación de la precisión de las medidas de aniquilación de centros al elevar la temperatura, pues debido a que la banda de absorción cambia de forma con la temperatura, puede producirse, como de hecho sucede, un solapamiento entre los escalones que impida observarlos con la debida resolución. Este solapamiento puede acentuarse a causa de las correcciones que es necesario efectuar por estos cambios de las bandas de absorción.

Las medidas de aniquilación isotérmica de centros de color se han realizado sobre muestras de KCl:Sr (80 ppm) y los resultados obtenidos han sido los siguientes: Se ha observado que los procesos de aniquilación, tanto de los centros F como de los centros D₃, obedecen a cinéticas de primer orden. Las curvas de destrucción isotérmica de centros F, que se han medido manteniendo una longitud de onda de 555 nm en el espectrofotómetro, presentan cinco componentes cuyas vidas medias coinciden con las vidas medias de las componentes I a V de fosforescencia (Figs. 14 a 18). Las curvas de destrucción de centros D₃ se han medido a una longitud de onda de 225 nm y presentan también cinco componentes, que coinciden con las componentes II a VI de fosforescencia (Figs. 15 a 19). En este caso no se han observado procesos cuya vida media sea comparable a la de la componente I de fosforescencia por falta de resolución.

Como puede comprobarse existe un gran paralelismo entre los procesos de aniquilación de centros de color y los procesos de emisión de luz por los cristales irradiados. En efecto, en la mayoría de los casos en que hay un pico del espectro de termoluminiscencia aparece un escalón

en las curvas de aniquilación de centros F y D₃. Además, las cinéticas de aniquilación de estos centros son las mismas que las de emisión de luz, ya que los parámetros de energía de activación y factor preexponencial son los mismos para ambos procesos. Sin embargo, la componente V de fosforescencia presenta una nueva particularidad, como se indicó anteriormente. Esta componente lleva asociada la aniquilación de centros D₃, pero no se observa una componente en las curvas de aniquilación de centros F que obedezca a esta cinética. En el caso de la destrucción de centros cuando la muestra se somete a un calentamiento lineal, tampoco se observa un escalón en la banda F alrededor de 205 °C, pero sí se aprecia cuando se mide la destrucción de la banda V₃ a 226 nm. Más adelante se dará una posible explicación de este resultado.

4. Estudios adicionales

4.1. Rendimiento luminoso

La coincidencia entre los escalones de las curvas de destrucción de centros de color y los picos de termoluminiscencia hace pensar en una relación entre el número de fotones emitidos al calentar una muestra irradiada y el número de centros de vacante (centros F y M) que hay en la muestra antes del calentamiento. La determinación del número de fotones emitidos se realiza midiendo el área bajo el espectro de termoluminiscencia y teniendo en cuenta la sensibilidad y la ganancia del fotomultiplicador.

El rendimiento luminoso, definido como el cociente entre el número de fotones emitidos y el número de centros de vacante destruidos, es constante e igual a $2,5 \times 10^{-6}$ en muestras de KCl:Ca y a 2×10^{-5} en muestras de KCl:Sr (210 ppm). En KCl:Sr (80 ppm) el rendimiento tiene un valor de 7×10^{-4} cuando la concentración de centros es inferior a 2×10^{17} , aproximadamente. Para concentraciones de centros superiores, este rendimiento disminuye hasta alcanzar el valor de 4×10^{-5} (Fig.34).

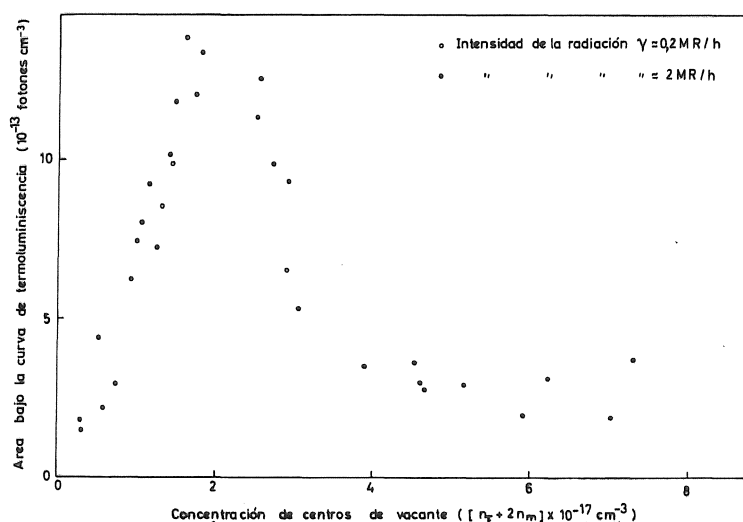


Fig. 34. Correlación entre la densidad de centros de vacante y el número de fotones emitidos en KCl:Sr (80 ppm)

Se ha sospechado que este comportamiento de las muestras de KCl:Sr (80 ppm) se debe a que el pico V tiene un rendimiento superior al de los picos de temperaturas inferiores. Para comprobarlo, se ha borrado térmicamente el espectro de termoluminiscencia excepto el pico V.

Después de medir el número de centros que quedan en la muestra y el área de este pico, puede calcularse el rendimiento parcial que resulta ser $1,5 \times 10^{-3}$ (Fig. 35). Se ha realizado la misma medida para el pico IV de las muestras de KCl:Ca y para el pico V de KCl:Sr (210 ppm), resultando rendimientos de 3×10^{-6} y 1×10^{-4} , respectivamente.

