



MX0400331

PROCESOS DE FORMACIÓN DE DEFECTOS EN HALOGENUROS ALCALINOS CONTAMINADOS CON Eu^{2+} INDUCIDOS POR RADIACIÓN NO IONIZANTE

M. Pedroza-Montero¹, B. Castañeda², R. Meléndrez¹, M. Barboza-Flores¹

¹Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-088, Hermosillo, Sonora, 83190 México.

²Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 1626, Hermosillo, Sonora, México.

RESUMEN

La creación de defectos en halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes expuestos a radiación ionizante se explica mediante la creación de excitones autoatrapados (STE), los cuales pueden formarse mediante la excitación del ion halógeno o a través del atrapamiento de electrones en centros V_K producidos durante el proceso de ionización del ion halógeno. La recombinación luminiscente del excitón autoatrapado produce una luminiscencia excitónica característica y la recombinación no radiativa causa la formación de los defectos tipo Frenkel, pares de centros F - H. Experimentalmente se ha demostrado que el mismo tipo de cristales, expuestos a radiación no ionizante del tipo UV de alrededor de 230 nm, producen defectos Frenkel similares. La situación es interesante toda vez que fotones de 230 nm (5.3 eV) no pueden crear excitones directamente ya que se encuentran en un nivel energético de aproximadamente 2.4 eV inferior a la energía necesaria para la producción de los mismos. Con el objeto de investigar el tipo de proceso de creación de defectos con luz UV de energía por debajo de la energía de la banda prohibida en halogenuros alcalinos contaminados con Eu^{2+} , sobre todo buscando información experimental que permita explicar la creación de defectos producidos por la radiación no ionizante, se realizó el presente trabajo. Se encontró que, independientemente de la energía de la radiación utilizada para la excitación, la emisión proviene de la transición $4f^6 5d(t_{2g}) - 4f^7 ({}^8S_{7/2})$ del ion Eu^{2+} caracterizada por una banda ancha centrada en 420 nm y una componente adicional en 460 nm de origen posiblemente intrínseco. Se determinó que tanto los centros F y F_Z participan en los procesos termoluminiscente y de luminiscencia ópticamente estimuladas, lográndose identificar aquellos picos de TL estrictamente asociados a los centros F (pico en 470 K para el KCl: Eu^{2+}) y F_Z (pico en 370 K). Además, mediante un proceso de fotoestimulación selectiva se obtuvo evidencia de que el centro F (pico en 470 K) está directamente involucrado en el proceso de luminiscencia ópticamente estimulada. Finalmente, los resultados señalan que la existencia de un proceso tipo excitónico es más factible de observarse en materiales en donde la eficiencia cuántica de la emisión del excitón autoatrapado sea significativamente mayor a la de los materiales aquí estudiados.

INTRODUCCION

Los cristales halogenuros alcalinos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$, especialmente sus composiciones extremas KCl y KBr han sido objeto de estudio por sus particulares características luminiscentes y otras propiedades que estos cristales poseen para almacenar energía de radiación ionizante y no ionizante. Estos fósforos emiten luz azul fácilmente detectable (alrededor de 420 nm), cuando éstos se estimulan térmica u ópticamente. La intensidad de luz es sensible a la radiación ultravioleta en el intervalo de 200 a 300 nm que coincide con la región eritémica donde se producen las quemaduras de la piel (Camacho et al., 1988, Jaque, et al 1991, Aguirre de Cárcer, et al 1991, Diffey, B. L. 1991, Castañeda, et al 1996, Aguirre de Cárcer, et al 1998). Además,

estos materiales tienen una buena respuesta a otros tipos de radiación tales como rayos X, α , β y γ (Buenfil, et al 1992, Meléndrez, et al 1996a, 1996b, Barboza-Flores, et al 1998).

