

00362  
201-9

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"SOBRE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE CRISTALES DE HALOGENUROS

ALCALINOS IMPURIFICADOS CON METALES DIVALENTES"

TESIS QUE PRESENTA

EDUARDO PEDRERO NIETO

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

CAPITULO I	5
PROPIEDADES OPTICAS DE HALOGENUROS ALCALINOS	
1.1 INTRODUCCION	5
1.2 FUNDAMENTOS	6
1.3 TRASMISION, ABSORCION, DISPERSION Y EMISION	8
1.4 EL SOLIDO CRISTALINO	16
1.5 ABSORCION OPTICA POR DEFECTOS PUNTUALES	20
1.6 ABSORCION OPTICA POR EU EN HALOGENUROS ALCALINOS	22
1.7 MICROAGREGADOS DE IMPUREZAS DIVALENTES EN HALOGENUROS ALCALINOS	24
1.8 ABSORCION POR CENTROS DE COLOR	26
CAPITULO II	32
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
2.1 INTRODUCCION	32
2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA	33
2.3A ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA	35
2.3B TECNICAS AUXILIARES	38
2.4 PREPARACION DE MUESTRAS	39
CAPITULO III	42
RESULTADOS	
3.1 CARACTERIZACION	42
3.2A PRECIPITADOS EN UN CRISTAL MIXTO NaBr-Cl:Eu	46
3.2B PRECIPITADOS DE EU INDUCIDOS POR RADIACION	56
3.3 COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA NaCl:Sn ANTE LA RADIACION	61
3.4 ANALISIS DE RESULTADOS	65
CAPITULO IV	67
CONCLUSIONES	
BIBLIOGRAFIA	69

## INTRODUCCION

Durante los últimos años se ha notado un interés creciente por el estudio de los cristales de halogenuros alcalinos debido principalmente al futuro que tiene la aplicación de sus propiedades, en particular las propiedades ópticas. Debe hacerse notar la importancia de los halogenuros alcalinos impurificados con metales divalentes particularmente el Pb, Eu, Mn y otras tierras raras, ya que estos materiales pueden ser utilizados en la producción de láseres de estado sólido, ventanas para el ultravioleta, amplificadores ópticos, detectores para el infrarrojo y para el ultravioleta. Las propiedades de estos materiales los hacen colocarse en el primer plano del interés científico y tecnológico. <sup>(1-6)</sup>

En la presente tesis se trabajó esencialmente con dos sistemas de halogenuro alcalino-metal divalente con el propósito de ubicar una amplia gama de fenómenos. Estos sistemas fueron la mezcla de clorobromuro de sodio con europio y cloruro de sodio con estaño.

La estructura de esta tesis es la siguiente; en el primer capítulo se hace una revisión de los conocimientos básicos necesarios para apoyar los resultados experimentales obtenidos. En este capítulo se plantea esencialmente la interacción de las ondas electromagnéticas con la materia, especificando después el caso de la interacción con

un sólido cristalino y por último con los defectos puntuales de este; haciendo un análisis del caso del  $\text{Eu}^{2+}$  en un halogenuro alcalino, presentando además los elementos básicos para entender el comportamiento de los centros de color en un sistema  $\text{A}^+\text{X}^-:\text{M}^{++}$  y por último el estudio del comportamiento de las curvas de coloración con el envejecimiento y los efectos de difusión y agregación de las impurezas.

En el capítulo segundo se explica la forma en que se hicieron los experimentos, se describe el equipo empleado y el proceso de obtención de las muestras.

En el tercer capítulo se presentan y analizan los resultados. Los experimentos que se realizaron fueron: La caracterización de las muestras utilizando la fórmula de Smakula. El análisis del comportamiento de los precipitados del  $\text{Eu}^{2+}$  contenidos en un cristal mixto clorobromuro de sodio, ante la radiación y los tratamientos térmicos, mediante las técnicas: absorción atómica, fluorescencia óptica, resonancia paramagnética electrónica (EPR) y corrientes térmicamente estimuladas. Se estudio además la primera etapa de la coloración en cristales de  $\text{NaCl}:\text{Sn}$

En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones de este trabajo.

## CAPITULO I

### PROPIEDADES OPTICAS DE LOS HALOGENUROS ALCALINOS

#### 1.1 INTRODUCCION.

Para estudiar los cambios en las propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos debidos a daños por radiación, ó bien por la introducción de impurezas es necesario estudiar como interacciona la radiación con los sólidos cristalinos. Para tal motivo se podrían dividir estas interacciones, según la energía de la radiación y los efectos que mas interesan al caso, de la siguiente manera: *Interacciones ópticas y de radiación ionizante.*

El intervalo de las radiaciones que estudia la óptica generalmente, esta entre energías de 1.23 meV a 12.3 eV, que comprende desde las microondas hasta los rayos ultravioleta, con longitudes de onda que van desde 1mm hasta 100nm y en frecuencias desde  $3 \times 10^{11}$  Hz. hasta  $3 \times 10^{16}$  hertz.

La radiación ionizante comprende el ultravioleta lejano, los rayos X y los rayos  $\gamma$ . Estos producen ionización en los átomos, dan lugar también a defectos puntuales (vacancias, átomos intersticiales) y la difusión de los átomos dentro de la red, con el resultado de la creación de precipitados de las impurezas presentes en el cristal. Por otro lado la radiación  $\gamma$  mediante una reacción nuclear puede cambiar la naturaleza química del átomo.

Las formas como interactúa la radiación electromagnética del intervalo óptico con los sólidos se conocen como: absorción, refracción, reflexión, transmisión, emisión, dispersión, fluorescencia y "Scattering". Su impor-

tancia radica en la información que proporcionan en el conocimiento de la estructura electrónica y atómica de los sólidos. En el caso de un cristal se puede obtener información de la estructura de bandas de los estados electrónicos, así como de las vibraciones de la red. En el caso de que existan un número suficiente de defectos puntuales dentro del sólido se puede obtener datos sobre los estados de energía de estos defectos. En el presente capítulo se pretende dar un breve resumen teórico sobre las propiedades ópticas de los sólidos cristalinos haciendo énfasis en los halogenuros alcalinos impurificados con átomos de metales divalentes

## 1.2. FUNDAMENTOS.

Una onda plana monocromática se representa por las ecuaciones de sus campos eléctrico y magnético de la siguiente manera:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

[1.1]

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \exp i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de propagación,  $\mathbf{k} = k_1 + ik_2$  y  $\omega$  es la frecuencia angular. Estas ecuaciones son una solución de las ecuaciones de Maxwell para un campo electromagnético, en un medio isotrópico y con una permeabilidad  $\mu = 1$  (intervalo óptico). Se define la constante dieléctrica  $\epsilon$  como  $\epsilon = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} (c^2 / \omega^2)$  y es una cantidad compleja,  $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ .

El índice de refracción complejo,  $N = n + i k_0 = \epsilon^{1/2}$ , permite definir las constantes ópticas,  $n$ , es el índice de refracción y  $k_0$ , que es el índice de atenuación o coeficiente de extinción.  $n$  y  $k_0$  son números reales y positivos que pueden ser medidos y su relación con  $\epsilon$  es la siguiente:

$$\epsilon_1 = n^2 + k_0^2 \quad [1.2]$$

$$\epsilon_2 = 2nk_0$$

Para el caso de ondas planas homogéneas ( $k_2$  y  $k_1$  paralelos) viajando en dirección  $z$ , se encuentra que  $k_1 = n\omega/c$  y  $k_2 = k_0\omega/c$  de tal modo que:

$$E = E_0 \exp[-\omega k_0 z/c] \exp[i\omega(nz/c - t)]$$

y representa una onda plana con velocidad  $c/n$  y amortiguada en amplitud por un factor  $\exp[-\omega k_0 z/c]$ ;  $n$  describe la dispersión de la onda y  $k_0$  la absorción.

La atenuación en intensidad,  $I \propto |E|^2$ , esta dada por  $\exp[-2\omega k_0 z/c]$ , ahora, si se define un coeficiente de absorción  $\alpha$  como un decremento relativo por unidad de distancia, se tendría la siguiente relación

$$I = I_0 \exp[-\alpha z] \quad [1.3]$$

$$\text{siendo} \quad \alpha = 2\omega k_0/c = \omega \epsilon_2 / nc \quad [1.4]$$

Experimentalmente se mide normalmente la llamada densidad óptica (O.D.) definida como el logaritmo base 10 de la razón entre las intensidades del haz incidente y el transmitido:

$$\text{O.D.} = \log_{10} \frac{I}{I_0} = \alpha(\lambda) z \log_{10} e$$

La gráfica de la densidad óptica contra la longitud de onda se llama espectro de absorción óptica, por lo cual se puede obtener el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$  por medio de la relación:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 \text{ O.D.}}{z}$$



Para medios isotrópicos y lineales ( $\epsilon$  escalar y campos externos débiles) el vector de desplazamiento,  $D(\underline{r}, \omega) = \epsilon(\omega) E(\underline{r}, \omega)$ , se supone está dado por el valor del campo  $E$  en el mismo punto,<sup>(7)</sup> en esta relación también se considera que sobre  $D$  a un tiempo  $t$  contribuyen todos los valores de  $E$  anteriores a este tiempo. En este caso  $\epsilon$  es un operador integral y sus partes real e imaginaria están relacionadas de la siguiente manera:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{y \epsilon_2(y) dy}{y^2 + \omega^2} \quad [1.5]$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon_1(y) dy}{y^2 + \omega^2} \quad [1.6]$$

conocidas como relaciones de Kramers-Krönig<sup>(8,9)</sup> donde  $P$  significa que se toma el valor principal de la integral, de aquí se encuentra una relación análoga basándonos en las ecuaciones [1.2] para el índice de refracción complejo en términos de coeficiente de absorción y por lo tanto,

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{y k_0(y) dy}{y^2 - \omega^2} \quad [1.7]$$

que implica que se puede conocer experimentalmente el índice de refracción a partir del coeficiente de extinción y viceversa para una buena parte del espectro.

### 1.3. - Transmisión, Absorción, Dispersión y Emisión.

Si una onda plana se propaga a través de la interfase del vacío a un medio con un índice de refracción complejo  $N$ , se divide en dos, una reflejada y la otra se transmite en dicho medio y los coeficientes de reflexión para la amplitud de las componentes normal y paralela del campo eléctrico son, respectivamente, las fórmulas de Fresnel,<sup>(10)</sup>

$$r_n = \frac{\cos\phi - (N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}}{\cos\phi + (N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}} \quad [1.8]$$

$$r_p = \frac{N^2 \cos\phi - (N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}}{N^2 \cos\phi + (N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}} \quad [1.9]$$

Los coeficientes de reflexión para la intensidad están dados por  $R_n = |r_n|^2$  y  $R_p = |r_p|^2$ . En el caso de incidencia normal, ambos son iguales y se tiene el resultado:

$$R = R_o = R_p = \frac{(n-1)^2 + k_o^2}{(n+1)^2 + k_o^2} \quad [1.10]$$

Finalmente, si se considera una placa delgada de espesor  $z$  y que no tenga una alta absorción, las constantes ópticas se obtienen midiendo las intensidades del haz reflejado y del transmitido, los cuales tienen la siguiente forma: <sup>[11]</sup>

$$I_r = I_o R \frac{1 - \exp(-2\alpha z)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha z)} \quad [1.11]$$

$$I_t = I_o \frac{(1 - R^2) \exp(-2\alpha z)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha z)} \left(1 + \frac{k_o^2}{n^2}\right) \quad [1.12]$$

Para el caso con  $k_o \gg n^2$  y  $R^2 \exp(-2\alpha z) \ll 1$  se tiene

$$I_t = I_o (1 - R)^2 \exp(-2\alpha z) \quad [1.13]$$

con  $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ .