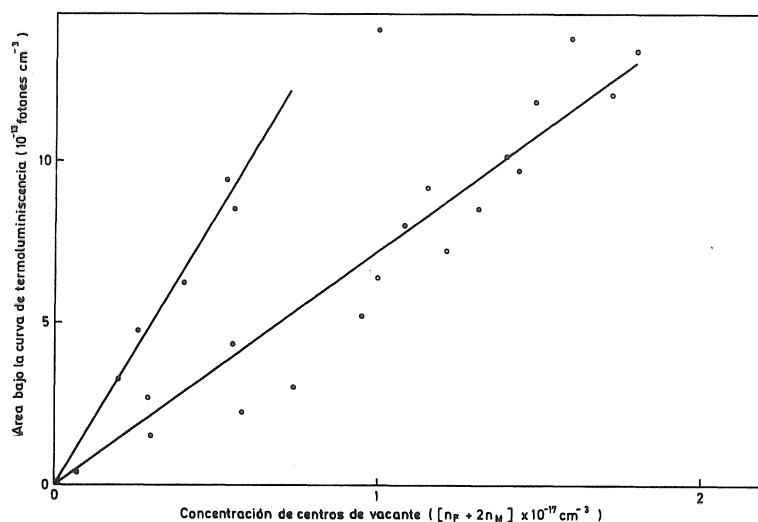


Fig. 35. Correlación entre la densidad de centros de vacante y el número de fotones emitidos durante la termoluminiscencia en KCl:Sr (80 ppm). o: número de centros antes de calentar el cristal y área bajo la curva total; ●: número de centros y área correspondiente al pico V.

Aunque la mayor parte de las muestras de KCl:Sr (210 ppm) han dado un rendimiento luminoso global de 2×10^{-5} , en algunas muestras de este material se ha observado un rendimiento próximo a 1×10^{-3} , si bien tanto estas muestras como las de bajo rendimiento habían sido cortadas del mismo bloque cristalino. Para aclarar este punto, se tomaron varias muestras que daban bajo rendimiento luminoso, y se calentaron a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire durante cinco minutos. A continuación se enfriaron en unos segundos hasta temperatura ambiente depositándolas sobre un bloque metálico.

Después de ser irradiadas, estas muestras tienen un rendimiento luminoso de 7×10^{-4} , que es el mismo que se obtiene en las muestras de KCl:Sr (80 ppm). Para completar el estudio de la influencia del tratamiento térmico sobre el rendimiento luminoso, se sometió a muestras de KCl:Ca y KCl:Sr (80 ppm) a este proceso de templado y se obtuvo un aumento del rendimiento luminoso en las muestras de KCl:Ca hasta un valor de 5×10^{-5} , mientras que el rendimiento de las muestras de KCl:Sr no varía. Cuando las muestras de KCl:Sr (210 ppm) se someten a un envejecimiento normal, calentándolas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante media hora y dejándolas enfriar lentamente, el rendimiento disminuye a su valor anterior de 2×10^{-5} , mientras que el rendimiento de KCl:Ca y KCl:Sr (80 ppm) no cambia.

La influencia de este tratamiento de templado en el espectro de termoluminiscencia del KCl:Ca y KCl:Sr (210 ppm) consiste en un aumento de la intensidad del pico de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, el cual se hace dominante. En cambio, no tiene apenas efecto sobre la colorabilidad del cristal, aumentando ésta en un factor 1,5.

4.2. Medida de corrientes térmicamente estimuladas.

Con el fin de comprobar la existencia de corrientes eléctricas térmicamente estimuladas en cristales irradiados, se han efectuado algunas medidas de estas corrientes en cristales de KCl:Ca y KCl:Sr (80 ppm), antes y después de ser irradiados con rayos X. La concentración de centros F obtenida por irradiación ha sido de $8,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ muestra de KCl:Ca y $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en la muestra de KCl:Sr.

No se ha detectado en estas medidas la presencia de un espectro de corrientes térmicamente estimuladas. Se observa simplemente el comportamiento clásico de la conductividad iónica de los haluros alcalinos, y los resultados obtenidos están de acuerdo con los estudios realizados por diversos autores, que observan una disminución de la conductividad iónica después de irradiar el cristal (Kobayashi, 1956; Ikeya y otros, 1966).

Estas medidas de corrientes eléctricas han sido realizadas en colaboración con el Sr. Vignolo, que está estudiando actualmente este tema.

5. Resumen

Antes de abordar en el próximo capítulo la discusión de los resultados obtenidos, parece conveniente ordenarlos de una forma concisa.