A pesar de que se ha estudiado el aspecto dosimétrico de KCl y KBr dopados con europio, no hay suficiente información relacionada con el fenómeno de formación de defectos y los mecanismos de atrapamiento y recombinación responsables de la emisión de luz cuando estos materiales se irradian previamente con luz ultravioleta a bajas temperaturas. Los defectos son producidos directamente por la interacción de la radiación con energía de la banda del excitón en cristales iónicos. Sin embargo, en el caso de radiación no ionizante como la luz ultravioleta (200 – 300 nm) no se ha establecido todavía un modelo final. Aguirre de Cárcer y colaboradores (1988) explicaron la emisión termoluminiscente de los halogenuros alcalinos en términos del proceso de ionización del Eu^{2+} aunque no se ha podido detectar la presencia del Eu^{3+} como parte del proceso. Por otro lado, Álvarez, et al, (2001) han observado que el afterglow de KCl y KBr dopados con europio está relacionado con la excitación de la impureza y no a la fotoionización de la misma. A temperatura ambiente los defectos en KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} expuestos a radiación ionizante y no ionizante están asociados a centros F y Fz (Aceves, et al, 1994). Esta investigación sugiere que el origen termoluminiscente cuando se utiliza cualquiera de los dos tipos de radiación aunque con una eficiencia menor en el caso de radiación ultravioleta.

En este trabajo, investigamos el mecanismo de generación de defectos con luz UV en halogenuros alcalinos dopados con Eu^{2+} . La técnica de termoluminiscencia se utilizó para presentar los efectos de la radiación. Otra técnica empleada para el análisis y la medición de la dosis de radiación ionizante y no ionizante a la que ha sido expuesto un material fue la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE). Encontramos que la luminiscencia, para los casos de excitación con radiación ionizante y no ionizante, está compuesta por dos bandas; La parte principal de la luminiscencia fue una banda centrada en 420 nm, que se asoció a la transición de energía del Eu^{2+} $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ y la otra banda adicional se encontró alrededor de 460 nm asociada, tal vez a un origen intrínseco.

EXPERIMENTO

Los cristales de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$, fueron crecidos mediante la técnica de Czochralski bajo una atmósfera de Ar controlada. Antes de la excitación de las muestras, éstas se sometieron a un tratamiento térmico de 773 K por 30 min y luego enfriadas por contacto con una placa de metal. Durante las medidas de TL a bajas temperaturas, las muestras se montaron en un dedo frío de un refrigerador de helio de ciclo cerrado. La temperatura del dedo frío pudo controlarse a través de una computadora en un rango de 15 a 300 K. El dedo frío se cubrió de un tubo al vacío con ventanas de cuarzo. Para las irradiaciones, el dedo frío se colocó en un compartimiento de un espectrofluorómetro (Fluoromax SPEX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 presenta el espectro de emisión de TL para el KCl:Eu^{2+} en el caso en que el cristal es excitado a una temperatura de 20 K con longitudes de onda de 210, 230, 250, 270 y 290 nm. Para todos los espectros, la estructura de las bandas de emisión se concentra en el rango de 400 a 500 nm. La emisión de luz está formada por dos bandas: una de ellas centrada alrededor de 420 nm, asociada con la emisión del Eu^{2+} de $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$, y la otra banda centrada en 460 nm. Estas bandas aparecen a lo largo de todas las diferentes excitaciones, aumentando o disminuyendo dependiendo de la longitud de onda utilizada. La emisión de 420 nm resulta ser de mayor intensidad cuando se irradia el cristal con 230 nm, en comparación con aquella que resulta

de excitar el cristal con el resto de las longitudes de onda mencionadas anteriormente, lo cual concuerda con los resultados de Álvarez et al (2001). Sin embargo, cuando el cristal se excita con 210 y 250 nm se tiene que la intensidad de la emisión de TL de la banda en 460 nm aumenta de manera importante tal que su intensidad se compara con la intensidad de la banda en 420 nm. Las bandas de emisión para esas dos longitudes de onda de excitación muestran una intensidad de TL casi del mismo orden, por lo que para estos casos la segunda banda no puede despreciarse. Este evento no sucede con el resto de los espectros en los que, por el contrario, se observa que la banda en 460 nm decae notablemente.