En el proceso de absorción en aislantes los electrones ligados se comportan como osciladores armónicos, excepto cuando están cerca de su frecuencia natural, entonces actúan como si estuvieran ligeramente amortiguados y la transformación de energía radiante en otras formas de energía (absorción) ocurre por estas fuerzas de amortiguamiento.

En la teoría clásica de dispersión, la ecuación de movimiento para un electrón es

$$m \left( \frac{\partial^2 \underline{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \underline{r}}{\partial t} + \omega_0^2 \underline{r} \right) = eE_0 \exp i\omega t \quad [1.14]$$

donde  $\gamma$  es la constante de amortiguamiento y  $\omega_0$  la frecuencia natural de oscilación. La cantidad  $m\omega_0^2 r$  mide el grado de amarre del electrón al sistema. Resolviendo esta ecuación para  $\underline{r}$  y calculando la polarización del medio con  $N_0$  osciladores por unidad de volumen, la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica están dadas por<sup>[12]</sup>

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad [1.15]$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad [1.16]$$

Si todos los electrones están libres [ $\omega_0=0$ ] y con el mismo amortiguamiento  $\gamma$ , esto es, considerando que todos los electrones se comportan igual tenemos :

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \quad [1.17]$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \quad [1.18]$$

Los resultados mostrados en las ecuaciones [1.15] y [1.16] se pueden generalizar<sup>[13]</sup> con  $N_0 f_i$  electrones por unidad de volumen, cada uno con una frecuencia de oscilación  $\omega_{oi}$  y amortiguados de manera diferente,  $\gamma_i$ . Bajo estas condiciones se obtienen las siguientes relaciones para la constante dieléctrica

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{f_i (\omega_{oi}^2 - \omega^2)}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \quad [1.19]$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi e^2 N_0}{m} \sum_{i=1}^{N_0} \frac{f_i \gamma_i \omega^2}{(\omega_{oi}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \quad [1.20]$$

Para considerar un tratamiento cuántico del problema es posible afirmar en primera aproximación que los valores de  $\omega_{oi}$  están asociados a los estados de energía,  $f_i$  a la probabilidad de transición entre estos estados y  $\gamma_i$  a los tiempos de colisión entre excitaciones elementales que intervienen en el proceso de transición. La descripción cuántica requiere la inclusión simultánea de procesos de absorción y emisión (principio del balance detallado) y un proceso de emisión estimulada para mantener válida la ley de distribución de Planck en equilibrio.

Si se consideran dos niveles de energía aislados, con una diferencia de energía  $h\nu$ , con  $N_1$  átomos por unidad de volumen en el estado de menor energía, la densidad,  $N_2$ , en el otro será:  $N_2 = N_1 \exp(-h\nu/kT)$  en equilibrio termodinámico.

En presencia de radiación electromagnética con frecuencia  $\nu = \omega/2\pi$ , ocurren transiciones entre los estados mencionados y el cambio de población en el estado de alta energía ( $dN_2/dt$ ) es debido a tres procesos:

- a).-Emisión Espontánea. Esta produce una disminución  $\Delta N_2$  en la población del nivel (2).  $A$  es el coeficiente de Einstein también llamado "probabilidad de transición" y está relacionado con el tiempo de vida media.
- b).-Emisión inducida por la radiación, que produce una disminución en la población por una cantidad  $[B_{21} p(\gamma)] N_2$ , donde  $p(\gamma)$  es la densidad de energía y  $B_{21}$  es la probabilidad de transición por unidad de tiempo en este proceso.

c). -Absorción, en donde se produce un incremento de la población igual a  $[B_{12} \rho(\nu) - N_1 B_{21}] N_1$ ,  $B_{12}$  es analogamente la probabilidad de transición en este proceso.

En equilibrio termodinámico  $B_{21} = B_{12} = B$  (la probabilidad de emisión inducida es igual a la de absorción).  $B$  es el coeficiente de Einstein.

Para que la ley de distribución de Planck se satisfaga es necesario que:

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu}{c^3} \quad [1.21]$$

de tal forma que podemos calcular  $B$  si se conoce  $A$  y viceversa.

La relación del índice de absorción  $\alpha$  con el índice de refracción del material, con el número de centros absorbentes dentro del cristal y con la probabilidad de absorción se puede obtener a partir de una aproximación semiclásica. Supongamos que incide sobre un cristal una onda electromagnética, descrita por un potencial vectorial  $A$ :

$$A(\underline{r}, t) = A_0 \underline{u} ( e^{i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)} + e^{-i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)} ) \quad [1.22]$$

con  $\underline{k}$  el vector de propagación,  $\underline{u}$  el vector unitario de polarización y  $\omega = kc/\lambda$ , la frecuencia de esta onda. La interacción se puede describir por medio del hamiltoniano: [14-16]

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \left( \frac{i\hbar}{c} \sum_s \frac{e_s}{m_s} A \cdot \nabla_s + \sum_s \frac{e_s}{2m_s c^2} A^2 \right) \approx \\ &\approx H_0 + \frac{i\hbar}{c} \sum_s \frac{e_s}{m_s} A \cdot \nabla_s \approx H_0 + H' \end{aligned} \quad [1.23]$$

con  $e_s$  y  $m_s$  la carga y masa de los centros absorbentes,  $H_0$  el hamiltoniano del sistema en ausencia de la radiación. Esta aproximación es válida en la mayoría de los casos y la perturbación  $H' \ll H_0$ .

Las funciones propias  $\Psi$  del sistema perturbado, desarrolladas en términos de las funciones propias  $\varphi$  del sistema no perturbado, son :

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \varphi_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \quad [1.24]$$

con  $E_n$  las energías propias del sistema no perturbado. La ecuación

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + H') \Psi \quad [1.25]$$

se resuelve empleando la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo obteniéndose los coeficientes  $a_n(t)$ . Derivando con respecto al tiempo los cuadrados de las amplitudes de dichos coeficientes se obtiene la probabilidad de transición inducida por la radiación entre los estados  $k$  y  $m$  : [17, 18]

$$W_{km} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} I(|\omega_{km}|) |r_{km}|^2 \quad [1.26]$$

con  $I(|\omega_{km}|)$  la densidad de la intensidad correspondiente al potencial vectorial  $A$ :

$$A_0^2 = \left( \frac{2\pi c}{3\hbar c} \right) I(\omega) d(\hbar\omega) \quad [1.27]$$

además:

$$\omega = \frac{E_k - E_m}{\hbar} \quad [1.28]$$

y  $r_{km}$  son los elementos de matriz dipolares:

$$r_{km} = \int \psi_k^* \left( \sum_s r_s \right) \psi_m d\tau = \langle k | \sum_s r_s | m \rangle \quad [1.29]$$

La sección transversal de absorción entre los estados  $k$  y  $m$  esta definida como el producto de la probabilidad de transición con la energía absorbida durante la misma, dividida entre el flujo de energía correspondiente a un fotón por unidad de volumen, de [1.26]:

$$\sigma_{km}(E) = \frac{4\pi^2 e^2}{3hc} \omega_{km} |\underline{r}_{km}|^2 S_{km}(E) \quad [1.30]$$

$S_{km}(E)$  es la función de distribución de la línea de absorción normalizada. Para  $N$  centros absorbentes por unidad de volumen en la muestra, el coeficiente de absorción será:

$$\alpha_{km}(E) = N \sigma_{km}(E) \quad [1.31]$$

con [1.30] se tiene

$$\alpha_{km} = \frac{4\pi^2 e^2}{3hc} N \omega_{km} |\underline{r}_{km}|^2 S_{km}(E) \quad [1.32]$$

Que relaciona  $\alpha$ ,  $N$  y  $\sigma$ , sin embargo es más común emplear el concepto "intensidad de oscilador",  $f_{km}$ , que queda definida de la siguiente manera:

$$f_{km} = \frac{2}{3h} \frac{m}{\omega_{km}} |\underline{r}_{km}|^2 \quad [1.33]$$

la ec.[1.32] queda como

$$\alpha_{km}(E) = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m c} N f_{km} S_{km}(E) \quad [1.34]$$

se consideran las siguientes aproximaciones: los centros de absorción se encuentran embebidos en un medio con un índice de refracción  $n$ , que depende de la energía, están situados de tal manera que no interactúan entre sí, absorben en longitudes de onda para las cuales la muestra es transparente, que tienen una masa efectiva  $m^*$  y que actúa un campo eléctrico efectivo que induce la transición.

Si  $\bar{\epsilon}_0$  es el campo eléctrico promedio en el medio, el campo eléctrico efectivo puede calcularse mediante el campo local de Lorentz que hasta las correcciones dipolares, está dado por:

$$\frac{\bar{\epsilon}_{ef}}{\bar{\epsilon}_0} = \frac{n^2 + 2}{3} \quad [1.35]$$

En esta aproximación, el coeficiente de absorción resulta

$$\alpha_{km}(E) = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m^* c} N f_{km} S_{km}(E) \quad [1.36]$$

Integrando sobre las energías de la banda de absorción

$$\int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE = \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m^* c} N f_{km} \quad [1.37]$$

$\bar{n}$  es el índice de refracción promedio, de la ecuación anterior

$$N f_{km} = \frac{n m^*}{(n^2 + 2)^2} \frac{c}{2\pi^2 e^2 \hbar} \int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE \quad [1.38]$$

esta ecuación es conocida como la formula de Smakulá,<sup>[19]</sup> si se aproxima la forma de la banda a una distribución gaussiana la integral [1.37] estará dada por:

$$\int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \alpha_{km}(\max) H_{km} \quad [1.39]$$

donde  $\alpha_{km}(\max)$  es el coeficiente de absorción en el máximo de la banda medido en  $\text{cm}^{-1}$  y  $H_{km}$  es la anchura de la banda medida en electron volts a la mitad del máximo. sustituyendo [1.39] en [1.38]



$$N f_{km} = 8.7 \times 10^{15} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{km}^{(\max)} H_{km} \quad [1.401]$$

donde  $n$  es el índice de refracción en el pico de la banda.

#### 1.4 EL SOLIDO CRISTALINO.

La propiedad mas importante en un sólido cristalino es el orden y para el caso que nos interesa, la absorción fundamental derivada del mismo, que nos da las bandas de energía en las que se encuentran los estados electrónicos.

Un desarrollo teórico<sup>[20]</sup> que muestra la existencia de estas bandas es el siguiente: Si se considera la aproximación adiabática para el caso de un electrón en un potencial periódico, la función de onda de este cumplirá con la relación:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \quad [1.411]$$

Siendo  $V_0$  el potencial promedio que ve dicho electrón excepto en el caso de una condición de Bragg  $k = G$ , ya que en este caso se presenta una fuerte interacción de difracción entre esta onda y la red, de forma que por ejemplo en el caso de que  $k = \pi/2a$ , se presentan ondas estacionarias cuyos nodos estan separados una distancia interatómica, teniendo en este caso dos posibles soluciones, ver fig. 1.1, uno en el caso de que estos nodos esten en el punto medio entre dos planos de átomos y otra en que dichos nodos esten el propio plano atómico.