a) El espectro de termoluminiscencia de las muestras de KCl:Ca y KCl:Sr consta de varios picos que, una vez separados, tienen sus máximos a las temperaturas siguientes: 84 °C, 113 °C y 180 °C para KCl:Ca; 67 °C, 105 °C, 143 °C y 180 °C en KCl:Sr (80 ppm); 76 °C, 101 °C, 143 °C y 180 °C en KCl:Sr (210 ppm) (Figs. 10, 11 y 12)

b) A muy bajas concentraciones de centros F ($< 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), el espectro de termoluminiscencia de KCl:Ca presenta un pico dominante próximo a 190 °C, mientras que los espectros de las muestras de KCl:Sr tienen un pico dominante alrededor de 180 °C. Al aumentar la concentración de centros F empiezan a destacar varios picos a temperaturas inferiores a 180 °C (Figs. 4, 5 y 6). Todos estos picos comienzan a desaparecer cuando se sobrepasa la concentración de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, y aparecen nuevos picos a temperaturas superiores. Al alcanzar una concentración de centros del orden de 7×10^{18} , los picos que se observaban por debajo de 200 °C han desaparecido por completo (Figs. 7, 8 y 9)

c) El espectro de emisión luminosa es el mismo para todas las muestras y presenta una banda dominante con máximo a 450 nm y semianchura 0,63 eV, con un hombro alrededor de 580 nm. Este espectro no varía con la temperatura de la muestra (Figs. 22, 23 y 24)

d) En las medidas de fosforescencia efectuadas en KCl:Ca se observan cuatro procesos de primer orden, y seis en KCl:Sr. A excepción de las componentes I en KCl:Ca y I Y VI en KCl:Sr, cada uno de estos procesos de fosforescencia puede asociarse claramente a un pico del espectro de termoluminiscencia. El hecho de que no se haya detectado el pico I en ambos materiales se debe simplemente a su baja intensidad (Tabla 6)

e) Las curvas de destrucción de centros F, así como las de centros D_3 , obtenidas calentando las muestras a ritmo constante e igual que para las medidas de termoluminiscencia, presentan una estructura de escalones (Figs. 27 a 29 y 31 a 33). Cada uno de éstos puede asociarse con uno de los picos del espectro de termoluminiscencia del material respectivo.

f) La vida media de los procesos de destrucción isotérmica de centros F y D_3 es la misma que la de los procesos de fosforescencia (Figs. 14 a 19)

g) El rendimiento luminoso de las muestras depende del tratamiento térmico a que son sometidas antes de su irradiación. En muestras de KCl:Sr (80 ppm) el rendimiento es 7×10^{-4} , mientras que en KCl:Sr (210 ppm) es 2×10^{-5} y $2,5 \times 10^{-6}$ en KCl:Ca. Las muestras de KCl:Sr (210 ppm) y KCl:Ca templadas desde $550 \text{ }^\circ\text{C}$ presentan un rendimiento de 7×10^{-4} y 5×10^{-5} respectivamente. El pico de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ en KCl:Sr tiene un rendimiento luminoso muy superior al del espectro de termoluminiscencia completo, siendo del orden de 1×10^{-3} . (Figura 35).

h) En muestras irradiadas no se han detectado corrientes térmicamente estimuladas debidas a electrones o huecos.

CAPÍTULO III

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo revelan una estrecha relación entre la aniquilación térmica de centros F y D_3 y los espectros de termoluminiscencia de los cristales estudiados. Esta relación se concreta en el hecho de que las curvas de destrucción de centros están formadas por escalones cuyos puntos de inflexión tienen lugar a temperaturas próximas a las de los máximos de los picos de termoluminiscencia. Esta relación se confirma aún más al comprobar que la destrucción isotérmica de los centros F y D_3 y la extinción de la luz emitida a temperatura constante tienen lugar con la misma vida media cuando los procesos se realizan a la misma temperatura, como puede verse en las figuras 14 a 19. De estos resultados puede concluirse que la destrucción de centros F, la destrucción de centros D_3 y la termoluminiscencia en KCl con las impurezas Ca y Sr, irradiado son tres aspectos diferentes del mismo fenómeno. Este hecho apoya el modelo propuesto por Ausin y Alvarez Rivas (1972 a) para explicar la termoluminiscencia de los haluros alcalinos irradiados.

En efecto, según Hoshi y otros (1975), el centro D_3 está constituido por una molécula Cl_2 en posición intersticial cerca del dipolo impureza-vacante. El hecho de que su banda de absorción desaparezca en forma escalonada indica que dichos intersticiales de Cl están distribuidos en varias trampas que tienen distintas profundidades energéticas. Al calentar el cristal los intersticiales salen de sus trampas y se mueven por la red hasta encontrar un centro F, aniquilándose con él, por lo cual la curva de destrucción de centros F presentará la misma forma escalonada que la de centros D_3 . En alguna etapa de este proceso tiene lugar una recombinación electrón-hueco, que puede efectuarse de forma radiativa. La luz emitida da lugar al espectro de termoluminiscencia, en el cual se observan una serie de picos cuyas temperaturas coinciden con las de los escalones de las curvas de aniquilación de centros F y D_3 .

Este modelo está de acuerdo con el hecho de que el espectro de emisión luminosa sea el mismo para todos los picos de termoluminiscencia e igual, dentro de los errores experimentales, para muestras de KCl:Ca y KCl:Sr. El mismo espectro de emisión encuentran en cristales puros autores como Timusk y Martienssen (1962) y Ausin y Alvarez Rivas (1972 a). Este resultado indica que la recombinación se realiza siempre en las mismas condiciones, y en ella entran en juego los mismos elementos, que según el modelo propuesto son el centro F y el átomo de halógeno intersticial.

Por otra parte, el modelo presentado explica el hecho de que el espectro de termoluminiscencia se desplace hacia temperaturas superiores cuando aumenta la concentración de centros de vacante. En efecto, al aumentar al número de estos centros se eleva también el número de intersticiales atrapados. Pero estos forman agregados alrededor de las trampas que originaban los picos de temperaturas inferiores a 200 °C, lo que provoca la aparición de trampas más profundas. En consecuencia, se generan nuevos picos a temperaturas superiores, mientras desaparecen los picos que se observaban a temperaturas bajas.

