

FOSFORESCENCIA DEL BORATO DE CINCO CÚBICO PURO

MARIA JESUS OTERO

Instituto de Optica. Madrid-6

ABSTRACT

The distribution of the electron traps that are involved in long-period phosphorescence from pure cubic zinc borate is obtained, both from an analysis of the decay law into sums of exponentials and from the thermophosphorescence curves. The accuracy of the methods and the gaussian shape of the trap-depths distribution are discussed. Observations are made of three groups of traps, which are ascribed to different defects of the host crystal.

INTRODUCCIÓN.

El estudio de los boratos de cinc luminiscentes realizado por nosotros en estos últimos años comprende su composición y estructura, espectros de absorción, excitación y emisión, así como las condiciones de incorporación a la red base de diferentes activadores intencionados y los efectos de estos activadores sobre la emisión luminiscente de los compuestos puros (1, 2, 3, 4). La mayor parte de los boratos estudiados poseen emisión fosforescente a la temperatura ambiente, la cual, aunque de diferente duración e intensidad según los casos, es siempre susceptible de observación y medida.

La extinción natural de la fosforescencia de luminóforos ha sido objeto de estudio por diferentes investigadores desde hace tiempo, especialmente en lo que concierne a los sulfuros y concretamente al sulfuro de cinc activado con cobre. Se han realizado estudios experimentales y se han dado diferentes explicaciones teóricas de los resultados, discutiendo, desde el punto de vista de la teoría de la fosforescencia, los diferentes tipos de fórmulas propuestas —hiperbólicas o exponenciales, de uno o varios términos— para representar la extinción espontánea de ésta. Pero no hemos encontrado en la bibliografía ninguna información sobre la extinción en boratos, razón esta que nos ha inducido a emprender el estudio de la fosforescencia de los boratos de cinc en función del tiempo, con objeto de profundizar en el

conocimiento del mecanismo de la luminiscencia de estos compuestos y tratar de aportar nuevos datos a las modernas teorías de la extinción. Este es el propósito del presente trabajo, que resume los primeros resultados de un amplio programa sobre la extinción de la luminiscencia de los boratos de cinc, puros y activados, con posible extensión a otros boratos.

La fosforescencia, emisión luminiscente que depende de la temperatura, es un fenómeno que está íntimamente ligado con el estado cristalino. El almacenamiento de energía en los cristales puede tener lugar por la captura de electrones excitados casi libres, de pozos positivos o de excitones, siendo más probable en la vecindad de las imperfecciones del cristal. Luminóforos que poseen intensa fosforescencia a la temperatura ambiente, excitados a 80° K presentan una caída brusca de la emisión luminiscente al cesar la excitación. La energía que aún existe almacenada en el luminóforo se libera al calentar lentamente, dando lugar a emisión fosforescente "termoestimulada". Las curvas obtenidas con el valor de esta fosforescencia en función de la temperatura constituyen las curvas de estimulación térmica, y están compuestas por una o más bandas que se interpretan como evidencia de estados "trampa" diferentes, correspondiendo las bandas de temperatura más elevada a los grupos de trampas de mayor profundidad. El valor de la abscisa del máximo de cada banda, para una elevación muy lenta de temperatura, está relacionado

con la profundidad "térmica" del grupo de trampas E^* (energía térmica de activación o energía mínima que debe absorber el electrón por agitación térmica para escapar de la trampa) por la fórmula: $E^* = kT \ln s$, que se deriva de la expresión:

$$P = 1/\tau = s e^{-E/kT}$$

que da la probabilidad del vaciado térmico de las trampas por unidad de tiempo, en las que los electrones hacen s intentos de escape por segundo. Esta fórmula, que supone un reparto de energías de los electrones en las trampas siguiendo la ley de Maxwell-Boltzman, es sólo aproximada. El parámetro de salida s , cuya interpretación no es aún clara, no es constante sino que es en realidad función de E y de T , pero su variación con la exponencial es lo bastante lenta como para no tenerse en consideración.

El estudio de la extinción fosforescente lleva a considerar trampas de diferente duración de vida, cuyo reparto puede caracterizarse por el número $n \tau d\tau$ de las que poseen una vida media comprendida entre τ y $\tau + d\tau$, o por el número $n_E dE$ de aquellas cuya profundidad está comprendida entre E y $E + dE$. Si se excita un luminóforo hasta saturación, de modo que en el instante inicial de la extinción todas las trampas de vida media comprendida entre τ y $\tau + d\tau$ estén llenas, la intensidad de la luminiscencia en el tiempo t viene dada por:

$$I(t) = C \int_0^{\infty} \frac{n(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \quad [I]$$

De la medida experimental de la luminancia $L(t)$ se puede deducir $n(\tau)$, como ha sido realizado en sulfuros fosforescentes (5). La forma analítica de la función $I(t)$ no se conoce en la práctica, por lo que la integral se sustituye por una suma de términos exponenciales, de modo análogo al caso de una mezcla de cuerpos radiactivos, si bien hasta ahora todo parece indicar que en la extinción luminiscente las exponenciales carecen de sentido real y no son más que intermediarios en el cálculo. $I(t)$ es, en realidad, la suma de un número infinito de exponenciales que se representa de un modo aproximado por la suma de un número finito de ellas. Estas exponenciales proporcionan puntos para trazar la gráfica $n(\tau)$, y del reparto de vidas medias se pasa al reparto de profundidades de trampas $n(E)$ representando el producto $n(\tau) \cdot \tau$ en función de $\log \tau$.