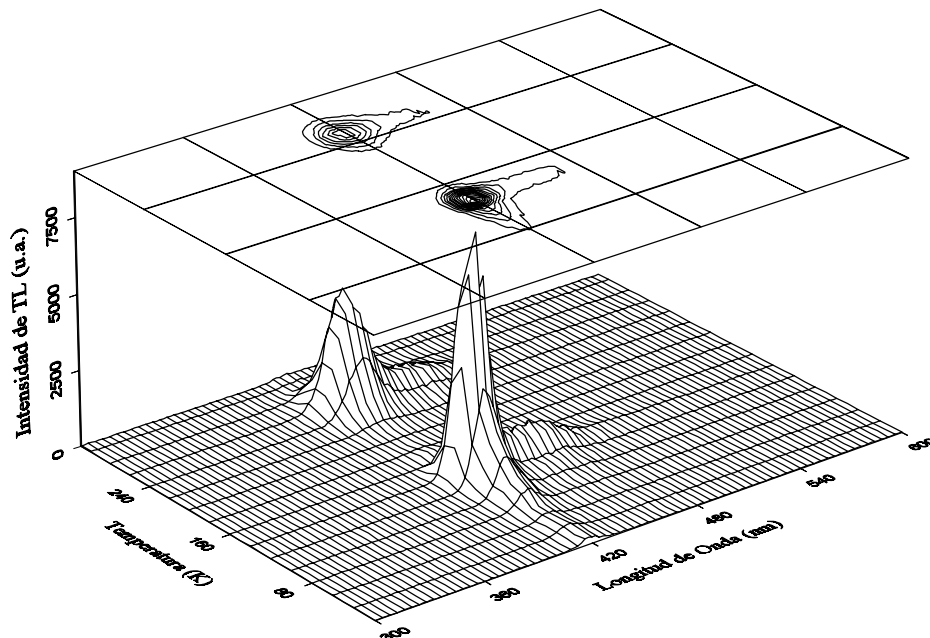


Figura 1. Espectro de emisión para KCl:Eu^{2+} irradiado con luz ultravioleta de 230 nm 20 K.

Una banda de emisión en 420 y otra en 480 nm fueron reportadas por Opyrchal, et al, (1979) para medidas de luminiscencia en cristales de KCl:Eu^{2+} expuestos a radiación y a temperatura ambiente y después fotoestimulados a bajas temperaturas. En ese trabajo la primera banda se asocia con la emisión del Eu^{2+} y la segunda se explica con la presencia de centros activadores de oxígeno presentes en el cristal.

En un trabajo de Aguirre de Cárcer et al, 1998, observaron una banda de emisión cercana a 460 nm en cristales de KCl:Eu^{2+} expuestos a rayos X y radiación ultravioleta a bajas temperaturas. Esta banda la atribuyeron a precipitaciones del ion europeo en estos materiales.