Para conseguir la desaparición de los picos por debajo de 200 °C es necesario someter al cristal a dosis de irradiación mucho mayores que las necesarias para producir el mismo efecto en cristales puros. Esto indica que la impureza inhibe la formación de agregados de intersticiales, que sólo aparecen tras muy largas exposiciones a la radiación produciendo entonces un espectro de termoluminiscencia muy similar al del cristal puro en las mismas condiciones (Ausin y Alvarez Rivas, 1972 b). Este resultado está de acuerdo con el hecho experimental

(Hobbs, 1975) de que, en cristales con impurezas, si se forman agregados de intersticiales estos son más pequeños y numerosos que los formados en cristales puros, y se necesitan tiempos de irradiación más largos para conseguir grandes agregados de intersticiales. Esta concordancia apoya fuertemente el modelo de termoluminiscencia discutido en este trabajo.

Esta interpretación del fenómeno de termoluminiscencia es diferente de los modelos propuestos por otros autores tales como Jain y Mehendru (1965) y Berg y Meyer (1968), que estudiaron la termoluminiscencia de KCl:Ca, o Katz y otros (1972) e Inabe y otros (1974) que estudiaron el comportamiento de KCl:Sr. En general, la forma de los espectros de termoluminiscencia obtenidos por estos autores es muy similar a la de los espectros obtenidos en este trabajo. Sin embargo, ellos asocian la presencia de un pico de termoluminiscencia con la destrucción de centros Z, creados en el cristal al iluminarlo con luz de longitud de onda de la banda F después de la irradiación. El resto del espectro de termoluminiscencia es igual que el del cristal puro.

En todos los casos, estos autores explican el fenómeno de termoluminiscencia como un proceso debido a electrones o huecos atrapados con lo que el factor preexponencial debería tener un valor entre 10^8 s^{-1} y 10^{12} s^{-1} . De los estudios de fosforescencia realizados en este trabajo ha podido deducirse el valor del factor preexponencial para los entes atrapados, y ha resultado ser considerablemente inferior a 10^8 s^{-1} .

Por otra parte, estos modelos no pueden explicar el desplazamiento del espectro de termoluminiscencia hacia temperatura más alta. En efecto, si los centros F son trampas de electrones, la desaparición de picos de termoluminiscencia debería llevar asociada la desaparición de la trampa correspondiente, esto es, los centros F. Sin embargo, la irradiación a dosis cada vez mayores hace aumentar la concentración de estos centros. En cambio, si los centros F fuesen centros de recombinación para huecos y estos estuvieran estabilizados en algunas trampas presentes en el cristal, al aumentar la dosis de irradiación estas trampas llegarían a saturarse, con lo cual los picos de termoluminiscencia correspondientes no desaparecerían sino que alcanzarían una intensidad que se mantendría al seguir aumentando la dosis de irradiación.

Con objeto de ver si existen corrientes eléctricas de electrones o huecos, asociadas con los picos de termoluminiscencia se hicieron algunas medidas de corrientes térmicamente estimuladas y no se observó ninguna estructura de picos de corriente. Estos picos de corriente deberían observarse si el proceso de termoluminiscencia fuese debido a electrones o huecos que abandonan sus trampas para recombinarse con huecos o electrones, respectivamente, en los centros de recombinación, ya que, según la teoría clásica sobre la termoluminiscencia, desde que abandonan la trampa hasta que llegan al centro de recombinación, los electrones se mueven por la banda de conducción y los huecos por la banda de valencia.

Se ha hecho una estimación del valor de la intensidad de la corriente térmicamente estimulada en el cristal. Para ello se supone que el centro de recombinación es un centro F y el ente móvil es un hueco atrapado quizá en una impureza. La carga eléctrica inducida en un electrodo cuando en el cristal se liberan huecos y se halla sometido a un campo eléctrico es $Q = e x n/l$, donde x es el recorrido de los huecos en la dirección del campo, n el número de estos que han abandonado la trampa y l el espesor de la muestra. El parámetro x puede estimarse del orden del camino libre medio de captura de huecos por los centros F, esto es: $x \approx 1/(\sigma N)$, siendo σ la sección eficaz de captura del hueco por el centro F y N el número de centros por unidad de volumen. Por tanto, puede escribirse $Q = n e s/(n' \sigma)$ donde s es la superficie de los electrodos y n' el número de centros F que hay en el cristal. s tiene un valor de 1 cm^2 , n' es del orden de

5×10^{15} en las muestras estudiadas y de las curvas de destrucción de centros F puede deducirse el valor de n , ya que en un escalón se destruyen tantos centros F como huecos han salido de sus trampas. Por tanto, el valor de n es del orden de 1×10^{15} . Por último, ya que el centro F es eléctricamente neutro a distancias grandes, su acción sobre el hueco tiene corto alcance. Supongamos que éste es de tres parámetros de la red, lo que representa un valor para σ del orden de $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. Con estos datos puede estimarse que la carga Q inducida en los electrodos tiene un valor de $5 \times 10^{-7} \text{ C}$. El escalón de centros F y su pico asociado tienen una duración media de unos 200 s en las medidas efectuadas, por lo que la intensidad media es del orden de 10^{-9} A . Esta corriente debería detectarse a pesar del fondo de conductividad iónica de la muestra, ya que este fondo aumenta desde 10^{-13} A hasta 10^{-9} A en el intervalo de temperaturas de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en el cual se observa el espectro de termoluminiscencia del cristal irradiado.