En todo lo anteriormente expuesto se admite para la extinción fosforescente un mecanismo de cinética de primer orden, suponiendo despreciable la recaptura de electrones en las trampas.

En este trabajo, iniciamos el estudio de la extinción fosforescente de los boratos con el borato de cinc cúbico puro, de emisión luminiscente violeta, y completamos el estudio del reparto de trampas en este

luminóforo por el método de las curvas de termofosforescencia que, aunque menos preciso, es de aplicación más rápida y cómoda y nos sirve para contrastar los resultados obtenidos con el primero.

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA EXTINCIÓN

Las experiencias se realizaron excitando las muestras hasta saturación, durante ocho minutos, con una lámpara de mercurio de baja presión (2537 Å) y midiendo la luminancia con un fotomultiplicador RCA 6217 y un registrador Speedomax (0,01 mV a 300 mV) que permitieron registrar un largo período de extinción; condición esencial para que el método utilizado refleje la totalidad del fenómeno y no proporcione solamente una parte de la distribución de trampas. La muestra se aislaba de la radiación excitadora al mismo tiempo que se abría un obturador fotográfico, que permitía la llegada de la emisión luminosa al fototubo; y la medida de la fosforescencia se efectuaba a partir de tiempos inferiores a un segundo del cese de la excitación.

Los primeros segundos de la extinción se registraron también en un registrador XY, utilizando dos velocidades diferentes, lo que significó obtener una mayor precisión al tomar los puntos sobre la gráfica en estos primeros instantes en que la caída es muy rápida.

Las medidas se efectuaron a la temperatura ambiente, con oscilaciones que no llegaron a un grado durante las ocho a diez primeras horas de la extinción. Con períodos de extinción más largos —de muchos luminóforos se obtuvieron respuestas medibles durante cuarenta y ocho horas y de alguno de ellos durante días—, las oscilaciones de la temperatura fueron mayores.

De las curvas obtenidas, una vez efectuadas las necesarias correcciones, se obtuvieron los puntos experimentales, L_t y t , con los cuales se efectuó el ajuste de la gráfica con exponenciales.

Todos los boratos de cinc cuya extinción se registró de este modo presentan una caída que no es exponencial simple. Concretamente, en el caso del borato de cinc puro de estructura cúbica, la extinción de la fosforescencia violeta puede representarse por una suma de términos exponenciales en función del tiempo:

$$L_t = \sum L_i e^{-k_i t}$$

siendo L_t la luminancia de los cristales en el tiempo t y $L_o = \sum L_i$ la luminancia global en el tiempo $t = 0$.

El método seguido para calcular las exponenciales consiste en admitir que para valores de t muy grandes, la expresión de L se reduce a un sólo término exponencial $L_1 e^{-k_1 t}$ porque los demás se vuelven prácticamente nulos:

$$L = L_1 e^{-k_1 t}$$

En este intervalo el logaritmo de L es una función lineal de t , lo que permite determinar los parámetros

L_1 y k_1 de la primera exponencial. Para valores de t inmediatamente inferiores, la luminancia puede expresarse por la suma de dos términos exponenciales:

$$L = L_1 e^{-k_1 t} + L_2 e^{-k_2 t}$$

y como la diferencia $L - L e^{-k_1 t}$ se conoce, se pueden obtener los valores de los parámetros L_2 y k_2 como en la exponencial precedente. De igual forma se procede para obtener los términos sucesivos, hasta llegar a los primeros segundos de la curva de extinción.

Cada exponencial corresponde a un punto de la curva de distribución de trampas, por lo que cuanto mayor sea el número de términos mayor precisión se obtendrá para esta distribución. No interesa reducir el número de exponenciales para obtener una caída más simple. Pero para que el método sea más preciso es necesario determinar los límites entre los que cada

recta logarítmica puede considerarse válida. De esta forma y después de laboriosos cálculos, la curva queda constituida por arcos sucesivos, que corresponden cada uno a un cierto número de exponenciales.

En la muestra que nos ocupa —monocristales de $Zn_4O(BO_2)_6$ excitados hasta saturación— las observaciones se realizaron durante nueve horas a la temperatura de $18^\circ C \pm 1^\circ$. Sobre la curva continua proporcionada por el registrador, se tomaron puntos cada segundo (registrador XY) durante los dos primeros minutos. Después, de seis en seis segundos, hasta $t = 4'$; cada doce segundos hasta $t = 8'$, etc., etc., espaciando cada vez más los puntos al hacerse la extinción más lenta, reuniendo así un total de 200 puntos.