Si se calcula la energía se encuentra que para el primer caso existe un potencial extra de atracción, es decir con energía negativa:

$$E_1 = \hbar^2 k^2 / 2m + V_0 - \Delta V.$$

En el otro caso en la parte media existirá una mayor concentración de electrones, por lo tanto aquí:

$$E_2 = \hbar^2 k^2 / 2m + V_0 + \Delta V$$

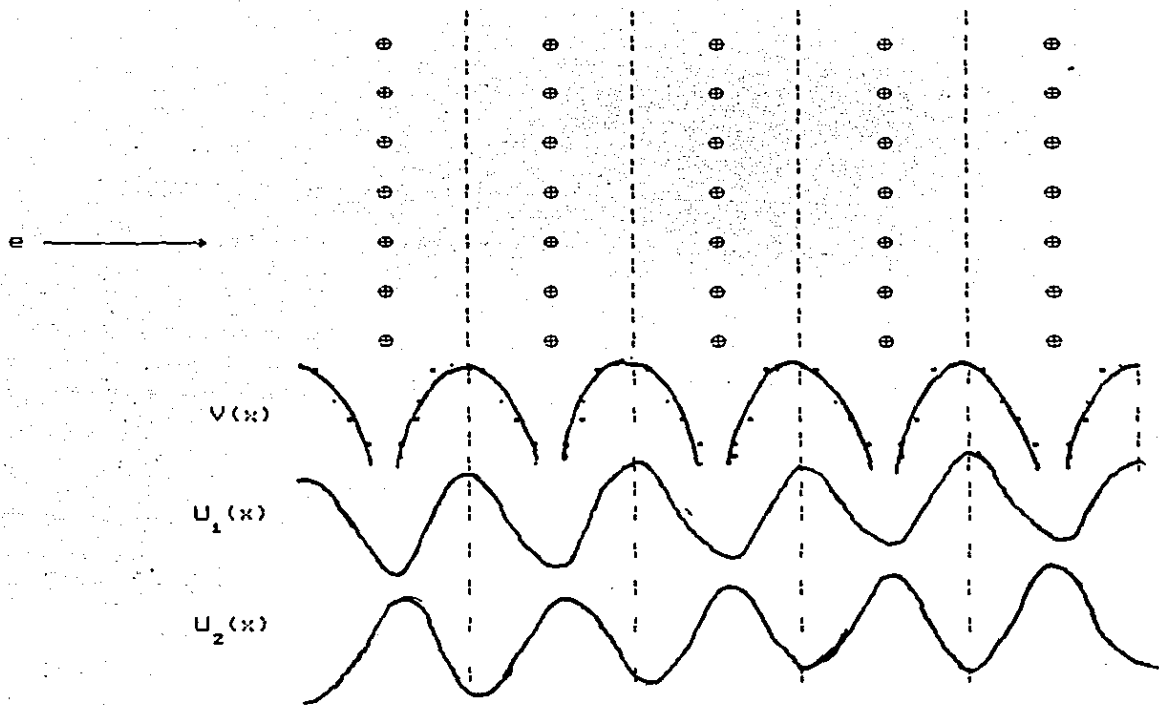


FIGURA 1.1

Comparando estas dos soluciones dadas, con  $k = \pi/a$ , se ve que existe entre ellas una diferencia en la energía potencial promedio de  $2\Delta V$ . Este efecto de difracción se presenta también, solo que en menor grado en los alrededores de la condición de Bragg. Esto dá como primer resultado una ausencia de estados entre las energías  $E_1$  y  $E_2$ , espacio conocido como banda prohibida y que se encuentra entre bandas permitidas, es decir, con posibles estados de energía para los electrones, por lo tanto, ellos solo pueden cambiar de una banda a otra mediante una excitación (óptica, térmica, etc) con energía superior a una energía umbral.

Para el caso óptico, da como resultado la transparencia en longitudes de onda mayores a una  $\lambda_0$ . Para longitudes de onda inferiores a esta la absorción es casi total y se le llama absorción fundamental.

La gráfica de la relación entre la energía y el vector de onda  $k$  es una parábola que cerca de los valores  $n\pi/2a$ , se deforma, presentando un doble valor en estos límites.

Por otra parte basandose en el hecho de la equivalencia entre  $k$  y  $k + n\pi/2a$  se puede graficar  $E$  vs  $k$  (Fig 1.2), dando por resultado el esquema conocido como diagrama extendido, donde se muestra que solo se pueden encontrar electrones en la región achurada.<sup>[21]</sup>

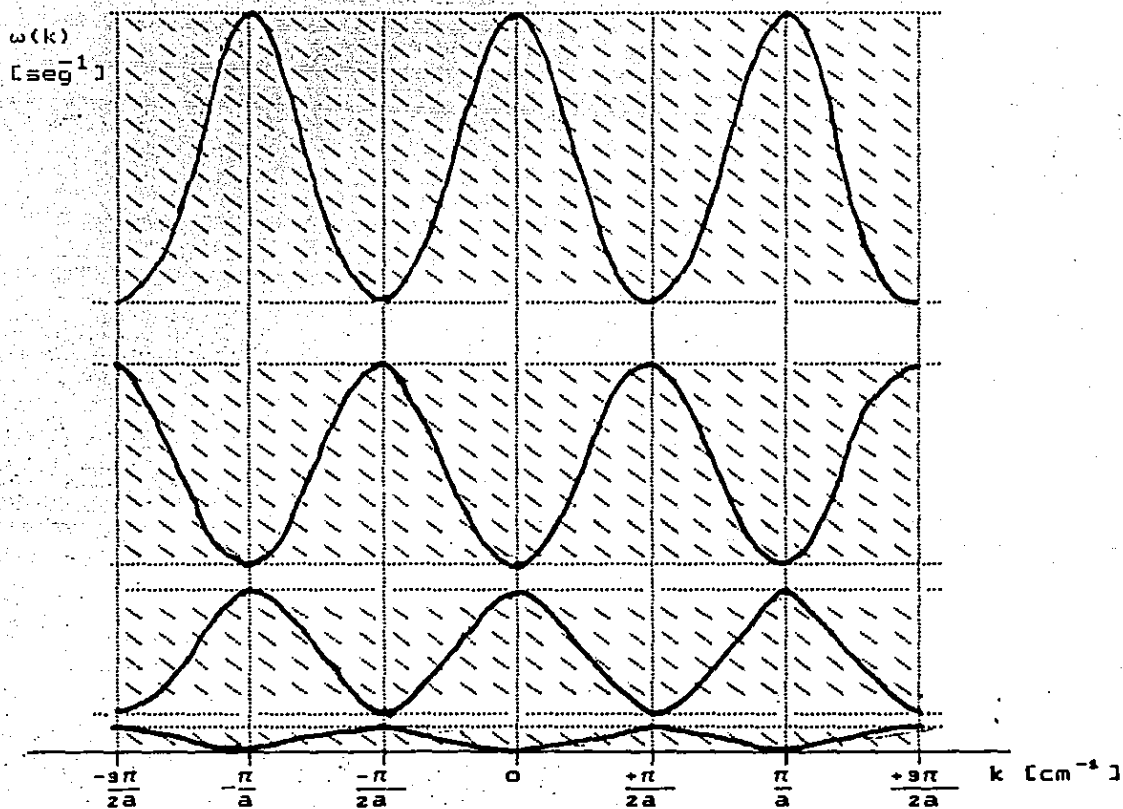


FIG. 1.2

De esta manera podemos obtener una enorme variedad de espectros de banda; dependiendo de la estructura cristalina y de los saltos de energía, algunos de estos espectros se ilustran en la fig 1.3.

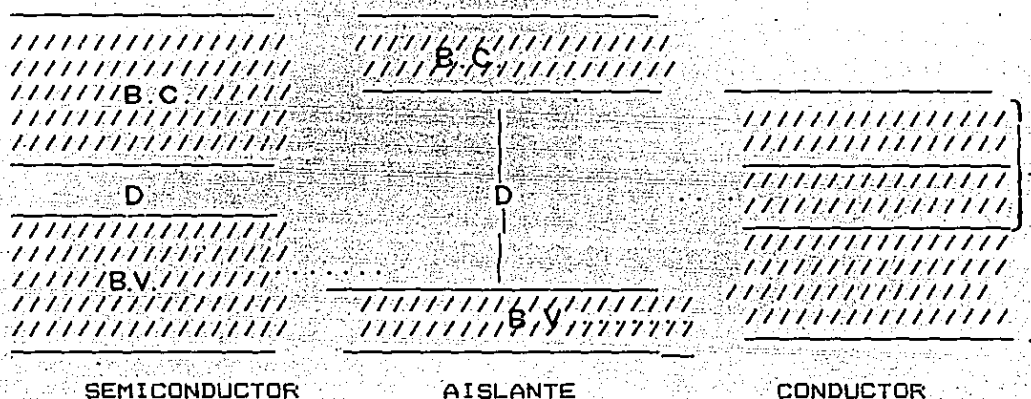


FIGURA 1.3

Los aislantes tienen como característica una discontinuidad D grande. Los semiconductores presentan una discontinuidad pequeña en comparación con el ancho de banda y en los conductores se presenta un trasiape en las bandas.

Los halogenuros alcalinos están en el primer caso, con una banda prohibida bastante amplia, que van desde 6 eV hasta 7 eV por lo tanto son transparentes al visible y sus longitudes de absorción empiezan alrededor de los 250 nm, en el ultravioleta.

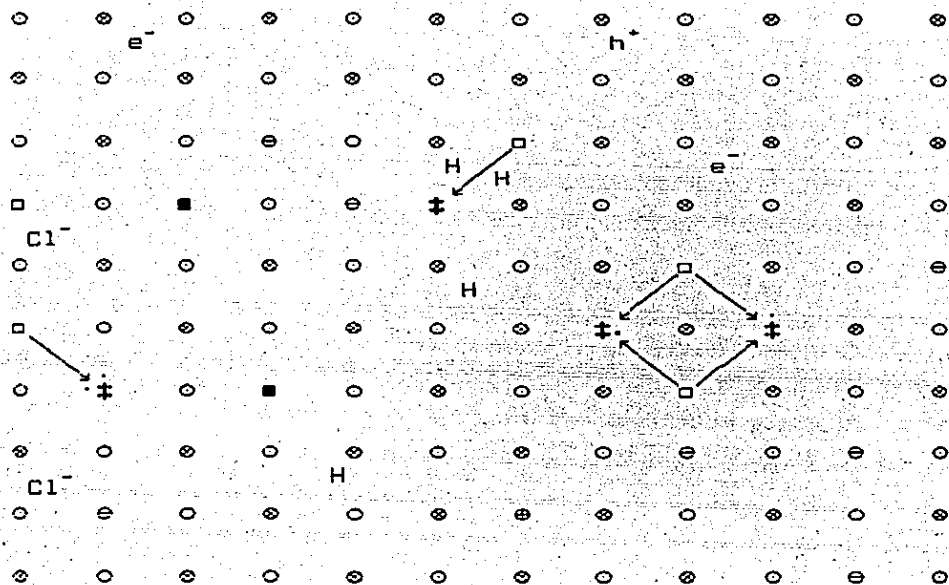
La segunda absorción óptica que presentan los halogenuros alcalinos sin defectos serían los pocos electrones libres que existen en el cristal a temperatura diferente de 0°K y la interacción con las vibraciones de la red.