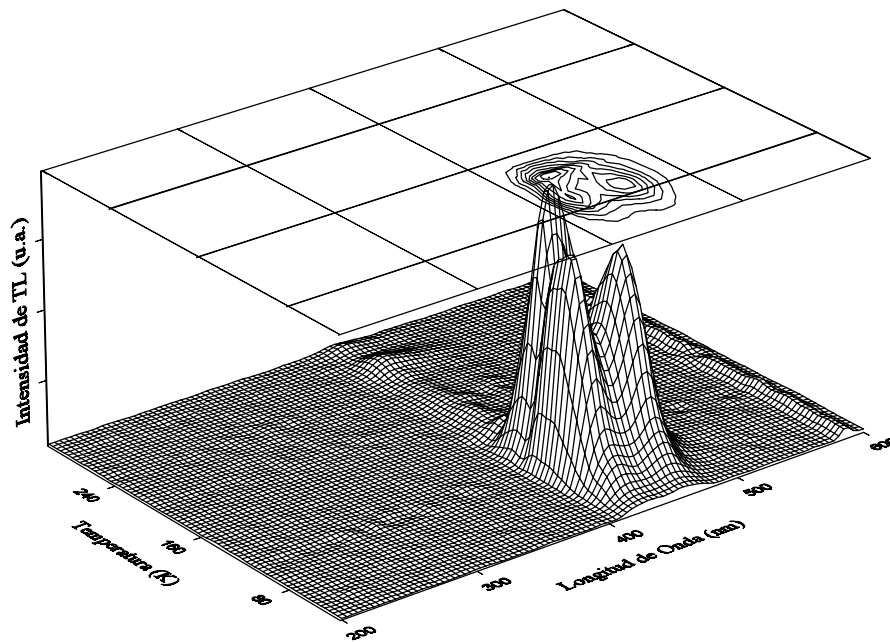


Figura 2. Espectro de emisión para KBr:Eu^{2+} irradiado con luz ultravioleta de 270 nm.

Por otro lado, Álvarez et al, 2001 atribuyen la banda de emisión en 460 nm posiblemente a un defecto intrínseco ya que se observa en experimentos con KBr puro (sin dopantes) irradiados con UV a bajas temperaturas. Como se mencionó anteriormente, la banda de 460 nm ha sido detectada a temperatura ambiente mediante luminiscencia térmicamente estimulada por Chernov et al. (2001), y mediante cátodoluminiscencia a 80 K por Aceves et al., (2001; 2002). Estos últimos atribuyeron dicha emisiones a una luminiscencia intrínseca (π) en KCl:Eu^{2+} . Es importante mencionar que en los experimentos de cátodoluminiscencia, para los cuales se utilizan electrones, la banda en 460 nm es de menor intensidad que la banda de emisión del ion Eu^{2+} , en nuestro caso se puede observar que dicha emisión es tan intensa como la emisión del europio, dependiendo de la longitud de onda de excitación de la TL. Aún más los experimentos de Chernov et al (2001), demostraron que efectivamente la emisión de 460 nm depende del proceso de excitación utilizado; siendo evidente que cuando se estimula con luz UV la banda de emisión en 460 nm es más intensa que cuando se estimula la TL con rayos X. Todo indica que la estimulación de la banda de 460 nm sea o no intrínseca depende de la impureza y del proceso de excitación, situación que requiere de un estudio e investigación mucho más detallado.

La figura 2 muestra el espectro de emisión del KBr:Eu^{2+} cuando se irradia a 35 K. En esta gráfica los ejes corresponden a las temperaturas con las cuales se calienta el material y las longitudes de onda a las cuales emite la luminiscencia. Como en el caso del KCl:Eu^{2+} , se presentan dos bandas de emisión de TL alrededor de 420 y 460 nm y la primera de éstas es de una intensidad mucho mayor que la segunda.

La estructura de dos bandas de emisión de TL se mantiene cuando la muestra es sometida a diferentes excitaciones, en las cuales se consideran las longitudes de onda de excitación de 210, 230, 250, 270 y 290 nm.

Para explicar la termoluminiscencia (o la luminiscencia ópticamente estimulada) observada en estos materiales se deben considerar tanto el espectro de emisión de TL, el cual proporciona información sobre la naturaleza del mecanismo de recombinación de la impureza (generalmente el activador). Sin embargo, la completa identificación sobre los centros de recombinación requiere adicionalmente de información espectroscópica relacionada con la absorción y emisión de dichos centros. Esto permite identificar y asociar los defectos involucrados en los fenómenos de recombinación responsable por la emisión observada, ya sea óptica o térmicamente estimulada.