La descomposición en exponenciales proporcionó una suma de seis términos:

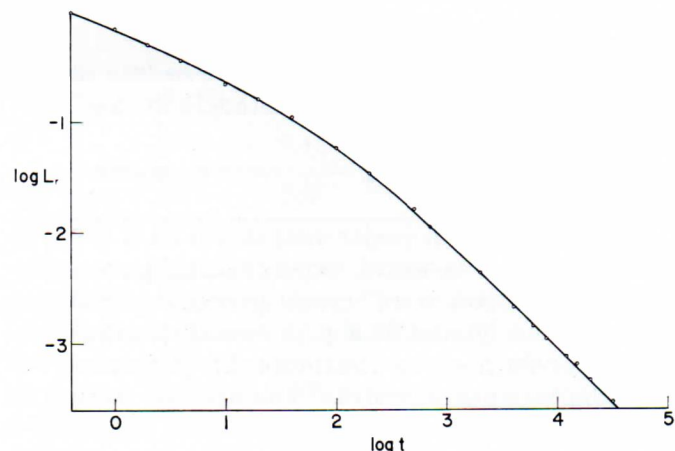
$$L = 7046 \times 10^{-4} e^{-15011 \times 10^{-4} t} + 4138 \times 10^{-4} e^{-2743 \times 10^{-4} t} + 1824 \times 10^{-4} e^{-287 \times 10^{-4} t} + 533.5 \times 10^{-4} e^{-37.73 \times 10^{-4} t} + 81.51 \times 10^{-4} e^{-5.042 \times 10^{-4} t} + 13.12 \times 10^{-4} e^{-0.583 \times 10^{-4} t} \quad [II]$$

En la tabla I se comparan un cierto número de valores experimentales con los valores correspondientes calculados mediante la fórmula [II].

TABLA I

t''	$L \cdot 10^4$ experimental	$L \cdot 10^4$ calculada	Error %
28000	2,951	2,943	0,26
20000	4,786	4,696	1,87
15000	6,599	6,324	4,16
12000	7,674	7,674	0,00
8000	11,30	10,89	3,60
6000	14,95	14,56	2,60
4000	21,60	22,07	-2,10
2000	41,70	43,42	-4,10
700	114,05	109,75	3,77
600	130,86	130,23	0,48
500	152,75	158,84	-3,90
400	186,29	189,29	-1,61
200	347,0	345,30	0,49
80	687,1	671,3	2,30
60	839,1	845,4	-0,51
40	1088,9	1132,4	-3,99
20	1606,9	1645,0	-2,37
10	2320,1	2245,4	3,22
4	3643,3	3647,0	0,10
2	5088,6	5089,2	0,01

En la figura 1 se representan estos valores calculados teóricamente, sobre la función experimental $L = f(t)$.

Figura 1.—Curva de extinción de la fosforescencia del $Zn_4O(BO_2)_6$.

Si llamamos v al número de orden de las exponenciales y representamos $\log k_i$ en función de este número de orden, se obtiene una recta (fig. 2): $\log k_i = a v + b$, pudiendo determinarse los coeficientes a y b mediante la gráfica.

De esta igualdad y de la expresión que da k_i en función de E se deduce:

$$E \frac{k T}{\log e} (\log s - a v - b) = A v + B$$

Por lo tanto, en los boratos de cinc luminiscentes, análogamente a lo que ocurre en los sulfuros, las exponenciales representan las contribuciones sucesivas de trampas de profundidades equidistantes. De la

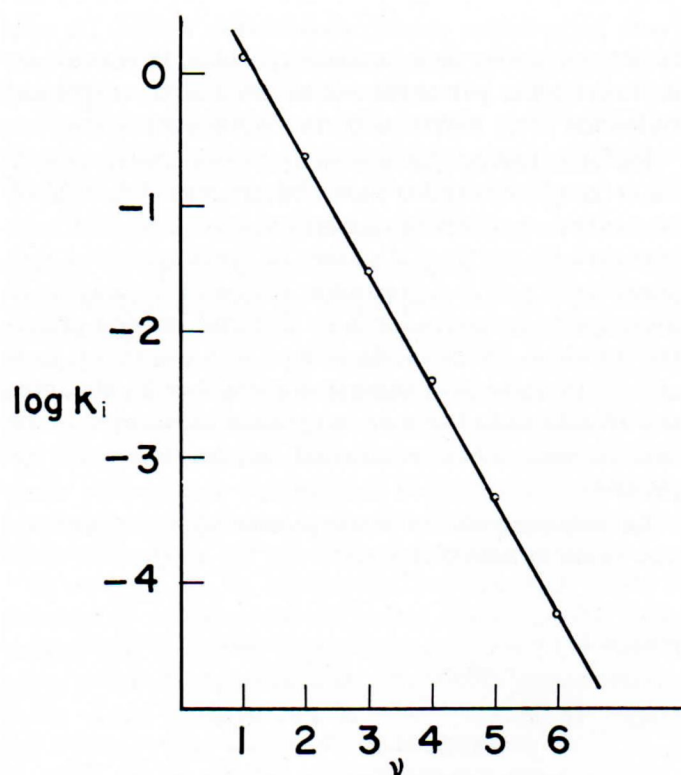


Fig. 2.—Log K_i , función del número de orden de las exponenciales.

