

# DETECCIÓN AUTOMATIZADA DE CORRIENTES TERMOIÓNICAS EN KCl:Sr<sup>2+</sup> PARA LA CALIBRACIÓN UNA SONDA DE MEDICIÓN A BAJAS TEMPERATURAS

R. ARABOLLA<sup>A</sup>; E. CAPPEAT<sup>†</sup>; Y. MOSQUEDA<sup>A</sup>; R. MILIANA, G. MESA<sup>B</sup>

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba. cappe@imre.oc.uh.cu †

b) Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear, Cuba.

†autor para la correspondencia

La Corriente Termoiónica Inducida (ITC por sus siglas en inglés) es una técnica dieléctrica que se ha utilizado con mucho éxito en el estudio de materiales que presentan dipolos. Estos dipolos pueden influir significativamente sobre las propiedades de los mismos, lo cual constituye un campo importante en la investigación actual. En este trabajo se muestra la construcción y puesta a punto de una sonda automatizada empleando la plataforma programable "Lab View 2009" donde se realizaron mediciones de ITC de pastillas de KCl (puro y dopado con 0.053% moles de Sr<sup>2+</sup>) a bajas temperaturas. La influencia y comprobación del dopaje fue evaluada por Termoluminiscencia Isotérmica (TL) a 513K. Las mediciones por TL mostraron un aumento considerable de la señal al producirse el dopaje, demostrando la presencia del estroncio en la estructura del material. La relajación de dipolos asociados con el estroncio produjo un pico de ITC en una  $T_M = 247K$ , además se detectó un pico producto de la polarización interfacial. Estos efectos se mostraron para valores de  $V_p = 600V$  y  $b(cal) = 17K/min$ .

Induced Thermoionic Current (ITC) is a dielectric technique that has been successfully employed in the study of the defects responsible for the presence of different kinds of dipoles in diverse materials. Frequently these defects are associated with different properties as electrical, optical and others. In this work is shown the design and construction of automated homemade sonde for ITC measurements. The calibration of the measurement was carried out on KCl pellets (pure and doped with 0.053% mol of Sr<sup>2+</sup>) at low temperature over a "LabView-2009" platform. The influence and confirmation of the doping in the synthesized materials were evaluated by isothermal thermoluminescence (TL) at 513K. The TL measurement showed a substantial signal increment when the samples were doped. This doping generated an ITC  $T_m$ -signal at 247 K due to dipole reorientation of the IV (Sr<sup>2+</sup>-V'K) type. Furthermore, a peak associated to the interfacial polarization was detected. These defects appeared at a polarization voltage of 600 V and a heating rate of 17K/min.

**Palabras Clave.** Thermoluminescence, 78.60.Kn, Thermally stimulated currents in dielectrics, 77.22.Ej, Thermal instruments and techniques, 07.20.-n.

## INTRODUCCIÓN

La medición de "Corrientes Termoiónicas", ITC, por sus siglas en inglés, es una técnica dieléctrica que se ha utilizado con mucho éxito en el estudio de materiales que presentan dipolos, dentro de los cuales podemos citar: sólidos que poseen vacancias, iones intersticiales o moléculas que presentan momento dipolar intrínseco.

Esta técnica posee numerosas ventajas sobre sus análogas: "Espectroscopia Dieléctrica ( $tg\delta$ )", "Depolarización Isotérmica", "Termoluminiscencia (TL)", etc. Dentro de estas ventajas podemos citar que se pueden detectar pequeñas concentraciones de dipolos, es alrededor de 100 veces más sensible que  $tg\delta$  y permite aislar picos que se solapan mediante la técnica de limpieza [1].

Para realizar una medida de ITC es necesario polarizar el dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico constante ( $E_p$ )

durante un tiempo de polarización ( $t_p$ ) en el cual se garantiza, que un elevado porcentaje de los dipolos contenidos en la muestra se oriente en la dirección del campo; posteriormente la muestra se enfría hasta una temperatura final ( $T_f$ ) donde estos dipolos se mantengan congelados en la dirección de polarización; se interrumpe el campo eléctrico y luego se calienta

controladamente la muestra con una velocidad  $b = \frac{dT}{dt}$ . Surge así una corriente  $I$  determinada por la velocidad de desorientación de los dipolos, según ecuación 1.