En las medidas de emisión fotoluminiscente de iones de Eu^{2+} en KCl y KBr realizadas a bajas temperaturas y a temperatura ambiente por Rubio, et al, 1991, se logró determinar las características de la banda de emisión del ion Eu^{2+} , su ancho de banda posición de la misma y su dependencia con respecto al tipo de halogenuro alcalino estudiado y su dependencia con la temperatura. Dichos estudios confirman nuestros resultados en el sentido de que la banda de emisión térmicamente y ópticamente estimulada detectada con máximo en 420 nm, está asociada con la emisión del Eu^{2+} debido a transiciones del tipo $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$, tal y como se observó a partir del examen del espectro correspondiente a temperatura ambiente. Por otro lado a bajas temperaturas el comportamiento de la emisión es similar que a temperatura ambiente. Es pertinente mencionar que la asociación de las bandas de emisión TL y LOE, como resultado de la estimulación térmica y ópticamente, no quiere decir completa coincidencia, todo lo contrario como se indicó anteriormente, existe evidencia para apoyar que el proceso de excitación de ion Eu^{2+} a través de los distintos procesos de estimulación, es complejo y dista mucho de ser completamente entendido.

Existen explicaciones alternativas sobre el origen de la emisión de 420 nm cuando se excita con luz ultravioleta. Por ejemplo, de acuerdo a resultados de Aguirre de Cárcer et al., (1988), el ion Europio se ioniza por el efecto de la radiación ultravioleta. Además, encontraron que la emisión de TL en halogenuros alcalinos coincide con el espectro de luminiscencia del Eu^{2+} , de tal manera que dicha emisión se podría atribuir a una recombinación de Eu^{3+} y electrones liberados de trampas previamente activadas por la fotoionización del Eu^{2+} después de irradiar el cristal con luz ultravioleta. Por otro lado, es importante mencionar que dicho modelo estaba fuertemente apoyado por evidencia experimental que indicaban que tanto el espectro de excitación de fotoconductividad y el de luminiscencia persistente (afterglow), coincidían con la banda de absorción de alta energía del ion Eu^{2+} , lo que justificaba la presencia de los electrones previos al proceso de recombinación luminiscente. Sin embargo, como ya hemos explicado existe el inconveniente de que no se ha detectado experimentalmente el ion Eu^{3+} (o Eu^+) y en consecuencia no se puede tomar dicho modelo como físicamente válido a pesar de los resultados que lo soportan, sobre todo porque el modelo necesariamente requiere de la presencia de los productos de fotoionización.

A raíz de una explicación que prescindiera del Eu^{3+} se han propuesto otros modelos como el de Álvarez et al., 2001, en halogenuros alcalinos: $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$. El modelo parte de la suposición de que, en lugar de un proceso de fotoionización del ion Eu^{2+} , ocurre un proceso de excitación. El aspecto esencial del modelo consiste en suponer que después del proceso de excitación de la red cristalina en la vecindad de los defectos $\text{Eu}^{2+}\text{-Vc}$, formándose un centro F_Z (centro F cercano a la impureza Eu^{2+}) simultáneamente con un centro H susceptible de

movilizarse. La emisión de luz de 420 nm a bajas temperaturas se atribuye a la desexcitación del ion de europio debido a una transferencia de energía que recibe por la recombinación de centros H y F_Z. En este modelo, al excitar la impureza se forman los centros F_Z y H, este último puede moverse en el cristal para después regresar a su posición original y recombinarse con el F_Z, transfiriéndose el exceso de energía al ion de europio excitándolo, para después decaer radiativamente.