equidistancia de los intervalos ΔE se deduce la proporcionalidad de las τ_i y la constancia de $\Delta \tau/\tau$:

$$\Delta E = \frac{kT}{\log e} \cdot \log \frac{\tau_i}{\tau_{i-1}} = \text{constante}$$

Las condiciones de mejor adaptación de la suma de exponenciales a la curva experimental, para trampas pertenecientes a un mismo grupo, se consiguen con intervalos iguales de E y, por consiguiente, cuando la relación $\Delta \tau/\tau$ es constante. Se efectuaron varias adaptaciones sucesivas obteniéndose series de exponenciales algo diferentes, con seis términos o con ocho. La que dió por resultado la fórmula [II] es la que más se aproxima a las condiciones de adaptación anteriormente expuestas.

En la tabla II se reúnen los valores de L , τ y $\Delta \tau$ que nos permitieron calcular el reparto de vidas medias y de profundidades de trampas en el momento inicial de la extinción.

TABLA II

$L_i \cdot 10^{-4}$	$k_i \cdot 10^{-4}$	τ_i	$\Delta \tau_i$	n_{0E}	$\log n_{0E}$
7045,66	15010,94	0,666	1,823	0,171	-0,766
4134,60	2742,62	3,646	17,086	0,322	-0,492
1824,29	287,04	34,838	130,690	1,694	0,229
533,50	37,732	265,027	974,250	3,846	0,585
81,51	5,042	1983,34	14320,00	2,239	0,350
$\Delta \tau$					
τ					
$\log \Delta \tau = 2,73$	4,68	3,75	3,67	7,20.	
$\log \Delta \tau = 0,74$	0,98	0,88	0,87	1,15.	

Recordemos el razonamiento a seguir. El número de electrones fijados sobre un cierto nivel en el tiempo $t = 0$ es $n_{0\tau_i}$. En el tiempo t , el número de electrones que existen en este nivel es $n_{t\tau_i} = n_{0\tau_i} e^{-k_i t}$ y la luminiscencia se produce por la liberación de $dn_{t\tau_i}$ electrones en el tiempo dt .

$$L_i = -c \frac{dn_{t\tau_i}}{dt} = c \cdot k_i \cdot n_{0\tau_i} e^{-k_i t}$$

Para $t = 0$, $n_{0\tau_i}$ es proporcional a L_i/k_i , es decir a $L_i \cdot \tau_i$. Las τ_i experimentales son, en realidad, conjuntos de vidas medias y para calcular los intervalos y poder trazar la curva $n_{0\tau}$ en función de τ o de $\log \tau$ se procede como sigue:

$$\tau_i = \text{vidas medias}, \quad \frac{\tau_i + \tau_{i+1}}{2} = \text{medias de } \tau_i$$

$$\Delta \tau_i = \frac{\tau_{i+1} - \tau_{i-1}}{2} = \text{intervalos.}$$

Partiendo de las τ_i experimentales se calcularon las medias de τ_i y los intervalos $\Delta \tau_i$. El número de electrones de vida τ_i en el instante inicial de la extinción, $n_{0\tau_i}$, es proporcional a

$$L_i \cdot \frac{\tau_i}{\Delta \tau_i}.$$

Se pasa al reparto de profundidades E de las trampas representando

$$n_{0\tau} \cdot \tau = L_i \cdot \frac{\tau_i^2}{\Delta \tau_i}$$

en función de $\log \tau$.

La tabla II contiene los valores de las coordenadas de los puntos que permitieron dibujar la curva de trazo continuo de la figura 3, que representa la dis-

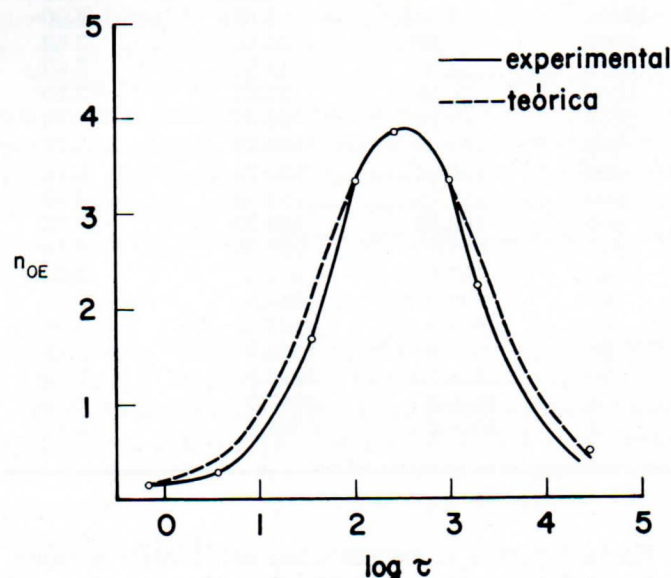


Fig. 3.—Distribución de trampas en el luminóforo $\text{ZnO} (\text{BO}_2)_6$ a 291°K .