## 1.5 ABSORCION POR DEFECTOS PUNTUALES.

En cristales reales la presencia de imperfecciones puntuales, con una densidad baja, solo modifican ligeramente las propiedades del cristal. Los defectos puntuales más importantes en este trabajo son las impurezas, las vacancias y los átomos intersticiales. La característica que tienen en común es la habilidad para atrapar y liberar electrones; de aquí que pueden crear "estados localizados" en la red.

El tratamiento para estudiar estos estados localizados es añadir al hamiltoniano del cristal un potencial que representa una perturbación local del potencial periódico, el resultado general es que existe uno de los estados entre las bandas que se consideren. Estos pueden caer en la misma banda dando los estados resonantes o fuera de ella teniendo un estado ligado localizado.

Sin embargo, existen impurezas cuyos estados ligados no pueden ser descritos a partir de una perturbación del potencial periódico, debido a que la energía potencial de los electrones de la impureza es comparativamente mayor que el propio potencial periódico. En este caso el tratamiento es el de la teoría del campo cristalino, tomando en cuenta el efecto del campo eléctrico producido por los iones más cercanos a la impureza en los niveles de energía del propio ion impureza, como es el caso de los metales divalentes que se estudian en este trabajo.



- ⊗ ANION
- CATION
- ⊕ IMPUREZA DIVALENTE
- VACANCIA
- CENTRO F
- Cl<sup>-</sup> ION DE HALOGENO
- H ATOMO DE HALOGENO
- e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> electrón y hueco
- ⊕ y ⊗ impurezas monovalentes

FIGURA 1.4

En la figura 1.4 se muestran los principales defectos que serán estudiados en esta tesis y son esencialmente: los centros de color F y las impurezas divalentes. Se muestran también defectos monovalentes, iones y átomos intersticiales, electrones y huecos libres y en último término las vacancias tanto cationicas como aniónicas.

## 1.6 ABSORCION OPTICA POR Eu EN HALOGENUROS ALCALINOS.

El espectro de absorción óptica de los halogenuros alcalinos impurificados con  $\text{Eu}^{2+}$  consiste de dos bandas anchas cuyos centros de gravedad se localizan alrededor de 250 y 360 nm y son debidas a las transiciones del estado base  $4f^7(^8S_{7/2})$  al  $4f^6(^7F)5d$  de la configuración del primer estado excitado del ion  $\text{Eu}^{2+}$ . (20.21)

Para explicar el origen de este espectro es necesario conocer la simetría cristalina asociada al sitio de la impureza. Cuando tenemos  $\text{Eu}^{2+}$  en un halogenuro alcalino, se forma un defecto que consiste del ion impureza sustituyendo al ion alcalino y una vacancia catiónica necesaria para mantener la neutralidad eléctrica del cristal.

Estudios de resonancia paramagnética electrónica (RPE) han establecido que el ion  $\text{Eu}^{2+}$  se encuentra en sitios de simetría ortorrómbica en las redes de los halogenuros alcalinos y que la vacancia catiónica asociada a la impureza esta como primer vecino en la dirección  $\langle 110 \rangle$ , formado un complejo con carácter dipolar eléctrico (I-V). fig 1.6; la simetría del grupo puntual asociada al defecto es  $C_{2v}$ . (23.24)

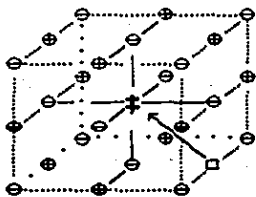


FIGURA 1.5

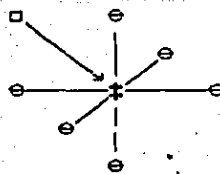


FIGURA 1.6

Se considera que el campo eléctrico cristalino es, en primera aproximación, uno de simetría cúbica octaédrica, de manera que el orbital 5d se desdobra en sus dos componentes  $e_g$  y  $t_{2g}^{(11)}$ . La desviación de la simetría cúbica, producida por la presencia de la vacancia y asociada al grupo puntual  $C_{2v}$ , puede suponerse como una pequeña perturbación de la simetría cúbica octaédrica, de manera que los estados  $e_g$  y  $t_{2g}$  se separarían ligeramente en diferentes componentes. Si se considera que la desviación es pequeña y su efecto comparable a la interacción de los electrones 4f con el campo cristalino, las últimas interacciones pueden dejar de considerarse y el esquema de acoplamiento que describe los estados de la configuración  $4f^6(^7F)5d$  estará dado como sigue:

- a) El campo cristalino actuando en el electrón 5d divide los estados de este orbital en los grupos  $e_g$  y  $t_{2g}$ , siendo la separación entre ellos  $10Dq$ .
- b) La interacción coulombiana entre los electrones 4f y 5d se divide en:
  - 1) una parte isotrópica dando lugar a un desdoblamiento de intercambio de estados, de espín total  $S=5/2$  y  $S=7/2$  para  $e_g$  y  $t_{2g}$ , respectivamente y
  - 2) una parte anisotrópica que contribuye al desdoblamiento de los estados de espín total  $S$  de cada una de las componentes  $e_g$  y  $t_{2g}$  junto con la interacción espín-orbita de los electrones 4f, lo que da lugar a la estructura observada en cada una de las bandas del espectro.
- c) Las transiciones son permitidas por espín a los estados con  $S=7/2$  ( $e_g$  y  $t_{2g}$ ). Para estados con  $S=7/2$  de la componente  $e_g$  no hay influencia de la interacción espín-orbita del electrón 5d. Mientras que para la componente  $t_{2g}$ , los estados  $S=7/2$  al sentir la influencia de interacción espín-orbita del electrón 5d hacen que la parte anisotrópica de las interacciones de Coulomb directa y de intercambio puedan mezclar estados con valores vecinos del momento angular compuesto. (23-26)



El ancho de cada banda en la componente de alta energía, es la causa de que en algunos casos no se observe efectos de los mecanismos de interacción mencionados antes, en los espectros a temperatura ambiente. Estas interacciones pueden visualizarse, sin embargo, en la banda de baja energía. En cristales de tipo fluorita, han habido muchos trabajos teóricos<sup>[26-29]</sup> para explicar la estructura de los niveles de ion europio divalente; uno de los trabajos más completos al respecto es el de Weakliem.<sup>[29,30]</sup>

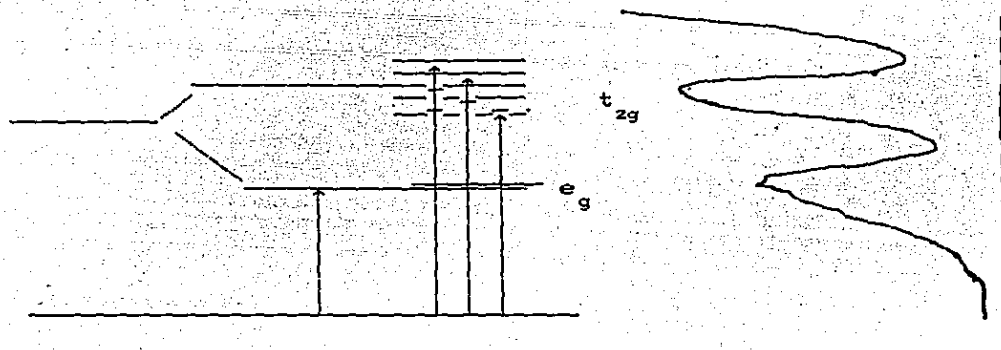


FIGURA 1.7

FIGURA 1.8

### 1.7 MICROAGREGADOS DE IMPUREZAS DIVALENTES EN HALOGENURO ALCALINOS

Estudios de agregación-precipitación. Uno de los primeros estudios sobre la naturaleza de los precipitados en los halogenuros alcalinos, fueron realizados por Suzuki<sup>[31]</sup> usando técnicas de difracción de rayos X en el sistema  $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$ . Encuentra reflexiones características de rayos X que interpretó como debidas a la precipitación de pequeñas estructuras en forma de placas que llamó placas zonales, localizadas en los planos (111) y (310) de la red de NaCl.

Dichas placas zonales se consideran compuestas de pequeñas unidades llamadas plaquetas, colocadas en antifase en relación con ellas mismas en una placa zonal. Suzuki<sup>(32)</sup> propuso que las estructuras de las plaquetas (111) y (310), eran estructuras periódicas bidimensionales a lo largo de direcciones paralelas a los planos de las plaquetas con una estequiometría similar a la de  $\text{CaCl}_2$  con cierta coherencia con la matriz de  $\text{NaCl}$ . Por otro lado, uno de los defectos más simples que se puede inducir en un halogenuro alcalino, es el formado por la introducción de una impureza divalente en la red cristalina. Por compensación de carga se da lugar a una vacancia de catión. La impureza y la vacancia se atraen hasta ubicarse a primeros vecinos, uno del otro formando un dipolo eléctrico impureza-vacancia (I-V). Sin embargo, cuando la concentración de impurezas es mayor que el límite de solubilidad, las impurezas dejan la solución sólida reforzando paulatinamente los microprecipitados en el cristal. La agregación de impurezas divalentes ha sido seguida principalmente por medio de las técnicas de relajación dieléctrica, corrientes térmicamente estimuladas (ITC)<sup>(33)</sup> y de resonancia paramagnética electrónica (RPE)<sup>(23, 24, 35)</sup>. La formación de precipitados, como consecuencia de la agregación, se ha encontrado en estudios de espectros de difracción de rayos X,<sup>(36)</sup> microscopía electrónica, así como por espectroscopía Mossbauer.<sup>(37)</sup> Se ha encontrado que además de la fase estable del dihaluro, pueden formarse diferentes tipos de fases meta estables, dependiendo del nivel de dopamiento, de la temperatura de envejecimiento y del sistema cristalino de que se trate. El espectro de emisión del  $\text{Eu}^{++}$  en cristales de halogenuros alcalinos se debe a la transición entre el nivel  $t_{2g}$  del estado excitado y el estado base, sin embargo, los espectros de emisión varían dependiendo del estado de agregación y precipitación en que se encuentre la impureza.

El espectro para el caso de que el europio este formando exclusivamente dipolos aislados, como en cristales recién templados y baja concentración, se presenta una sola curva que puede aproximarse a una gaussiana; ahora bien si se envejece el cristal, estos precipitados se forman y el espectro de emisión se corre a otras longitudes de onda y también se hace más ancho debido a que los pequeños agregados, las fases metaestables, los dihaluros de europio y las fases de Susuki contribuyen con sus propias curvas al espectro final.

Este hecho ha sido utilizado para caracterizar las fases precipitadas de Eu, en el siguiente capítulo se muestran resultados del estudio de agregación de cristales mixtos.