$$i = \iint_S \frac{d\vec{P}}{dt} \cdot d\vec{S} \quad (1)$$

El modelo que describe la relajación de los dipolos, considera una cinética de primer orden respecto a  $P$  con un tiempo de relajación único para cada valor de temperatura de forma tal que 1,2:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau} P \quad (2)$$

Donde

$$\tau(T) = \tau_0 e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (3)$$

A partir de estas ecuaciones se obtiene la ecuación (4) que describe matemáticamente la forma de los picos de ITC y se relacionan los parámetros que intervienen en la obtención de estos picos de corriente.

$$I = SP_0(tp, Tp)(\tau_0 e^{\frac{E_a}{KT}})^{-1} \exp\left[-\int \frac{1}{b\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) dT\right] \quad (4)$$

Donde  $\tau$  es el tiempo de relajación,  $E_a$  es la energía de activación del proceso y  $P_0$  es la polarización total.

La polarización total depende linealmente del campo eléctrico (E) aplicado a la muestra como se observa en la ecuación 5.

$$P_o = \alpha \frac{N_{\max} \mu^2 E}{KT} \quad (5)$$

Esta ecuación puede ser deducida muy fácilmente asumiendo un equilibrio entre un número constante de dipolos ( $N_{\max}$ ) que se encuentran en dos configuraciones de polarización, una aleatoria y otra en la que los dipolos dirigen su momento linealmente con el campo.

La posición del máximo de corriente de la ecuación (4) se puede determinar mediante la ecuación (6), donde se aprecia que  $T_M$  depende de los parámetros característicos del tipo de dipolo ( $E_a$  y  $\tau$ ).

$$T_M = \sqrt{\frac{bE_a \tau_0 e^{\frac{E_a}{KT_M}}}{K}} \quad (6)$$

El cloruro de potasio dopado con estroncio KCl: Sr<sup>2+</sup> es un material cuyos picos de ITC, debido a la relajación de dipolos tipo IV (Sr<sup>2+</sup>-V'K), se han estudiado por distintos autores 2.3.4; por lo que puede ser empleado como material para la calibración de un instrumental de detección de ITC. Además, este material presenta una síntesis muy sencilla y pocos requerimientos en cuanto al voltaje de polarización de las muestras.

La Termoluminiscencia es una técnica análoga a ITC, sólo que se mide la luminiscencia de cierto proceso radiactivo a temperatura constante o empleando una rampa de calentamiento. Un modelo, que describe la relajación termoluminiscente a temperatura constante y con rampa de calentamiento (*curva glow*) fue propuesto por I. Katsuyuki y col para estudiar el comportamiento de la señal luminiscente en el tiempo respecto a la historia térmica, de la muestra de KCl: Sr<sup>2+</sup>. Estos autores estudian un rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta alrededor de 500 K, rango en el cual se encuentra la señal termoluminiscente

correspondiente a la recombinación de centros intersticiales (V, H), asociados a las vacancias producidas por la presencia del Sr<sup>2+</sup>, con centros F 2,6. En su modelo, se proponen dos tipos de trampas asociadas a Sr<sup>2+</sup>. Una primera trampa debido a agregados o precipitados de Sr<sup>2+</sup> (D1) y una segunda trampa debido a complejos aislados (D2). La luminiscencia ocurre en cascada de las trampas D1 hasta D2 y luego hacia los centros F. La intensidad de luminiscencia es una función creciente de la cantidad total de centros atrapados en D1 y D2, para el tiempo donde se obtiene el máximo de la intensidad de conteos. Lo dicho anteriormente evidencia que es posible determinar la presencia del Sr<sup>2+</sup> a partir del aumento de la intensidad de los picos de Termoluminiscencia Isotérmica cuando la temperatura de decaimiento se encuentre por debajo ~550K.

La magnitud de esta influencia se puede relacionar con las mediciones de ITC ya que ambas están relacionadas con la presencia del Sr<sup>2+</sup>.

El objetivo de este trabajo es mostrar resultados preliminares de la construcción y puesta a punto de una sonda automatizada de mediciones de ITC a bajas temperaturas empleando como materiales patrones KCl puro y dopado con Sr<sup>2+</sup>.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

**Materiales y Métodos.** Se sintetizó una muestra de KCl dopado con una concentración nominal de 0.053 % en mol de Sr<sup>2+</sup> empleando el Método de las Sales Fundidas<sup>7</sup> como se muestra en el diagrama de flujo de la figura 1. El KCl de partida (puro para análisis) se sometió al mismo procedimiento térmico utilizado para la síntesis del material dopado.