tribución de trampas en el luminóforo estudiado. En las condiciones en que se trabajó, aparece un sólo máximo, semejante a una curva de Gauss; por lo tanto, se puso de manifiesto una sola clase de trampas. La posición de este máximo pudo calcularse, de modo aproximado, por un método gráfico, fijándose en $\log \tau = 2,52$.

LEY DE REPARTO DE LAS LUMINANCIAS DEBIDAS A LAS DIFERENTES TRAMPAS DE UN MISMO GRUPO.

La expresión

$$L_i = \sum_i L_i e^{-t/\tau_i} \quad [\text{III}]$$

obtenida experimentalmente, representa con el mínimo error la ley extinción en forma integral (fórmula [I]), por que proviene de aplicar a esta integral el método de descomposición en trapecios de alturas iguales. El estudio de la ley de reparto de las luminancias debidas a las trampas de un mismo grupo lleva a una expresión de L_o en función de $\log \tau$ (6), que comparada con la que se deduce de la fórmula [III]: $L_o = \sum L_i$, da la igualdad.

$$L_i = A e^{-(x - \bar{x})^2 / 2 c^2} \quad [\text{IV}]$$

en la que $x = \log \tau$, $\bar{x}$ = valor medio de $\log \tau$, c = desviación cuadrática media y A = altura del máximo. Se llega, por tanto, a la conclusión de que las contribuciones de la luminancia L_o de las diferentes trampas de un mismo máximo, extrapoladas al origen de la extinción, se reparten siguiendo una distribución de Gauss.

La expresión logarítmica de la fórmula [IV]: $y = \log L_i = f(x)$, es una parábola cuyo vértice es el punto $(\bar{x}, \log A)$, de parámetro igual a

$$p = \frac{c^2}{\log e}$$

y en la cual el logaritmo del valor medio de τ ($\log \tau_o = x_o$) está ligado a $\bar{x}$ por la igualdad:

$$x_o = \bar{x} + \frac{c^2}{\log e}.$$

Nosotros, partiendo de los valores experimentales de L_i y τ_i dados por los seis términos exponenciales de la fórmula [II], hemos intentado comprobar la aplicación de la ecuación [IV] en el caso del borato de cinc cúbico. Con este objeto, calculamos los valores de $\bar{x}$, c y A aplicando el método clásico de los mínimos cuadrados y obtuvimos los valores numéricos siguiente:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 0,51 \\ c &= 0,93 \\ A &= 0,51 \end{aligned}$$

En el sulfuro de cinc activado con cobre (6) la expresión

$$Y = \frac{\tau^2}{\Delta \tau}$$

es una función lineal de $\log \tau$, lo que permitió calcular los valores de $n_{oE} = \log L_i + Y$, y obtener un término más por extrapolación. En el borato de cinc estudiado por nosotros la función $\tau^2 / \Delta \tau = f(\log \tau)$ no es lineal, como puede apreciarse en la figura 4, y el punto obtenido por extrapolación de la recta aproximada resulta demasiado alto. La parte central de la gráfica es una recta cuya ecuación es

$$Y = x - 0,62$$

Los intervalos son proporcionales a las τ solamente en este tramo medio (tabla II) y la ordenada en el origen de esta recta es el logaritmo del valor medio de la razón $\Delta \tau / \tau$. En la tabla III se dan los valores obtenidos para $\log n_{oE}$ empleando este método.

TABLA III

$\log \tau \dots$	— 0,176	0,562	1,542	2,423	3,297	4,45
$Y \dots\dots$	— 0,62	— 0,11	0,97	1,85	2,44	2,65
$\log n_{oE} \dots$	— 0,77	— 0,49	0,23	0,58	0,35	— 0,30

Podemos calcular ahora la posición del máximo de la distribución de trampas. Si esta distribución obedece a la ley de Gauss, se tendrá:

$$\log n_{o,x} = \log A - \frac{\log e}{2 c^2} (x - \bar{x})^2 + x - \log \frac{\Delta \tau}{\tau}$$

y substituyendo en esta fórmula los valores hallados para el borato de cinc estudiado, tenemos:

$$\log n_{o,x} = - 0,25 x^2 + 1,255 x - 0,995$$

La abcisa del máximo es $x_o = 2,51$, valor coincidente con el valor medio del logaritmo de τ en la curva de Gauss.

$$x_o = 0,51 + 2,01 = 2,52$$

y con el valor calculado gráficamente.