En consecuencia, no se obtiene de estos resultados ninguna prueba que apoye los modelos de termoluminiscencia que consideran el proceso como liberación de electrones o huecos atrapados.

A causa de esta conclusión puede parecer incorrecta la aplicación de los métodos de cálculo del parámetro de profundidad energética de las trampas a la forma de los picos, puesto que estos métodos se basan en un modelo de termoluminiscencia propuesto para el caso de electrones o huecos atrapados. Sin embargo, las expresiones que se deducen de esta teoría son formalmente idénticas a las que corresponden a un proceso de aniquilación de defectos puntuales de la red. En este caso, el parámetro E tiene el significado de energía de activación del proceso y S representa la constante de reacción (Damask y Dienes, 1963). La misma observación puede hacerse con respecto a las medidas de fosforescencia, y los valores de los parámetros E y S deducidos de estas medidas tienen el mismo significado. A pesar de esto, se sigue denominando a E profundidad energética de la trampa y a S factor de frecuencia del ente capturado.

De los resultados discutidos hasta aquí puede concluirse que el modelo propuesto originalmente por Ausin y Alvarez Rivas (1972 a) explica los fenómenos de termoluminiscencia en KCl:Ca y KCl:Sr como procesos en los cuales los intersticiales son liberados de sus trampas al calentar el cristal. Por tanto, admitido este modelo, se va a intentar extraer de los resultados obtenidos, información sobre la naturaleza de estas trampas de intersticiales.

En primer lugar, era lógico pensar que las trampas que hay en el cristal puro (KCl Harshaw) deberían estar presentes y manifestarse a la vez que las inducidas por las impurezas. Sin embargo, los espectros de termoluminiscencia de KCl puro (Harshaw) y de KCl:Ca y KCl:Sr son diferentes. Esta diferencia se hace más evidente al estudiar la profundidad energética de las trampas que dan lugar a los diversos picos de termoluminiscencia. Este parámetro, deducido con más exactitud en el análisis de las vidas medias de los procesos de extinción de la luz a temperatura constante, es distinto para las trampas de intersticiales del cristal puro que para las del cristal impuro. Este resultado indica que las impurezas alcalinotérreas Ca y Sr inducen en el cristal nuevas trampas de intersticiales, distintas de las que aparecían en el cristal de pureza comercial, algunas de las cuales están relacionadas con las impurezas residuales del mismo (Ausin y Alvarez Rivas, 1972 a). Por otra parte, el hecho de que en un cristal con impurezas la producción de centros F en la primera zona de coloración sea más rápida que en el cristal puro, indica que las nuevas trampas inducidas por las impurezas son mucho más activas.

De la comparación de los resultados obtenidos en KCl:Ca con los obtenidos en KCl:Sr puede deducirse que solamente una trampa de intersticiales tiene la misma profundidad energética en ambos materiales. Esta trampa es la que da lugar a un pico de termoluminiscencia alrededor de 180 °C. El resto de las trampas inducidas por la presencia de Ca en la red tienen diferente profundidad energética que las inducidas por Sr, lo que quiere decir que cada impureza introduce distintas trampas de intersticiales. En cuanto a la estructura de estas trampas podría suponerse, a la vista del modelo de Crawford y Nelson (1960), que el centro D₃ está constituido por un intersticial de Cl atrapado en la vacante catiónica asociada a la impureza, tanto libre como ligada. Pero también puede pensarse que las trampas de intersticiales tienen su origen en el campo de tensiones producido en la red por el dipolo impureza vacante, o es posible que tengan alguna relación con el estado de agregación de la impureza, que puede formar dímeros y trímeros, como se ha demostrado en varias ocasiones (Unger y Perlman, 1975). A pesar de esto, los resultados obtenidos en este trabajo no arrojan información suficiente para afirmar cual de estas estructuras corresponde a cada trampa particular inducida por las impurezas.

El hecho de que los intersticiales puedan estar atrapados en la forma molecular, es decir, como moléculas de Cl₂ (Hoshi y otros, 1975), no debe considerarse una contradicción al modelo propuesto. En efecto, estudios recientes sobre la energía de enlace de la molécula de Cl₂ intersticial en la red perfecta de KCl y NaCl han demostrado que su valor está por debajo de 0,6 e V, valor compatible con las energías de activación calculadas en este trabajo (Catlow y otros, 1975).

La cinética de los procesos de termoluminiscencia observados en KCl:Ca y KCl:Sr cuando la concentración de centros F es inferior a $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ indica que el intersticial está atrapado en las proximidades de centros F, de tal forma que la recombinación de estos con los intersticiales es correlacionada. Por otra parte, y como se ha dicho antes, la presencia de la impureza en la red inhibe la formación de grandes agregados de intersticiales, los cuales dan lugar a recombinaciones no correlacionadas, como por ejemplo, los procesos de segundo orden observados en KCl puro (Ausin y Alvarez Rivas, 1972 a). El efecto de estos agregados empieza a observarse cuando se sobrepasa la concentración de centros F del orden de 2×10^{17} . En efecto, el espectro de termoluminiscencia por debajo de 200 °C desaparece y crecen nuevos picos entre 200 °C y 300 °C, provocados por agregados de intersticiales que se forman sobre los intersticiales atrapados inicialmente en las trampas inducidas por las impurezas. Los procesos de termoluminiscencia debidos a estos agregados obedecen a cinéticas complejas, pues los intersticiales y los centros F no están correlacionados y hay gran probabilidad de que al salir un átomo del agregado vuelva a ser atrapado por este o por otros agregados.