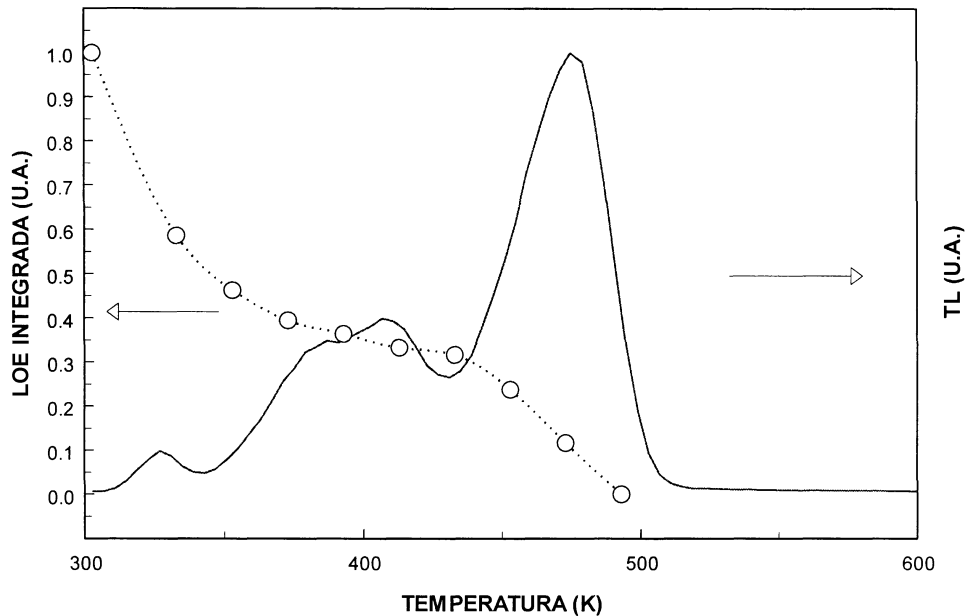


Figura 3. Curva de TL y LOE para KCl:Eu²⁺ (Pedroza-Montero, et al, 2001).

La respuesta de luminiscencia ópticamente estimulada LOE depende también de la temperatura, ya que se encuentra relacionada con mecanismos de recombinación que involucran a los centros F y F_Z. Por lo que el efecto de la disminución de los centros F con la temperatura juega un papel muy importante en la generación de la señal de LOE. Para notar experimentalmente estas correlaciones, la figura 3 muestra el comportamiento de la intensidad de la señal de la LOE como función de la temperatura. La disminución de la LOE con la temperatura se ilustra conjuntamente con una curva de TL. Entonces, al disminuir la densidad de centros F respecto de la temperatura, se observa claramente que a cierta temperatura ocurre también un mínimo en la emisión de LOE, donde dicha temperatura es igual al temperatura de 473 K asociada a los centros F. Hay que recordar que Aceves et al (1994), examinaron el comportamiento del quenching de los centros F, éste ocurre exactamente a la misma temperatura que el quenching de LOE; en consecuencia es evidente la participación de los centros F en el proceso de recombinación tanto de la TL como de la LOE.

CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades ópticas, térmica y ópticamente estimuladas de cristales de KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺ resulta pertinente debido a la evidencia experimental, principalmente de las propiedades dosimétricas, encontrada para los valores extremos KCl:Eu²⁺, KBr:Eu²⁺, a partir de

las cuales una matriz mixta podría en principio tener mejor comportamiento dosimétrico, tanto para radiación ionizante como no ionizante. Los resultados obtenidos mediante un estudio comparativo utilizando radiación ionizante del tipo β (Barboza, et al, 1998) y no ionizante (UV) (Barboza, et al, 1999, Castañeda, et al, 1999), así como de sus mezclas sólidas intermedias a partir mostraron que para los extremos cristalinos la respuesta termoluminiscente es máxima en el caso de radiación ionizante, mientras que para la radiación no ionizante la termoluminiscencia se mantuvo mínima en estos mismos cristales. En ambos casos la emisión térmicamente estimulada correspondió a la emisión característica de 427 nm adscrita a la transición $4f^65d(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ del ion Eu^{2+} , lo cual indica claramente la participación de la impureza en el proceso de termoluminiscencia (Barboza-Flores et al.,1999), revelando un mecanismo común de atrapamiento y recombinación termoluminiscente.