La ordenada del máximo es $n_o = 3,864$. Los puntos de inflexión están situados en $\log \tau = 1,58$ y $\log \tau = 3,44$. L_o es igual a $A = c \sqrt{2 \pi} = 1,18$.

En la figura 3 se reúnen la curva de distribución experimental y la curva de distribución teórica —línea de trazos— obtenida con la función:

$$\varphi = n_{o,x} = 3,864 e^{-\frac{(x - 2,51)^2}{1,748}}$$

La coincidencia de las dos curvas se estima satisfactoria. El ligero ensanchamiento de la curva teórica puede justificarse por la influencia de los electrones capturados en trampas de energía superior e inferior al grupo que predomina en las condiciones experimentales estudiadas. La existencia en el luminóforo de trampas de profundidad superior e inferior a las del grupo predominante, también se pone de manifiesto en la curvatura de los extremos de la gráfica de la figura 4.

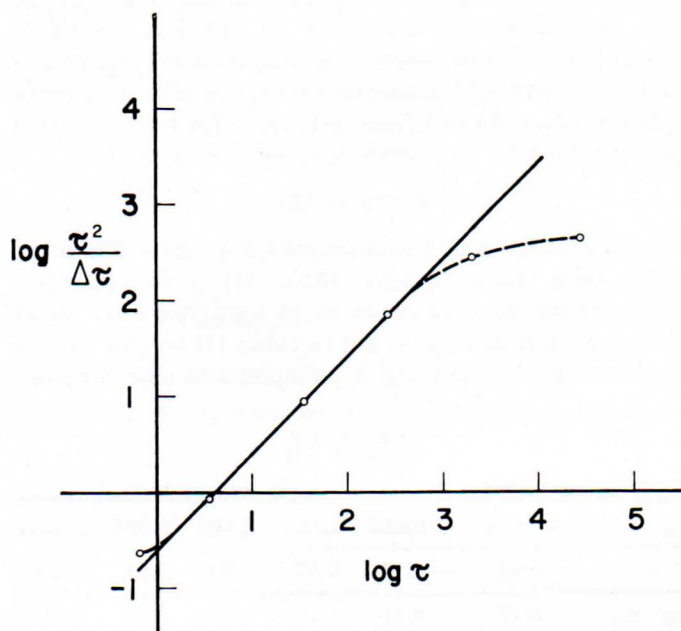


Fig. 4.— $\log \tau/\Delta\tau = f(\log \tau)$.

Con objeto de verificar estos resultados, se obtuvieron las curvas de termofosforescencia del borato estudiado.

DETERMINACIÓN DEL REPARTO DE TRAMPAS POR EL MÉTODO DE LAS CURVAS DE TERMOFOSFORESCENCIA

Este método, aunque menos preciso que el anterior, proporciona rápidamente la distribución de trampas en función de su profundidad y se ha generalizado después de los trabajos de Randall y Wilkins (7). Consiste en excitar la sustancia fosforescente a una temperatura inicial T_i lo bastante baja para que las trampas objeto de estudio no se vacíen, y calentar a continuación a una velocidad tan constante como sea posible. La termofosforescencia observada a una temperatura T está originada principalmente por el vaciado de las trampas en las que τ es del orden de un segundo. Los distintos máximos de L proporcionan el número de grupos de trampas contenidos en el luminóforo.

Nosotros iniciamos el estudio de la fosforescencia termoeestimulada de los boratos de cinc utilizando un sistema regulador de la velocidad de calentamiento que, aunque se halla aún en período de perfecciona-

miento, ha proporcionado resultados reproducibles y con suficiente exactitud como para permitirnos contrastar los resultados obtenidos con el método precedente.

En la figura 5 se registra la curva de emisión termoeestimulada obtenida excitando el borato de cinc cúbico durante ocho minutos a una temperatura de 120° K y con una velocidad de calentamiento de 0,2° por segundo. Se aprecian en ella tres bandas más destacadas en 250° K, 306° K y 495° K $\pm$ 5°. A la temperatura de 291° K a que se realizó el estudio de la extinción de este luminóforo, el grupo de trampas principal responsable de la emisión luminiscente debe ser el intermedio ($T = 306^\circ \text{ K} \pm 5^\circ$) dado que las trampas del grupo correspondiente al máximo de 250° K se vaciarán en su mayor parte en los primeros instantes de la extinción, y el máximo de 495° K (por otra parte mucho más débil que los otros dos) influirá solamente en el tramo final.