### 1.8 ABSORCIÓN POR CENTROS DE COLOR.

Otro caso importante para este trabajo es la absorción por los centros F en los halogenuros alcalinos. Un centro F consiste en la captura de un electrón en una vacancia de ion negativo,<sup>(20)</sup> su presencia en la red hace que se vea coloreado, de ahí su nombre centro de color o centro F (en alemán color es farbe), propiedad característica de su absorción; este hecho hace que sea importante estudiarlo, además de la utilización de sus propiedades para lograr láseres sintonizables. Los centros de color pueden ser producidos por cuatro diferentes métodos: Coloración por radiación (rayos X, rayos  $\gamma$ , electrones), coloración aditiva, coloración electrolítica, coloración fotoquímica.

En la coloración por radiación, se produce por una parte, ionización de los átomos y la consecuente producción de pares electrones libres-agujeros. Esto genera posteriormente centros F y defectos intersticiales. En particular, a baja temperatura los defectos intersticiales consisten de

un átomo de halógeno intersticial con dos halógenos vecinos desplazados hacia él. Este defecto es conocido como centro H. Estos centros intersticiales pueden ser capturados por una vacancia aniónica atrapando un electrón y formar parte otra vez de la red o ser atrapados eventualmente por otros defectos como los dipolos  $V-I^{++}$  y sus agregados.

La absorción óptica de un cristal que ha sido irradiado presenta un pico en la región del visible cuya altura depende de la cantidad de radiación que esta recibiendo y de la intensidad de dosis. Para estudiar el comportamiento de la altura de este pico con el tiempo, proporcional a la cantidad de radiación que recibe la muestra, se gráfica la densidad óptica contra el tiempo a una intensidad de dosis constante, esta gráfica es conocida como curva de coloración. (Fig.1.9)

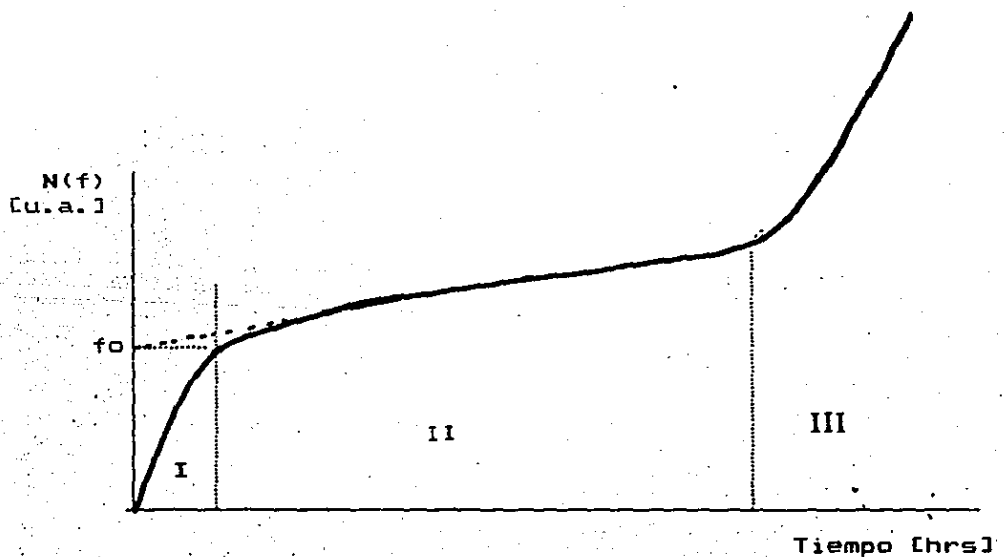


FIGURA.1.9

El comportamiento experimental de esta es el siguiente: existe una primera región de la curva donde el comportamiento es casi lineal y en un momento dado se presenta una primera saturación dando lugar a una segunda región con un comportamiento también lineal pero con una pendiente mucho menor y por último, después de mucho tiempo se presenta un aumento importante ( región III ).

El dato más importante para este trabajo es la saturación de la primera etapa de la coloración y esta se calcula mediante la extrapolación de la segunda etapa al origen.

Se han propuesto modelos que incluyen una nucleación heterogénea para explicar la dinámica de formación de centros de color por la radiación ionizante, entre estos se encuentran los siguientes: Aguilar, Jaque y Agulló-López<sup>[38]</sup>, Comins y Carragher<sup>[39]</sup>, S. Ramos et al.<sup>[40]</sup> y Rubio et al.<sup>[41]</sup> En estos modelos se considera la formación, en primera instancia, de pares electrón-hueco (e-h), con una rapidez de creación  $p$  y en segundo término, la creación de excitones autoatrapados ( $V_k + e$ ), precursores del par de Frenkel, con una rapidez de creación  $g$ , siendo esta mucho menor que  $p$ , debido a la diferencia de energía requerida en la creación de estos pares.

Cuando decaen en forma no radiativa dichos excitones autoatrapados ( $e-V_k$ ), producen átomos intersticiales unidos a otros halógenos de la red y centros F, es decir pares de Frenkel (F-H). Por otro lado suponen que la existencia de dipolos vacancia-impureza divalente,  $S_0$ , actúan como centros de atrapamiento de los átomos intersticiales H, formando un primer complejo,  $S_1$ , que también tiene capacidad de atrapar átomos H formando el complejo  $S_2$ , dicha capacidad es menor que la de los centros  $S_1$  y desde luego que la de los centros  $S_0$ .

Los centros de atrapamiento más complejos, los cúmulos, dipolos a los que

se le han unido tres o más átomos de halógeno, que se denotan por el símbolo  $a$ , y tienen una capacidad de atrapamiento que depende directamente de su área o sea del número de átomos  $H$  que contienen elevado a la potencia  $2/3$ .

Otra consideración básica en el modelo de Ramos et Al.<sup>(40)</sup> es el cambio de valencia de la impureza divalente, que por atrapamiento de electrones libres cambian a valencia uno, ( $m^+$ ) e incluso a su neutralidad, ( $m^0$ ).

Estas ideas quedan expresadas en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{df}{dt} = g - \sigma f i, \quad [A.11]$$

$$\frac{di}{dt} = g - \sigma i (f + S_0 + S_1 + S_2 + n_a^{2/3} a) + \beta S_1 + \alpha S_2, \quad [A.21]$$

$$\frac{dS_0}{dt} = -\sigma i S_0 + \beta S_0 - b_{2+} S_0 e + b h m^+, \quad [A.31]$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -\sigma i S_1 + \sigma i S_0 - \beta S_1 + \alpha S_2, \quad [A.41]$$

$$\frac{dS_2}{dt} = -\sigma i S_2 + \sigma i S_1 - \alpha S_2, \quad [A.51]$$

$$\frac{da}{dt} = -\sigma i S_2, \quad [A.61]$$

$$\frac{dm^+}{dt} = e (b_{2+} S_0 - b_+ m^+) + b h (m^0 - m^+), \quad [A.71]$$

$$\frac{dm^0}{dt} = b_+ e m^+ - b h m^0, \quad [A.81]$$

$$\frac{de}{dt} = p - e (b_{2+} S_0 + b_+ m^+ + \sigma e), \quad [A.91]$$

$$\frac{dh}{dt} = p - h (b (m^0 - m^+) + \sigma e), \quad [A.101]$$

donde  $f$ ,  $i$ ,  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $a$  son respectivamente el número de centros  $F$ , átomos intersticiales, dipolos  $V-I$  y centros con uno, dos y mas átomos  $H$ ,  $e$  y  $h$  son el número de electrones y huecos.

La solución de este sistema de ecuaciones diferenciales simultaneas se hizo por métodos numéricos. Los resultados de este modelo son que el comportamiento de la curva de coloración es muy parecida a las curvas obtenidas experimentalmente, además que la dependencia del valor de saturación de la primera etapa de coloración es proporcional a la raíz

cuadrada de la intensidad de dosis y de la concentración de la impureza divalente, como se observa experimentalmente.<sup>(50,57)</sup>

Este último resultado se puede ver si se hacen las siguientes consideraciones para la condición de saturación: 1o.  $\frac{df}{dt}$  y  $\frac{di}{dt}$  son nulas, 2o.  $S_2$  es muy inestable y por lo tanto  $\cong 0$ , 3o. que todavía no se han formado un número apreciable de cúmulos y 4o. todos los dipolos están libres ó tienen un átomo intersticial, por lo que el número total de dipolos,  $S$ , es igual a  $S_0 + S_1$ , los átomos intersticiales habían previamente dejado una vacancia que se transformó en un centro F, por lo que:

$$i = \frac{g + \beta S_1}{\alpha S_0 + \alpha f} = \frac{g + \beta S_1}{\alpha S} = \frac{g + \beta f}{\alpha S}$$

debido a que  $f \cong S_1$  y  $\alpha S_1 \cong \alpha S_2$  substituyendo en la ecuación [A.1]:

$$f = g - \alpha f = g - (g + \beta f) f / g = 0.$$

Para  $\beta f_0 \gg g$ ,  $f_0$ , el número de centros f en la etapa de saturación se obtiene:

$$f_0 = \sqrt{\frac{g S}{\beta}}$$

de donde se puede ver la dependencia de  $f_0$  con la raíz cuadrada de la intensidad de la radiación, relacionada con  $g$ , y con la cantidad de impurezas divalentes en la matriz de halogenuros alcalinos.<sup>(41,42)</sup>

## CAPITULO II

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### 2.1 INTRODUCCION.

El propósito experimental de esta tesis fue obtener información sobre los fenómenos que afectan las propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos impurificados con metales divalentes y observar los factores que influyen en dichos fenómenos. Las experiencias desarrolladas en esta tesis tienen el propósito de estudiar la estabilidad de las fases precipitadas de Eu en un cristal formado por la mezcla de cloruro y bromuro de sodio frente a la radiación y a los procesos térmicos y el estudio del comportamiento de la coloración del sistema  $\text{NaCl}:\text{Sn}^{++}$  con la concentración de la impureza y la intensidad de dosis de radiación. Para este fin se trabajó con las siguientes técnicas experimentales: espectroscopia de absorción óptica, espectroscopia de fotoluminiscencia, corrientes térmicamente estimuladas, resonancia paramagnética electrónica, irradiación con rayos X, y rayos  $\gamma$ . También fue necesario utilizar la técnica de envejecimiento forzado, colocando la muestra en un horno con temperatura constante por tiempos predeterminados.

Las medidas de absorción óptica y luminiscencia se realizaron a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer mod. 330 de doble haz y un espectrómetro de fluorescencia Perkin-Elmer modelo 650-10 S, respectivamente.



Las medidas de ITC fueron efectuadas en un criostato diseñado y construido en el IFUNAM a un vacío menor a  $1 \times 10^{-6}$  torr y en intervalo de temperatura de  $80^{\circ}$ - $300^{\circ}$ K.

La irradiación se realizó a temperatura ambiente, para el caso del sistema NaBr·Cl:Eu con un generador de rayos X estabilizado de corriente directa modelo Philips, con tubo emisor de tungsteno. La mayoría de las irradiaciones se llevaron a cabo a 30 Kv y 20 mA. Los rayos X fueron siempre filtrados con una placa de aluminio de 1 mm. de espesor, con el objeto de que la radiación X dura, fuera la que afectara de manera uniforme el volumen del sólido. En el caso específico del sistema NaCl: Sn se utilizó un equipo Gamma-beam mod. 651 de 50,000 Curies del Instituto de Investigaciones Nucleares de la U.N.A.M.