Para la medición por Luminiscencia Isotérmica se prepararon dos pastillas: una de KCl: Sr<sup>2+</sup> y la otra de KCl puro. En ITC se midió sólo la pastilla con el material dopado en diferentes condiciones.

### Termoluminiscencia Isotérmica.

En la medición de las pastillas correspondientes fueron irradiadas a temperatura ambiente con radiación  $\beta^-$  del <sup>90</sup>Sr hasta suministrar una misma dosis de 10 mSv a cada una de ellas. Después de la irradiación las muestras se dejaron enfriar por 1h. Para la obtención de las curvas de Luminiscencia Isotérmica las muestras se calentaron en un equipo comercial RADOS modelo RE-2000 a una temperatura de 513K para asegurar que decayera toda la luminiscencia que corresponde a la recombinación de centros F y centros intersticiales asociados a dipolos y clústeres de Sr<sup>2+</sup>/V'K.

**Corrientes termoiónicas.** Las mediciones se realizaron empleando una sonda (ver figura 2), construida en el laboratorio LAE-IMRE, provista de un horno de 2 x1 cm con una resistencia de manganina de 250 ohmios enrollado de

forma no inductiva. Este equipo contiene además un portamuestra en forma intercalada con electrodos de acero inoxidable que descansan sobre bases de mica. El sensor de temperatura utilizado fue un termopar de cobre – constantán. Todo este sistema se encuentra inmerso en un Dewar de nitrógeno líquido.

Para imponer el voltaje de polarización se utiliza una fuente de 2 kV. La temperatura se controla empleando un control de temperatura multirampa "Eurotherm" con la ayuda de una cámara web para la visualización de los valores y la medición de corriente se efectúa con un electrómetro Keithley 6514 con una precisión de hasta  $10^5$  pA. Todo el procedimiento de aplicación del alto voltaje y de medición de las corrientes de ITC así como los comandos para las rampas de calentamiento, es controlado desde una computadora gracias a la ayuda de la plataforma programable Lab View 2009 como muestra la figura 3.

Para la detección de ITC se realizaron dos corridas sobre la muestra de KCl:Sr<sup>2+</sup> donde se mantuvo constante el  $t_p=5$ min y la temperatura de polarización  $T_p=253$ K. Se varió el voltaje de polarización y la velocidad de calentamiento. En la primera corrida se aplicó un voltaje de polarización ( $V_p$ ) de 600 Volt y una velocidad de calentamiento de 12K/min y en la segunda se aplicó un  $V_p=755$  Volt y una velocidad de calentamiento de 17K/s.

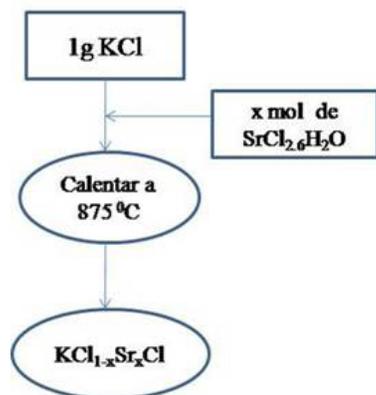


Figura1. Síntesis de KCl dopado con Sr<sup>2+</sup>.

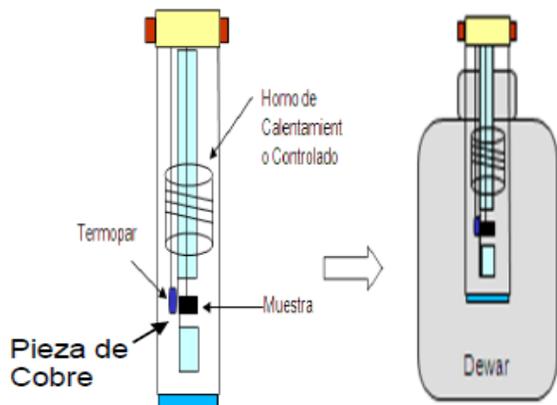


Figura 2. Sonda de Medición de baja temperatura construida en LAE-IMRE.