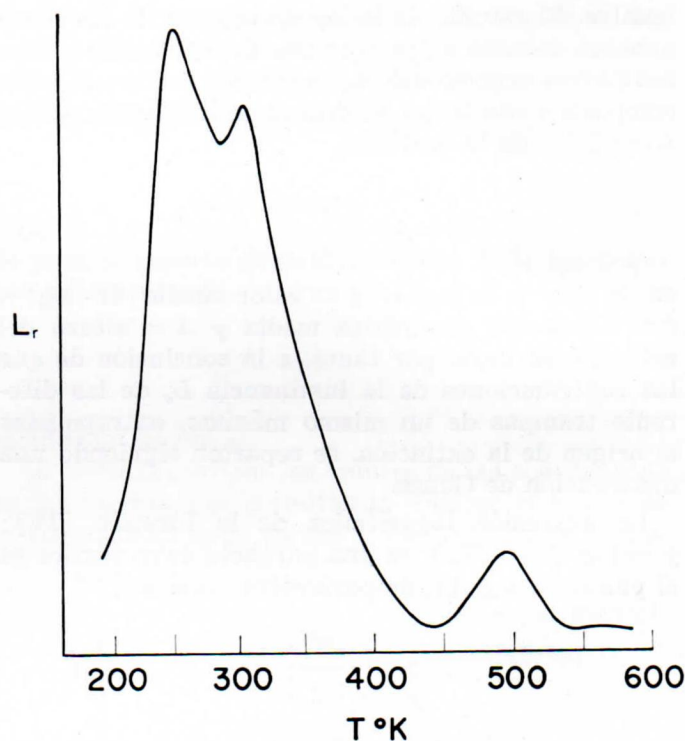


Fig. 5.—Curva de estimulación térmica de la fosforescencia $\text{ZnO}(\text{BO}_2)_6$.

El cálculo de la profundidad "térmica" del grupo de trampas correspondiente al máximo de 360° K por medio de la fórmula aproximada de Urbach, que supone $s = 10^9 \text{ seg}^{-1}$, dio $E = 0,612 \text{ eV}$. Pero esta fórmula no proporciona más que un orden de magnitud y tampoco conocemos aún el valor de s en los boratos. Por ello es preferible utilizar la ecuación:

$$\frac{E}{k T^{*2}} = \frac{s}{\beta} \cdot e^{-E/k T^*}$$

que se deriva de la ecuación de la curva de termofosforescencia (7), en la que β es la velocidad de calentamiento. Esta ecuación toma una forma homogénea (8) por medio del parámetro $\theta = \beta/s$

$$e^{-E/kT^*} \cdot \left(\frac{E}{kT^*} \right)^2 = \frac{E}{k\theta}$$

expresión que puede convertirse en:

$$x + 2 \log_e x = \log_e y = Y$$

sensiblemente lineal en el intervalo de valores usual, lo que ha permitido tabular los valores de la fun-

ción Y y encontrar la siguiente expresión para T^* :

$$T^* = 5410 \frac{E}{2,085 + \log \left(\frac{E}{\beta} \right)}$$

que para valores de E comprendidos entre 0,2 y 1,0 eV, proporciona funciones prácticamente lineales: $T^* = K E + T_0$ [V].

Nosotros calculamos la temperatura del máximo termofosforescente que corresponde al valor hallado para $\log \tau_0$ mediante el estudio de la extinción a la temperatura $T = 291^\circ \text{K}$, utilizando estas tablas y gráficas.

En la tabla IV pueden verse los resultados obtenidos.

TABLA IV

Log s	$E = k \cdot 291 (\log \tau_0 + \log s)$ (eV)	K	E · K	T_0	$T^* = E \cdot K + T_0$ (°K)
7	$0,0577 \times 9,52 = 0,549$	545	299	12	311
8	$0,0577 \times 10,52 = 0,607$	492	298	11	309
9	$0,0577 \times 11,52 = 0,664$	450	299	8	307
10	$0,0577 \times 12,52 = 0,722$	418	302	6	308
11	$0,0577 \times 13,52 = 0,780$	390	304	6	310
12	$0,0577 \times 14,52 = 0,838$	362	303	5	308

$T = 291^\circ \text{K}$, $\log \tau = 2,52$, $\beta = 0,2^\circ \text{K/seg.}$

El procedimiento seguido es el siguiente: Primero se calculó la profundidad E correspondiente a la τ medida, con distintos valores de s . A continuación se calcularon los valores de $\theta = \beta/s$ correspondientes a la velocidad de calentamiento de $0,2^\circ/\text{seg.}$ y se determinaron gráficamente las constantes K y T_0 en cada caso, utilizando la curva de Curie trazada a gran escala e interpolando los valores de la tabla. Finalmente se aplicó la ecuación [V]. De esta forma se obtuvieron los valores de T^* para cada valor de E , originado a su vez por un valor arbitrario de s .

En el borato de cinc estudiado, K disminuye paralelamente al aumento de E , y los valores obtenidos para T no varían más que de 307 a 311°K . Estos valores están de acuerdo con el valor 306°K hallado por termofosforescencia, dentro de los errores experimentales. Este resultado parece confirmar la teoría, pero es necesario mejorar la precisión de las medidas para poder evaluar el parámetro s y fijar de este modo el valor de E . El método basado en la agrupación de una medida de extinción con una de termofosforescencia posee un gran margen de imprecisión. Todos los valores de s comprendidos entre 10^7 y 10^{13} seg^{-1} proporcionan valores de E que sustituidos en la fórmula [V] nos dan valores de T^* concordantes con el encontrado por termofosforescencia, dentro de los

errores experimentales. Por tanto, el valor del parámetro de salida en los boratos queda por el momento indeterminado.

INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS.

El análisis de la curva de extinción proporciona información sobre las trampas del luminóforo estudiado y su distribución en profundidad. El estudio de las curvas de termofosforescencia conduce a los mismos resultados. En el borato de cinc objeto de este trabajo se ponen de manifiesto tres grupos diferentes de trampas. La naturaleza de estas trampas se desconoce por el momento, pero nosotros las suponemos ligadas a defectos de red, más bien que localizadas en niveles metastables del centro luminógeno. Estos defectos pueden ser vacantes del oxígeno que ocupa posiciones privilegiadas en la red del $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$, compensadas por vacantes de Zn^{++} , o estar localizados en átomos de cinc neutro. No se excluyen otras posibles perturbaciones de la red base.

El electrón capturado en la trampa puede volver directamente al centro del que se ha separado por excitación —si la trampa pertenece a este centro— mediante un mecanismo de emisión de primer orden,

o bien difundirse y recombinarse con otro centro según un mecanismo de segundo orden. Naturalmente, también pueden existir las dos posibilidades con probabilidades diferentes, y la extinción observada experimentalmente será la suma de las dos clases de extinción. Se supone que el fenómeno de recaptura es lo suficientemente pequeño para no ser tenido en consideración.

Para decidir sobre el posible mecanismo de la emisión en el borato de cinc cúbico, algunas características de este luminóforo pueden orientar la interpretación de los resultados. Los cristales de este borato son fotoconductores (2), lo que da información sobre el carácter total o parcialmente iónico de sus enlaces. Por otra parte, un cristal iónico debe absorber fuertemente vibraciones de las mismas frecuencias de la red y, en efecto, el espectro de absorción en el infrarrojo del borato de cinc puro de estructura cúbica presenta varias bandas intensas en longitudes de onda entre 10 y 40 μ . El límite de la banda fundamental de absorción de la red nos permite conocer la energía de la zona prohibida, 4,12 eV, en el esquema de bandas. La ausencia de bandas electrónicas de absorción de menor energía limita los procesos de excitación a transiciones entre la banda de valencia y la de conducción. El máximo del espectro de excitación corresponde a una energía de 4,87 eV.

Por tanto, en ausencia de activadores intencionados, la emisión violeta de este luminóforo debe ser atribuida a defectos que, creando niveles por encima de la banda de valencia del cristal, constituirían el centro luminógeno. Átomos de cinc, bien en posición intersticial u ocupando vacantes de Zn^{++} , podrían ser los causantes de esta emisión. La transición



del cinc neutro corresponde a una longitud de onda de 426 nm y podría dar lugar a emisión luminiscente de larga duración.

De los tres grupos de trampas observados, el de 306° K debe estar ligado a un defecto de la red base, probablemente a una vacante de oxígeno, ya que también se observa en el borato de cinc cúbico activado con cobre y, en cambio, no aparece en el borato de cinc puro de estructura monoclinica, en el cual no existen oxígenos "extra", ligados menos fuertemente a la red que los demás. El grupo de menor energía (250° K) puede relacionarse con la existencia de vacantes de Zn^{++} , ya que no se observa en el borato de cinc cúbico activado con cobre, en el que tales vacantes estarán ocupadas por iones Cu^{++} en posición sustitucional. El hecho de que el grupo de trampas más profundo aparezca en los dos boratos de cinc, de estructura cristalina tan diferente, nos inclina a suponer que está originado por defectos ligados al catión.

Agradecimiento.

Agradezco al Dr. A. de la Cruz, jefe de la Sección de Colorimetría de este Instituto, el montaje de la Técnica con que se han efectuado las medidas de Extinción y Termofosforescencia, de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. S. TEROL y M. J. OTERO: *Anales R. Soc. Españ. Fís. Quím.*, **48 B**, 750 (1952); **55 A**, 117 (1959); **57 B**, 343 (1961); **57 A**, 239 (1961) y **60 A**, 59 (1964).
2. S. TEROL y M. J. OTERO: III Reunión Internacional de Estado Sólido. Madrid, 1956, pág. 703.
3. S. TEROL y M. J. OTERO: *Zeit. für Naturforsch.*, **16a**, 920 (1961).
4. M. J. OTERO: *Anales R. Soc. Españ. Fís. Quím.*, **61 A**, 257 (1965).
5. J. SADDY: *J. Phys. Rad.*, **20**, 890 (1959).
6. J. SADDY: *J. Phys. Rad.*, **26 A**, 105 (1965).
7. J. T. RANDALL y M. H. F. WILKINS: *Proc. Roy. Soc.*, **A 184**, 366 (1945).
8. G. CURIE y D. CURIE: *J. Phys. Rad.*, **16**, 199 (1955).