A continuación se hace un breve resumen descriptivo de estas técnicas experimentales

## 2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA.

En la técnica de absorción óptica se hace incidir un haz de luz monocromática sobre el material bajo estudio (la muestra), que contiene los defectos absorbentes, y de manera alternada se hace incidir el mismo haz sobre un cristal del mismo material pero que no contiene defectos absorbentes (la referencia). Lo que se busca es comparar la intensidad del haz transmitido por la muestra con la intensidad del haz transmitido por la referencia. Lo anterior permite medir experimentalmente en los instrumentos convencionales la llamada densidad óptica (O.D), cuya expresión se derivó en el capítulo anterior, (sección 1.3) :

$$\text{O.D.} = \log_{10} \frac{I_2}{I_1} = \alpha(\lambda) d \log_{10} e \quad [2.1]$$

La variación de O.D. como función de  $\lambda$  proporciona una gráfica que es el espectro de absorción de la muestra, tal como se ilustra en la figura 2.1 donde se ve un espectro de absorción óptica típico del  $\text{Eu}^{2+}$  en la red de un halogenuro alcalino que consta de dos bandas anchas, una de mayor energía la cual se llamará banda de alta energía. Estas dos bandas corresponden a las transiciones del estado base  $4f^7(^8S_{7/2})$  al  $4f^d(^7F)5d$  de la configuración del primer estado excitado del ion del  $\text{Eu}^{++}$ .

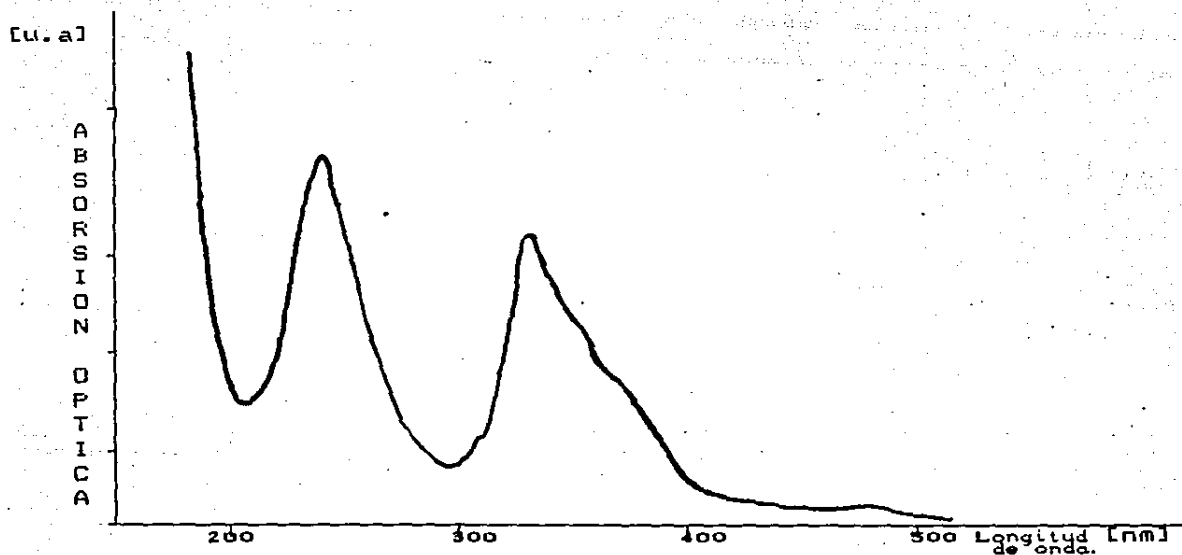


FIGURA 2.1

Por otra parte, el intervalo de barrido de esta aparato es de 185 nm. a 2600 nm. En el intervalo de longitudes de onda de 185 nm. a 350 nm. se requiere una lámpara de deuterio, y entre 350 nm. y 2600 nm. emplea una lámpara de tungsteno. La incertidumbre en la medición de longitudes de onda es de  $\pm 2$  nm.

La forma en la que funciona el equipo se describe a continuación. La luz proveniente de la lámpara se descompone en el monocromador por medio de una rejilla de difracción, se obtiene así un haz monocromático que se divide en dos mediante un separador de haz haciendo llegar, en forma alterna, uno a la muestra y otro a la referencia. Estos haces pasan al fotomultiplicador donde se amplifican. En este se produce una corriente en forma alternada cuyas señales se comparan en el discriminador. El logaritmo del cociente de las intensidades de estas señales se envía al graficador.

En la Figura 2.2 se muestra esquemáticamente el espectrofotómetro.

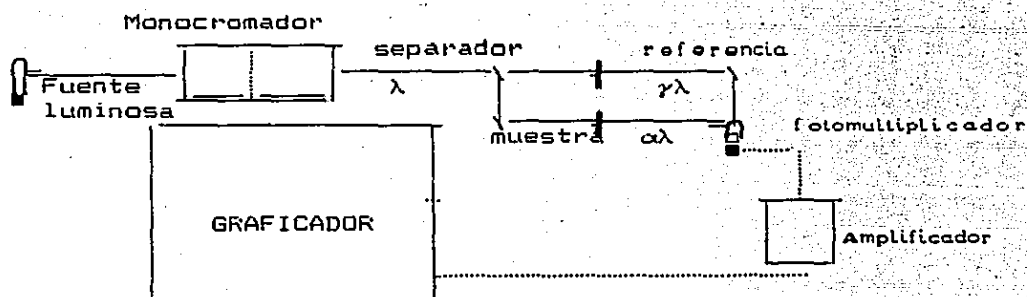


FIGURA 2.2

### 2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA.

En el espectrómetro de fotoluminiscencia, ver figura 2.3, se excitan niveles de energía de la muestra, que emite por decaimiento radiativo luz de longitud de onda mayor que la incidente, por lo que los equipos usados a este propósito trabajan fundamentalmente con el siguiente proceso. Con una lámpara se produce luz con alta intensidad, con un monocromador de excitación se selecciona un haz de luz monocromático de longitud de

onda  $\lambda_{ex}$ . Este haz excita a la muestra provocando la fotoluminiscencia. La luz así producida se dispersa en todas direcciones y se analiza mediante un monocromador de emisión, colocado a  $90^\circ$  del haz incidente, el cual selecciona una  $\lambda_{em}$ . El haz pasa luego al fotomultiplicador donde se mide su intensidad. De allí se envía una señal proporcional a dicha intensidad al graficador.

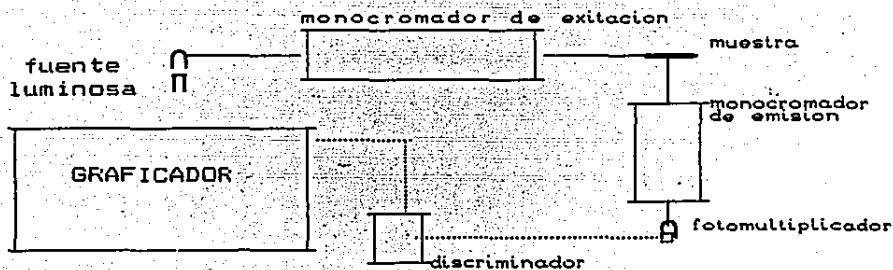


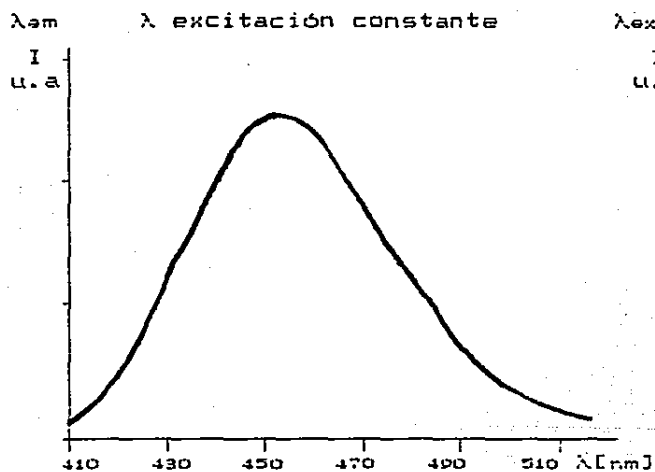
FIGURA 2.3

En la técnica de fotoluminiscencia se pueden obtener espectros de excitación, o bien espectros de emisión. Para los espectros de emisión, el monocromador de excitación se mantiene fijo en un valor  $\lambda_{ex}$ . El monocromador de emisión en cambio está variando, seleccionando diversos valores de  $\lambda_{em}$  y para cada uno se registra su intensidad en la graficadora. El valor  $\lambda_{ex}$  se selecciona de la información obtenida previamente de un espectro de absorción de la muestra, porque la absorción óptica se debe precisamente a la captura de fotones que luego decaerán por fluorescencia regresando el ion a su estado base.

El valor  $\lambda_{ex}$  puede también obtenerse de una determinación previa de intensidades de diversas  $\lambda_{em}$ . La gráfica de  $I_{\lambda_{ex}}(\lambda_{em})$ , con  $\lambda_{ex}$  fija, constituye el espectro de emisión. fig 2.4.A.

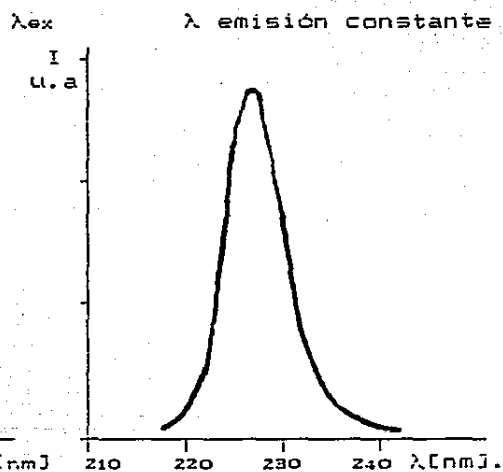
Para los espectros de excitación el monocromador de emisión está fijo en un valor,  $\lambda_{em}$ , mientras que el monocromador de excitación va seleccionando diversas  $\lambda_{ex}$  y para cada una se registra en la graficadora la intensidad de  $\lambda_{em}$ , seleccionado previamente con el mismo procedimiento que para la  $\lambda_{em}$  del caso anterior. Las gráficas que se obtienen son del tipo de la mostrada en la figura 2.4.B.

Otro método para conocer las  $\lambda_{em}$  y  $\lambda_{ex}$ , según sea el caso, es corriendo el espectro con el correspondiente monocromador totalmente abierto y variando el otro, es decir, con luz blanca.



ESPECTRO DE EMISION

FIGURA 2.4.A



ESPECTRO DE EXCITACION

FIGURA 2.4.B

Las figuras 2.4.A y 2.4.B muestran el espectro en el caso una sola banda, pero en general existen varias bandas de emisión y excitación dependiendo de la estructura de los niveles de energía del sistema bajo estudio, como en el caso del europio doblemente ionizado dentro de un cris-

tal de un halogenuro alcalino, donde por ejemplo el espectro de excitación cuenta con dos bandas.