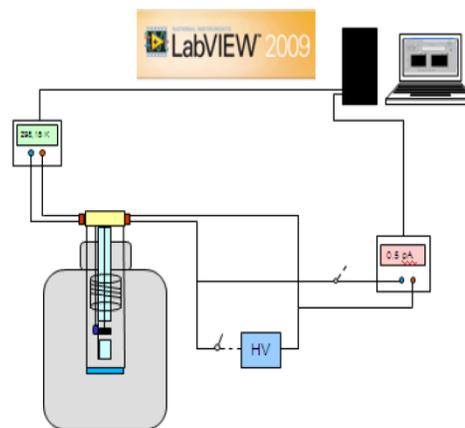


Figura 3. Sistema de medición de ITC a bajas temperaturas

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas obtenidas de la medición por Termoluminiscencia sobre el KCl dopado y sin dopar se muestran en la figura 4. Como se observa, se produce un gran aumento de la intensidad del pico de luminiscencia en el KCl:Sr<sup>2+</sup> que en el caso del KCl puro, ambos bajo el mismo tratamiento térmico. Esto pone de manifiesto que el Sr<sup>2+</sup> se introduce en la estructura del KCl formando dipolos aislados o aglomerados dipolares los cuales se asocian a centros intersticiales creados por la interacción de la radiación con los sólidos.

La medición de ITC a la muestra de KCl dopada con Sr<sup>2+</sup> en las diferentes condiciones se muestra en la figura 5. Bajo la acción de un  $V_p$  alto y una velocidad de calentamiento baja, solo se observa un pico de ITC el cual está relacionado con la detección de acumulación de espacio de carga y polarización interfacial.

Estos efectos se pueden identificar fácilmente debido a que suelen producirse en una zona de temperatura posterior a la temperatura de polarización de la muestra ( $T_p=253$ K) y son picos muy intensos y anchos que surgen por la depolarización de cargas acumuladas en la superficie de los electrodos o en la frontera de los granos respectivamente.

El segundo pico (II) de la figura 6, al igual que en el caso de la medición con altos valores de voltaje y baja velocidad de calentamiento es debido a la relajación térmicamente estimulada de la polarización interfacial.

Como se ve en la figura 5, al comparar los dos gráficos obtenidos correspondientes a las distintas condiciones de medición, empleando un voltaje de polarización bajo (600 V) y una velocidad de calentamiento alta (17 K/min), se logra observar el pico de ITC esperado. Sin embargo, para un voltaje de polarización alto (775 V) no se reproduce el pico ITC, contrario a lo que se debiera esperar de la ecuación 5. Las mediciones realizadas en este campo demuestran que la intensidad de los picos de ITC aumenta con el voltaje, pero las mismas se refieren a experimentos en monocristales 2.

Como es conocido el trabajo con policristales trae como consecuencia que el área de la superficie aumente considerablemente y contribuye a que se manifiesten o maximicen propiedades de los materiales que están relacionadas con esta. En nuestro caso, al emplear un material policristalino, el aumento del área superficial y la disminución del tamaño de los granos trae como consecuencia que aumente la cantidad de vacancias que migran a la superficie al aumentar el voltaje de polarización, esto se traduce en un aumento de la polarización interfacial que se verifica por el aumento de la intensidad del pico de polarización interfacial para un voltaje de 755 V en comparación con el de 600 V figura 5. Esta observación es novedosa y aporta una nueva perspectiva a las mediciones de ITC.

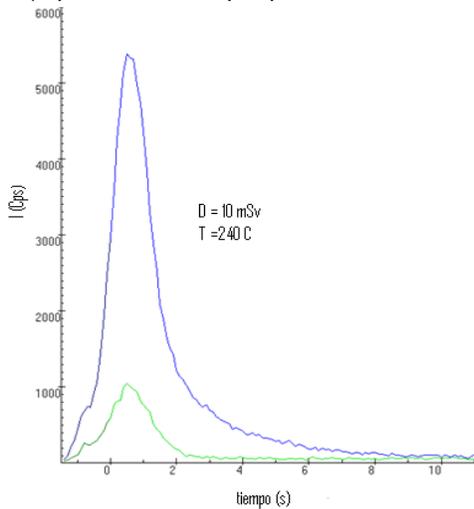


Figura 4. Curvas de decaimiento isotérmico a 513K (240 °C) del KCl puro (curva verde) y dopado (curva azul)

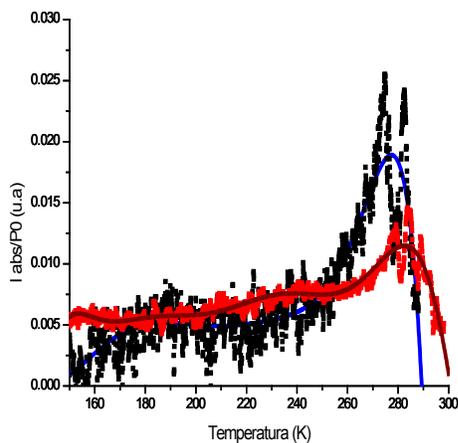


Figura 5. Medición de las curvas ITC en diferentes condiciones. Puntos en negro:  $V_p=755V$ ,  $b(cal) = 12K/min$ ;  $t_p=5min$ . Puntos rojo,  $V_p=600V$ ,  $b(cal)= 17K/min$ ,  $t_p=5min$ .