Una posible explicación del mayor rendimiento luminoso de los cristales con impurezas respecto al rendimiento del cristal puro es, dentro del terreno de la especulación, que el campo eléctrico del dipolo impureza-vacante favorece la transición radiativa de la recombinación electrón-hueco que acompaña al proceso de aniquilación de intersticiales con centros F. Esta idea ha sido sugerida por el hecho de que al templar desde 550 °C muestras de KCl:Sr (210 ppm) y KCl:Ca, el rendimiento aumenta. Esto se atribuye a un aumento del número de dipolos aislados a expensas de agregados de estos dipolos (Berg y otros, 1969), y por tanto, a un aumento del campo eléctrico que pudiera afectar la citada recombinación electrón-hueco. Con esta idea, y siempre como mera especulación, puede explicarse el hecho de que al pico V de KCl:Sr tenga mayor rendimiento luminoso que el resto del espectro de termoluminiscencia. En efecto, si se considera que la trampa que da lugar a este pico está muy próxima al dipolo, la

recombinación electrón-hueco se realizará bajo la acción de un campo eléctrico más intenso que las recombinaciones correspondientes a los demás picos del espectro de termoluminiscencia.

Un resultado que no ha podido explicarse con claridad es el comportamiento presentado por la componente VI de fosforescencia en KCl:Sr. En ella se observa la destrucción de centros D_3 , esto es, la aniquilación de intersticiales, cuando no se detectan centros F en el cristal. Tampoco se ha visto un pico de termoluminiscencia que corresponda a esta componente de fosforescencia, si bien es probable que esto se deba a que dicho pico es muy poco intenso. Una posible explicación se basa en el hecho de que a las temperaturas a las que debía aparecer este pico de termoluminiscencia los centros de vacante, y en particular los centros F son móviles y puede que se formen centros agregados o incluso banda coloidal, que al deshacerse aporta los centros F suficientes para la aniquilación de los centros de intersticial. Un fenómeno semejante ha sido observado en muestras de KCl y NaCl a muy altas dosis de irradiación (Ausin y Alvarez Rivas)

CONCLUSIONES

De los resultados presentados y discutidos en los capítulos anteriores pueden deducirse las siguientes conclusiones:

La destrucción térmica de centros F, la de centros D3 y la termoluminiscencia son tres aspectos de un mismo fenómeno.

El espectro de emisión es el mismo tanto para los dos tipos de muestras estudiados como para todos los picos de los espectros de termoluminiscencia.

Para que aparezcan nuevos picos en la zona de alta temperatura del espectro de termoluminiscencia y desaparezcan los picos de bajas temperaturas la concentración de centros F debe ser muy superior a la necesaria para conseguir el mismo efecto en cristales puros, y se precisan dosis de irradiación mucho mayores.

No ha podido obtenerse ninguna evidencia de que existan corrientes estimuladas térmicamente que apoyen los modelos de termoluminiscencia que consideran que este proceso es debido a la liberación de electrones o huecos.

Estas conclusiones demuestran que la termoluminiscencia de KCl:Ca y de KCl:Sr irradiados se debe a procesos de liberación de intersticiales de diversas trampas los cuales se recombinan con centros F emitiéndose luz en una recombinación electrón-hueco que tiene lugar en alguna etapa de dicho proceso. Esta interpretación coincide con el modelo propuesto por Ausin y Alvarez Rivas (1972 a).

Las trampas de intersticiales están relacionadas con el dipolo impureza-vacante, y pueden tener su origen en el campo de tensiones producido por el dipolo o por agregados de estos dipolos.

El centro F y el intersticial atrapado están próximos entre si, de forma que los procesos de termoluminiscencia son de primer orden. A muy altas dosis de irradiación se forman agregados de intersticiales que dan lugar a procesos de termoluminiscencia que obedecen cinéticas complejas.

Es posible que el campo eléctrico del dipolo impureza-vacante favorezca la transición radiativa de la recombinación electrón-hueco haciendo que el rendimiento luminoso aumente al introducir impurezas en el cristal.

APENDICE A

LUMINISCENCIA TÉRMICAMENTE ESTIMULADA EN KCl:Ba

Con el fin de ampliar el estudio de la termoluminiscencia y la fosforescencia en KCl con impurezas alcalinotérreas se han hecho unas medidas utilizando un pequeño bloque monocristalino de KCl:Ba (280 ppm). Este cristal ha sido obtenido por gentileza del profesor F. Agulló, de la Universidad Autónoma de Madrid.