La diferencia de energía entre los centros de gravedad de las dos bandas, el llamado  $10Dq$ , el cual normalmente se expresa en número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ], se calcula como la distancia entre centroides de las dos bandas del espectro de excitación corregido debido a que la intensidad de la lámpara no es la misma en todas las longitudes de onda. Cabe hacer notar que dicha información se puede obtener de la misma forma a partir de los espectros de absorción.

El procedimiento para encontrar dichos centros de gravedad de las curvas es el siguiente. Se elige en el espectro de excitación uno de los picos, se elimina la parte correspondiente al fondo, con lo cual se define cuáles serán las longitudes de onda entre las cuales está el pico.

Se mide entonces el área bajo la curva de este, y partiendo de una de las longitudes de onda extremas se va midiendo el área bajo la curva hasta que esta sea la mitad exactamente del área total del pico. En esta longitud de onda que se produce tenemos uno de estos centros. En forma análoga se calcula la  $\lambda$  correspondiente al otro pico, se calculan los números de onda correspondientes a dichas longitudes de onda y se restan. Existe un programa desarrollado en el IFUNAM para tal propósito.

### 2.3.8 TECNICAS AUXILIARES

Con el objeto de determinar la concentración dipolar se realizaron medidas de corrientes termoestimuladas (ITC) en el cristal  $\text{NaBr}\cdot\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ . Esta técnica consiste en la orientación de los dipolos de un cristal por medio de un fuerte campo eléctrico, su congelamiento bajando la tempera-

tura a  $77^{\circ}\text{K}$ , y el calentamiento lento del cristal, sin el campo eléctrico. En la figura 2.5.a se muestra esquemáticamente el equipo utilizado. Esto producirá una corriente de desplazamiento debido a la desorientación de los dipolos. La gráfica de esta corriente contra la temperatura nos da un pico, cuya área bajo la curva es proporcional a la concentración de dipolos.<sup>[58]</sup> Ver fig.2.5.

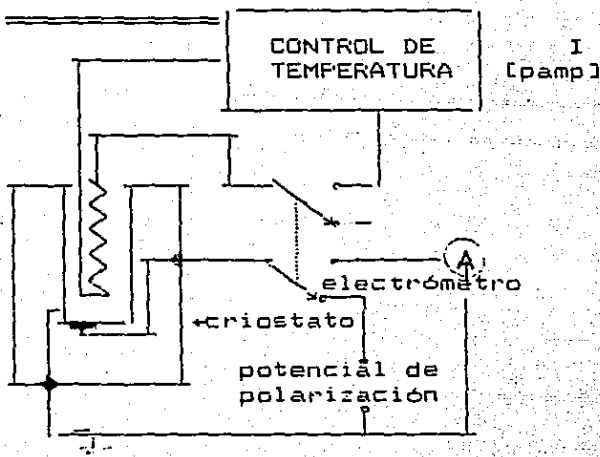


FIGURA 2.5.A

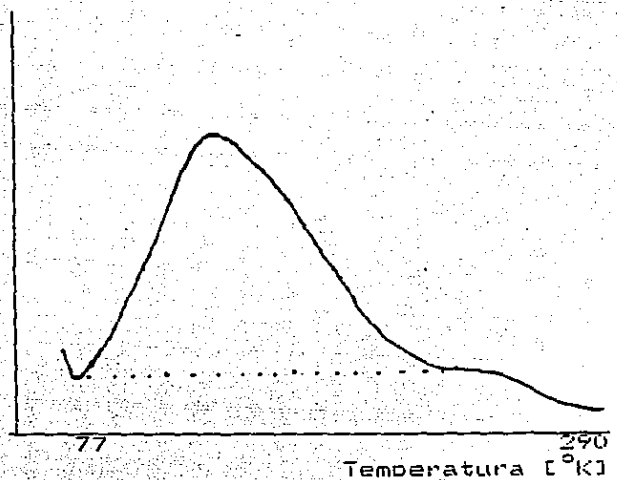


FIGURA 2.5.B

El proceso de templado de los cristales se realiza colocándolos en un horno a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos y enfriándolos rápidamente por contacto térmico en una placa de cobre o bronce a temperatura ambiente con el fin de que prácticamente no existan agregados de impurezas, ya que estas se disuelven a alta temperatura y no se forman a temperatura ambiente, al menos en tiempos cortos.

## 2.4 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Los cristales de NaBr impurificados con cloruro de europio fueron crecidos por R. Guerrero en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la U.N.A.M. Se uso la técnica de Czochralski<sup>[43]</sup> en una atmósfera de Argón seco, con el propósito de evitar la contaminación de agua, oxígeno y radicales OH presentes en el aire que afectan la solubilidad y la precipitación de impurezas. La impurificación se efectúa añadiendo al fundente diferentes concentraciones iniciales de  $\text{EuCl}_2$  (0.01-0.6 % en peso) usando las técnicas normales reportadas en la literatura.<sup>[44]</sup> De los cristales obtenidos por el procedimiento anterior se cortaron muestras cuyas caras eran planos de clivaje perpendiculares al eje de cristalización.

Las muestras fueron cortadas a un tamaño conveniente 7.0 X 5.0 X 0.5 mm, de manera que la radiación ionizante incidente fuera casi constante en toda la sección transversal. Se procedio a clivarlas de tal manera se tuvieran la mayor cantidad de muestras de una zona del cristal con el propósito de contar con suficientes muestras practicamente iguales para: (1) Los procesos de irradiación a diferentes condiciones de energía e intensidad del haz, (2) para diferentes tratamientos térmicos, y (3) para tener al menos una muestra de control.

Con el propósito de partir de datos confiables se templaron todas las muestras para casi todos los procesos estudiados. Esto se hizo siguiendo el método descrito en la sección anterior. Solo en casos especiales se tomaron datos de muestras "as-grown", obtenidas del cristal sin ningún tratamiento térmico.



Los cristales de  $\text{NaCl}:\text{Sn}$ , por otra parte fueron crecidos en la UAM mediante la siguiente técnica. Se coloca una mezcla preestablecida de cloruro de sodio y cloruro de estaño en un tubo de cuarzo, una vez hecho el vacío se sella y se eleva la temperatura sobre el punto de fusión del  $\text{NaCl}$ , luego se deja enfriar lentamente. Aunque este proceso deja cristales muy pequeños es necesario utilizarlo pues de otra manera se evaporaría el estaño.

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### 3.1 CARACTERIZACION

Para caracterizar las muestras de la combinación clorobromuro de sodio y conocer la cantidad de europio divalente que tenia como impureza, se utilizó el procedimiento no destructivo, reportado por J. Hernández y colaboradores,<sup>[4,4]</sup> donde se evalúan las constantes para obtener las cantidades de europio para todos los halogenuros alcalinos excepto el NaBr, base principal de nuestras muestras. Esta tecnica tiene las siguientes etapas:

(1) Se obtiene el espectro de absorción óptica de un cristal templado. Dicho temple se consigue cuando se mantiene la muestra a 500°C por lo menos por veinte minutos, se saca y se deja caer rapidamente sobre una placa de cobre a temperatura ambiente.

(2) Se determina el coeficiente de absorción óptica del máximo correspondiente a la banda de alta energía en la curva de absorción.

(3) Se mide el ancho de la banda a la mitad de la altura.

(4) Se calcula la intensidad de oscilador de la banda de alta energía y calculando el índice de refracción se substituye en la expresión

$$N_f = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{f (n^2 + 2)^2} H \text{ [eV]} \alpha \text{ [cm}^{-2}] \quad [3.1]$$

llamada fórmula de Smakula (ver eq.1.40), donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica del máximo de la banda de alta energía,  $n$  es el índice de refracción en la longitud de onda del máximo esta banda,  $H$  es el ancho de banda a la mitad de la altura y  $f$  es la intensidad de oscilador. A partir de esta relación es posible obtener la concentración de iones de  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{N/cm}^3$ .

La relación 3.1 está dada en número de centros dispersores por  $10^{17}$  y es conveniente tener el dato en forma relativa en peso, es decir, en  $\mu\text{g}$  de Eu por g de NaBr, o sea en partes por millón. Para esto se multiplica este número por el peso molecular del  $\text{EuBr}_2$  y se divide entre el número de Avogadro multiplicado por la densidad del NaBr.

Para poder llevar a cabo el cálculo anterior fue necesario hacer primero una evaluación del índice de refracción, en el máximo del pico de absorción correspondiente a la transición de mayor energía de los niveles del eurobio:  $\lambda = 243\text{nm}$ . Dicha evaluación se hizo partiendo de los datos discretos y las fórmulas de la relación entre el índice de refracción y la longitud de onda, para los halogenuros de potasio, del cloruro de sodio y el único dato para el NaBr que se encontraba reportado en la literatura que era el valor 1.645 en la longitud de onda de 642nm en el visible.<sup>(45)</sup> Se graficaron los datos obtenidos y por último, de estas curvas se hizo una extrapolación para el bromuro de sodio, base de la muestra en estudio. Los resultados se muestran en la figura 3.1

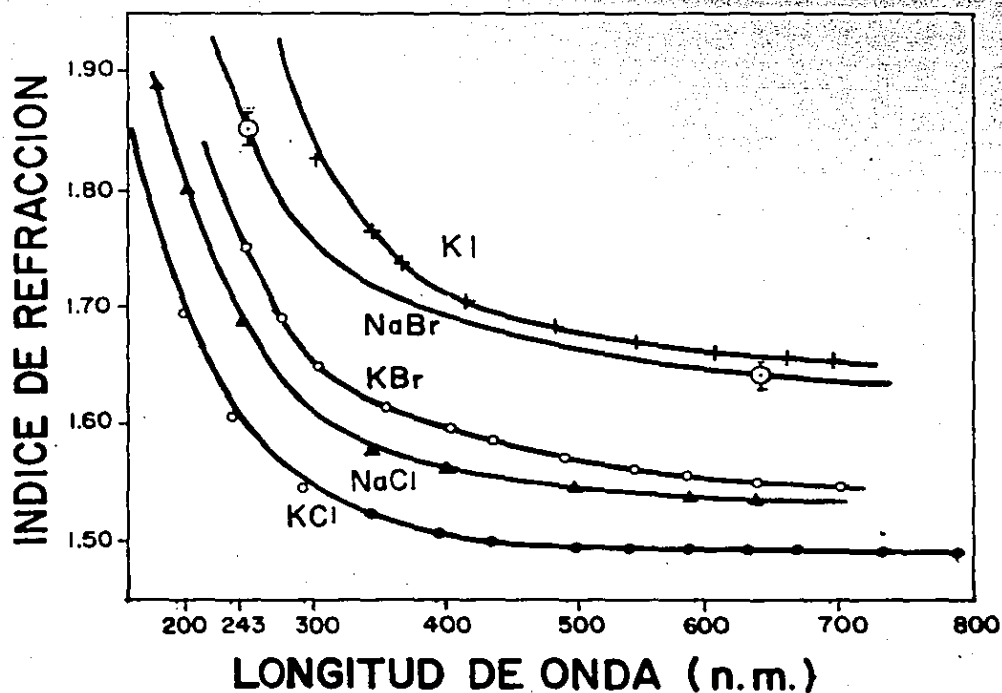


FIGURA 3.1

Este dato,  $n = 1.862$ , permitió evaluar las constantes de la fórmula de Smakula, 3.1, quedando como incógnitas la constante de oscilador,  $f$ , y las propiedades de la curva correspondiente al pico de alta energía (altura y semiancho en la altura media). Para evaluar la cantidad de centros de absorción se tomaron los espectros de absorción de las muestras. La gráfica mostrada en la fig. 3.2 corresponde al espectro de absorción de un cristal, que previamente había sido caracterizado, evaluando el número de impurezas por la técnica de corrientes térmicamente estimuladas, el resultado obtenido fue de 100.53 ppm. De la gráfica se puede evaluar una densidad óptica  $\alpha = 13.13 \text{ cm}^{-1}$  y el semiancho en energía de  $H = 0.782 \text{ eV}$ . Con estos datos se obtuvo una  $f$  de oscilador de 0.036, que coincide con el propuesto por el Dr. J.M.Hernández<sup>1</sup> basándose en trabajos anteriores.<sup>[46]</sup> Esta experiencia dió resultados similares con una concentración menor (46ppm).