Una posible consecuencia de la aparición de los picos de ITC a un bajo valor de voltaje (y no en altos voltajes como era de esperar) está relacionada con el hecho de que al migrar las vacancias a la superficie, estas dejan de formar entidades dipolares asociadas al  $Sr^{2+}$  del tipo  $Sr^{2+}-V'K$ , disminuyendo así la cantidad neta de estos dipolos y por lo tanto la intensidad de los picos producidos por su relajación. Este efecto no se contempla en la expresión de la polarización mostrada en la ecuación 5 donde se asume que el número de dipolos es constante, lo cual debe ser considerado en el aparato teórico al estudiar materiales policristalinos.

ción 5 donde se asume que el número de dipolos es constante, lo cual debe ser considerado en el aparato teórico al estudiar materiales policristalinos.

## CONCLUSIONES

A partir de un instrumental construido en el Laboratorio de Análisis Estructural (LAE) del IMRE y de la automatización de las mediciones empleando el programa Lab View 2009 se han dado los primeros pasos en la detección automatizada de ITC en Cuba. Se obtuvieron máximos de corriente de ITC que se encuentran en el entorno de temperatura reportado por otros autores para el material patrón  $KCl: Sr^{2+}$  con lo cual se verifico la calidad del sistema construido. La puesta en marcha del instrumental para la medición debe contribuir al estudio posterior de materiales novedosos en nuestro país cuyas propiedades dependen fuertemente de la presencia de defectos en la red que constituyen dipolos.

La medición realizada a policristales de  $KCl: Sr^{2+}$  arrojó que el efecto del tamaño de las partículas tiene influencia en el comportamiento de ciertas magnitudes como es la relación entre la intensidad del pico y el voltaje de polarización. Este hecho no se tiene en cuenta en las expresiones matemáticas que explican la forma de las curvas de ITC, lo que debe ser estudiado para la aplicación de esta técnica a policristales.

- [1] R.Capellet, "Thermally Stimulated Depolarization Studie of Ionic Solids", in defects in solids. edited by A.V.Chadwick and M. Trenzi. pp 407-430 (Plenum Publishing Corporation, 1986).
- [2] C.Bucci, R.Fieschi, G. Guidi, "Ionic Thermocurrents in Dielectrics", Physical Review, 148, 816-823 (1966).
- [3] S.W.S. McKeever, "Thermoluminescence in the alkali halides", Radiation Protection Dosimetry". 8, pp 3-23 (1984).
- [4] C. Bucci, R. Fieschi, "Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators", Physical Review Letters. 12, pp 16-18 (1963).
- [5] K. Inabe and N. Takeuchi, " Effect of Impurity Agregation on the Shift of Thermoluminescence Glow Peak of X- Irradiated  $KCl: Sr^{2+}$ .", Japanese Journal of Applied physics. 17, pp 1549-1554 (1978).
- [6] A. R. West, "Solid State Chemistry and its applications". Parte1, pp 8-20 (John Wiley & Sons, 1984).

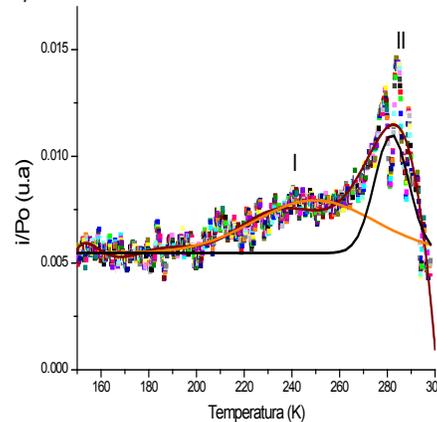


Figura 6. Deconvolución de curva ITC de  $KCl: Sr^{2+}$ . Las condiciones de medición fueron  $V_p=600V$ ,  $T_p= 253K$ ,  $t_p= 5min$  y  $b(cal)= 17K/min$ .