La evolución del espectro de termoluminiscencia es la siguiente: Para muy bajas concentraciones de centros F aparece un solo pico en 205 °C. Al aumentar la concentración de centros se observa el crecimiento de un nuevo pico en 106 °C con un hombro sobre 71 °C. Simultáneamente el pico de 205 °C se ensancha, manifestando la existencia de dos picos muy solapados. Cuando la concentración de centros F aumenta por encima de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ el pico de 106 °C disminuye, creciendo un nuevo pico en 248 °C, que presenta dos hombros próximos a 180 °C y 210 °C (Fig. A-1). Cuando se alcanza la concentración de centros del orden de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ no se observan ya los picos por debajo de 210 °C, y se manifiesta un solo pico en 284 °C (fig. A-2)

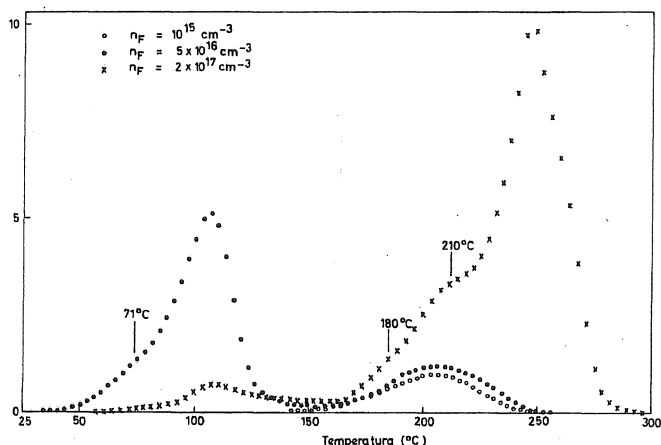


Fig. A-1. Evolución del espectro de termoluminiscencia de KCl:Ba (208 ppm) con la densidad de centros F. Los datos correspondientes a la densidad de centros $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ están multiplicados por un factor 50.

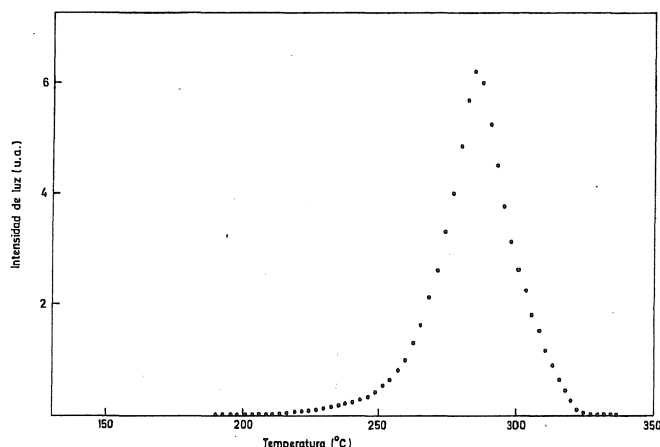


Fig. A-2. Espectro de termoluminiscencia de KCl:Ba para una concentración de centros F del orden de 10^{18} cm^{-3} .

El espectro de emisión es el mismo que el de las muestras de KCl:Ca y KCl:Sr. Tiene una banda dominante cuyo máximo se encuentra a 450 nm y su semianchura es de $(0,7 \pm 0,1) \text{ eV}$, y una pequeña banda sobre 580 nm.

Las curvas de extinción de la luz a temperatura constante presentan seis componentes de primer orden (Fig. A-3) Los valores de los parámetros de energía y factor preexponencial pueden verse en la misma figura A-3. Las temperaturas de los máximos de los picos de termoluminiscencia, calculados a partir del valor de los parámetros E y S se aproximan, dentro del error experimental, a las temperaturas a las que se observan picos u hombros en el espectro de termoluminiscencia, lo que indica que cada proceso de fosforescencia se corresponde claramente con un pico de termoluminiscencia. Debe hacerse la advertencia de que la primera componente de fosforescencia no puede asociarse a un pico de termoluminiscencia debido, como en el caso de KCl:Ca y KCl:Sr, a que la vida media a temperatura ambiente del proceso

que da lugar a este pico es muy corta, y la intensidad de este pico disminuye rápidamente después de irradiar el cristal. La componente IV puede asociarse a un pico que puede ser observado solamente si se borra térmicamente el espectro de termoluminiscencia para eliminar el pico de 106 °C.

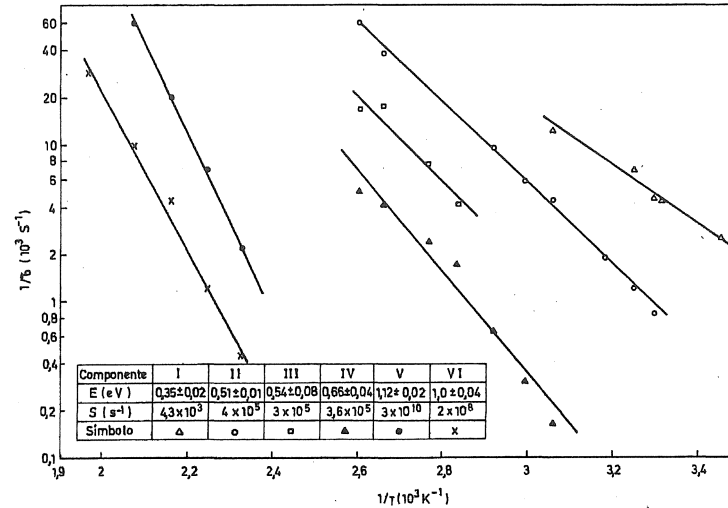


Fig. A-3. Dependencia de la vida media con la temperatura. Componentes I a VI en KCl:Ba.