Adicionalmente, el estudio de la correlación entre los centros activados térmicamente y los activados ópticamente, a través de procesos de TL y LOE respectivamente (Pedroza-Montero et al., 2001), indicó que en ambos procesos existe la participación de los centros F y F_Z .

Finalmente se sugiere que a partir de los resultados experimentales el mecanismo de recombinación de defectos responsables para la emisión termoluminiscente de cristales halogenuros alcalinos de KCl:Eu^{2+} y KBr:Eu^{2+} irradiados con luz ultravioleta a bajas temperaturas (20–35 K) están relacionados con centros F_Z y H, que al recombinarse transfieren su energía al ion Eu^{2+} . La ulterior desexcitación de la impureza tiene como consecuencia una recombinación radiativa emitiendo luz característica del Eu^{2+} . Debe señalarse que es necesario realizar trabajo adicional que apoye efectivamente la existencia de este mecanismo o de algún otro que explique satisfactoriamente el proceso de creación de defectos con radiación UV.

REFERENCIAS

- Aceves, R., Pérez-Salas, R., y Barboza-Flores, M. J. *Phys.: Condens. Matter* 6, 10397-10405 p. 1994.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Pal, U. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 233(2), 364-372 p. 2001.
- Aceves, R., Pérez-Salas, R., Barboza-Flores, M., Pal, U., Zaldívar, M. H., Piqueras, J. *Rad. Effects and Defects in Sol.* 154(3-4), 313-317 p. 2002.
- Aguirre de Cárcer, I., Cussó, F., Jaque, F., *Phys. Rev.*, 38(15); 10812-10815 p. 1988.
- Aguirre de Cárcer, I. Lifante, G. Cussó F. y Jaque, F., Calderón, T. *Appl. Phys. Lett.* 58(17) 1825-1826 p. 1991.
- Aguirre de Cárcer, I. Rowlands, A.P. Jaque, F. y Townsend, P.D. *Rad. Meas.* 29(2) 203-208 p. 1998.
- Álvarez, S., Píters, T.M., Barboza-Flores, M. *Rad. Meas.*, 33, 813-817 p. 2001.
- Barboza-Flores, M. Meléndrez, R. Castañeda, B. Píters, T.M. Pérez-Salas, R. Aceves, R. Muñoz, J.A. y Aguirre de Cárcer, I. *Rad. Meas.* 29(5) 487-491 p. 1998.
- Buenfil, E. y Brandan, M.E. *Health Physics* 62(4) 341-343 p. 1992.
- Camacho Q., G. Muñoz H., J. Rubio O. 1988. *Journal of Mat. Science Lett.* 7, 437-440 p., et al., 1988.
- Castañeda, B., Aceves, R., Píters, T.M., Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Pérez-Salas, R. *Appl. Phys. Lett.* 69, 1388 p. 1996.
- Chernov, V., Meléndrez, R., Barboza-Flores, M. *Phys. Stat. Sol. (a)* 187(2), 535-542 p. 2001.
- Diffey, B. L. *Phys. Med. Biol.*, 36, 299-328. 1991.
- Jaque, F. Cussó, F. Aguirre de Cárcer, I. y Lifante, G. *Health Physics* 60(4) 579-580 p. 1991.

Meléndrez, R. Pérez-Salas, R. Pashchenko, L.P. Aceves, R. Piters, T.M. y Barboza-Flores, M. Appl. Phys. Lett. 68 (24) 3398-3400 p. 1996a.

Meléndrez R; Perez-Salas R; Aceves R; Piters T.M; Barboza-Flores M. Applied Physics Letters, 69(8), 1068-1070 pp. 1996b.

Opyrchal H., Nierzewski, K.D. Phys. Stat. Sol. (b) 95, 251-257 p. 1979.

Pedroza-Montero, M., Castañeda, B., Meléndrez, R., Chernov, V., Barboza-Flores, M. Rad. Effects & Defects in Sol., 154, 319-324 p. 2001.

Rubio, J. J. Phys. Chem. Solids, 52(1), 101-174 p. 1991.