De este somero estudio no puede concluirse con certeza que el modelo propuesto para explicar el fenómeno de la termoluminiscencia en KCl:Ca y KCl:Sr sea aplicable al caso de KCl:Ba. Sin embargo, el hecho de que los resultados obtenidos en muestras de KCl:Ba sean muy similares a los que se obtienen en KCl:Ca y KCl:Sr permite suponer que la fenomenología es semejante en todos estos materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- Ausin V. y Álvarez Rivas J. L. (1972 a), *J. Phys C: Solid St. Phys.* **5**, 82.
- Ausin V. y Álvarez Rivas J. L. (1972 b), *Phys. Rev. B*, **6** 4828.
- Ausin V. y Álvarez Rivas J. L. (1974), *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **7**, 225.
- Ausin V., Herrero J., Goñi A. J. y Álvarez Rivas J. L. (1971), *J. Phys. E: Sci. Instr.* **4**, 289.
- Berg K. J., Frolick F., y Gehrke E. (1969), *Cristal Latt. Deff.* **1**, 225.
- Berg K. J. y Mayer K. F. (1968), *Phys. Stat. Sol.* **30**, K 161.
- Butler C. T. (1966), *Phys. Rev.* **141**, 750.
- Catlow C. R. A., Diller K. N. y Norgett M. J. (1975), *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **8**, L 34.
- Crawford J. H. y Nelson C. M. (1960), *Phys. Rev. Letters* **5**, 314.
- Curie D. (1963). *Luminescence in Crystals*. Methnen, Londres.
- Dawson R. H. y Pooley D. (1968), F band absorption in alkali halides as a function of temperature, A.E.R.E. Rep. 5946.
- Damask A. C. y Dienes G. I. (1963), *Point defects in metals*, Gordon Breach Sci Publ, Nueva York.
- Dryden J. S. y Sluter B. (1973), *J. Phys D: Appl. Phys.* **6**, 123..
- Etzel H. V. (1952), *Phys. Rev.* **87**, 907.
- Garlick G. F. J. (1958), *Luminescence*, Handbuch der Physik XXVI, Springer Verlag, Berlin.
- Halperin A., Kristianpoller N. y Ben Zvi A. (1959), *Phys. Rev.* **116**, 1081.
- Hayes W. y Nichols G.M. (1960), *Phys. Rev.* **111**, 993.
- Herrmann F. (1972), *Crystal Latt. Def* **3**, 167.
- Hill J. J. y Schwed P. (1955), *J. Chem. Phys.* **23**, 652.
- Hobbs L. W. (1975), *Transmission electron microscopy of extended defects in alkali halide crystals*, A.E.R.E. Rep. 7929.
- Hobbs L. W., Hughes A. E. y Pooley D. (1973) *Proc. Rog. Soc. A* **332**, 167.
- Hoshi J., Saidoh M. e Itoh N. (1975), *Crystal Latt. Def.* **6**, 15.
- Ikeya M., Itoh N., Okada T. y Suita T. (1966), *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 1304.
- Itoh N. (1972), *Crystal Latt. Def.* **3**, 115.
- Itoh N. e Ikeya M. (1967), *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 1170.
- Jain S. C. y Mehendru P. C. (1965), *Phys. Rev.* **140**, 957.
- Jain S. C. y Mehendru P. C. (1970), *J. Phys C: Solid St. Phys.* **3**, 1491.
- Katz I., Chenfoux B. y Kristianpoller N. (1972), *Phys. Stat. Solidi (a)* **12**, 307.
- Klick C. C., Claffi E. N., Gorbics S. G., Attix F. R., Schulman J. R. y Allard J. G. (1967), *J. Appl. Phys.* **38**, 3867.
- Kobayasi K. (1956), *Phys. Rev.* **102**, 348.
- Mariani F. (1976), *Diseño y puesta a punto de un horno con un controlador de temperatura para realizar medidas ópticas en un espectrofotómetro*, J.E.N. Rep. 314.
- Mehendru P.C. (1970), *Phys Rev. B* **1**, 809.
- Mehendru P.C. y Radhakrishna S. (1969), *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **2**, 796.
- Miller L.D. y Bube R.H. (1970), *J. Appl. Phys.* **41**, 3687.
- Mott N.F. y Gurney R.W. (1940), *Electronic processes in ionic crystals*, Dover Publications, Nueva York.
- Murti Y. V. G. S. y Murthy K. R. N. (1972), *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **5**, 2827.
- Radhakrishna S. y Chowdari E.V.R.. (1972), *Phys. Stat. Solidi (a)* **14**, 11.
- Schulman J. y Compton W. P. (1963), *Color Centers in Solids*, Pergamon Press, Nueva York.
- Seretlo J. R. (1972), *Phys. Stat. Solidi (a)* **11**, 319.
- Sibley W. A., Sonder E. y Butler C. T. (1964), *Phys. Rev. A* **136**, 537.
- Sonder E., Barrignani G. y Camagui P. (1969), *Phys. Rev.* **180**, 882.
- Sonder E. Sibley W. A., Rowe J. E. y Nelson C. M. (1967), *Phys. Rev.* **153**, 1000.
- Stoebe T. G. y Watanabe S. (1975), *Phys. Stat. Solidi (a)* **29**, 11.

- Timusk T. y Martienssen W. (1962), Phys. Rev. **128**, 1656.
- Unger S. y Perlman M. M. (1975), Phys. Rev. B. **12**, 809.
- Van dar Val C. W. y Struik L. C. E. (1969), J. Phys. E: Sci. Instr. **2**, 143.
- Vignolo J. (1976), Diseño y puesta a punto de un equipo para realizar medidas de conductividad iónica. Tesina, Universidad Complutense. Madrid.