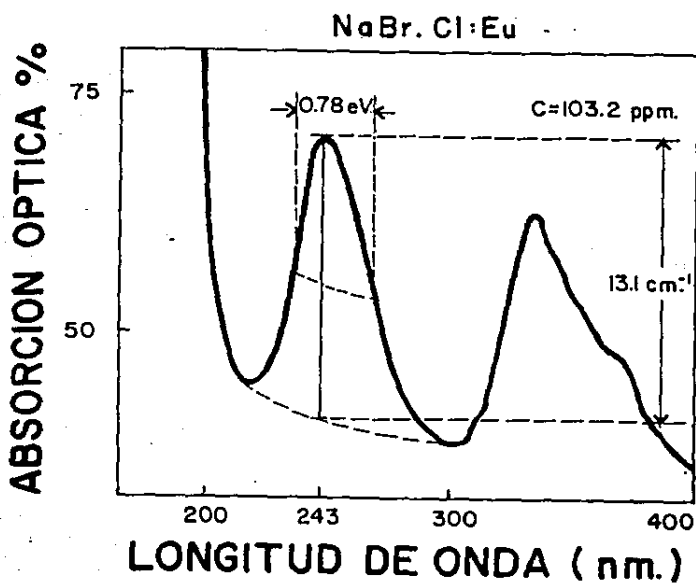


FIGURA 3.2

<sup>1</sup>J.M.Hernández

En resumen para evaluar la cantidad de Eu que contienen las muestras se toma el espectro de absorción de la muestra templada, se miden la altura, se calcula la densidad óptica y se sustituye en la siguiente relación:

$$N_{\text{ppm}} = 8.462 \alpha_{243} \quad [3.2]$$

Por lo tanto, en el caso del europio se tendrán los valores de la constante,  $A = N_{\text{ppm}}/\alpha$ , valores con los cuales se puede evaluar la concentración de la impureza en los bromuros alcalinos. En trabajos anteriores se obtuvieron las constantes correspondientes a varios halogenuros alcalinos con impurezas de europio.

Estas constantes se resumen en la siguiente tabla 3.1.

Anfitrión	Constante de Calibración	Índice de Refracción	Banda [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]	Referencia
NaCl	$12.2 \pm 0.9$	1.6670	41.15	Hernandez et Al. <sup>[47]</sup>
KCl	$13.5 \pm 1.1$	1.6004	41.15	Hernández et Al.
RbCl	$10.6 \pm 0.8$	1.6070	40.98	Hernandez et Al.
NaBr	$8.5 \pm 1.0$	1.862	41.15	Este trabajo
KBr	$9.6 \pm 0.8$	1.730	39.81	Hernández et Al.
RbBr	$8.8 \pm 0.7$	1.721	39.22	Hernandez et Al.
KI	$6.6 \pm 0.5$	1.918	37.20	Hernandez et Al.

TABLA 3.1

En el caso del cloruro de sodio dopado con estaño, el espectro de absorción presenta una estructura compleja en la cual resaltan seis picos que se traslapan con sus máximos en las longitudes de onda 224, 233, 242, 256 y 283 nm.<sup>[48, 52]</sup> Para conocer la cantidad de impureza contenida en la muestra se tomó la altura del segundo pico, 233nm, y el ancho de la banda C, formada por los tres primeros picos antes mencionados con una  $f$  de oscilador de 1 La fig.3.3 muestra un espectro típico de absorción de este material.

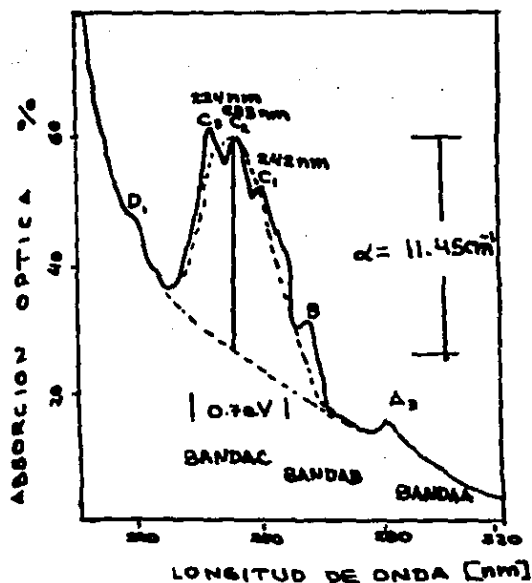


FIGURA 3.3

Para evaluar la cantidad de centros F, debidos a una dosis de radiación dada, se tomaron en cuenta las características del pico correspondiente en forma similar a los casos anteriores, es decir, midiendo la densidad óptica, con una  $f$  de oscilador de  $1.5 \times 10^{15}$  usando índice de refracción en el máximo (1.6833.)

### 3.2.a PRECIPITADOS EN UN CRISTAL MIXTO NaBr-Cl:Eu.

El estudio fundamental que se desarrolló con el sistema Na(Br,Cl):Eu<sup>++</sup> fue el análisis de la agregación de las impurezas bajo los procesos de irradiación y de envejecimiento a una temperatura dada.

Para producir los precipitados de impurezas de Eu en estos cristales, se introdujeron muestras previamente templadas de diferente concentración, (48-470ppm), en hornos tubulares de temperatura controlada construidos en el IFUNAM que estaban a diferentes temperaturas. Se tomaron los espectros de absorción y de fotoemisión a tiempos diferentes, teniendo el cuidado de enfriar las muestras sobre una placa de cobre a temperatura ambiente

al sacarlas del horno, para evitar que el proceso de enfriado lento introdujera variaciones en los resultados. Por arriba de una temperatura de  $170^{\circ}\text{C}$  se encontro que no se formaban los precipitados. A temperaturas bajas se tenia un proceso muy lento. La temperatura optima de formacion de los precipitados fue  $120^{\circ}\text{C}$ . Se obtuvieron los resultados de emision por fluorescencia, excitando a  $350\text{ nm}$ , mostrados en la fig[3.4]

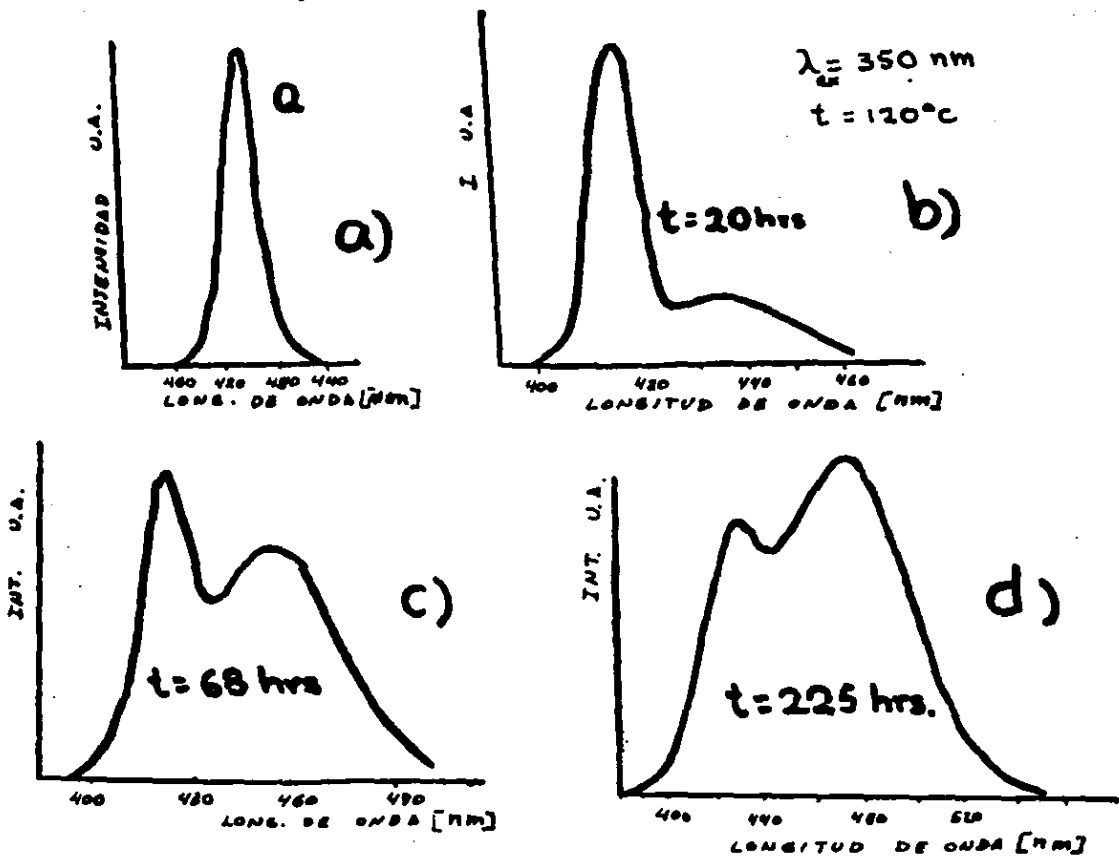


FIGURA [3.4]

En las figuras se puede observar el proceso de formacion de precipitados, desde el espectro de un cristal templado a), que muestra una curva gaussiana, hasta una curva compleja d) con ancho mayor, forma indefinida y cuyo centro de gravedad se desplaza hacia longitudes de onda mayores producto de las distribuciones asociadas a diferentes precipitados de impurezas.

Los átomos de la impureza divalente, tal como se planteó en la sección 1.6, interactúan con el campo eléctrico, cúbico-octahédrico, producido por la red, presentando un desdoblamiento de sus niveles de energía y dando por resultado dos bandas de absorción. Allí se analizó un dipolo libre formado por la impureza y una vacancia catiónica. Sin embargo en el caso más general las impurezas tienden a asociarse formando precipitados, tanto estables como metaestables. En este caso el campo no es igual al dipolo libre y se tiene una variación de estos niveles de energía. Por consiguiente al agregarse las impurezas se producen cambios en sus espectros de absorción, de emisión fluorescente y de excitación a través de los cuales podemos estudiar las propiedades de estos precipitados. Una de las formas de este estudio y que resultó ser la más productiva, fue la descomposición en curvas gaussianas del espectro de emisión. Con ellas se puede inferir el proceso de agregación por comparación con otros estudios y con la longitud de onda del máximo la energía asociada.

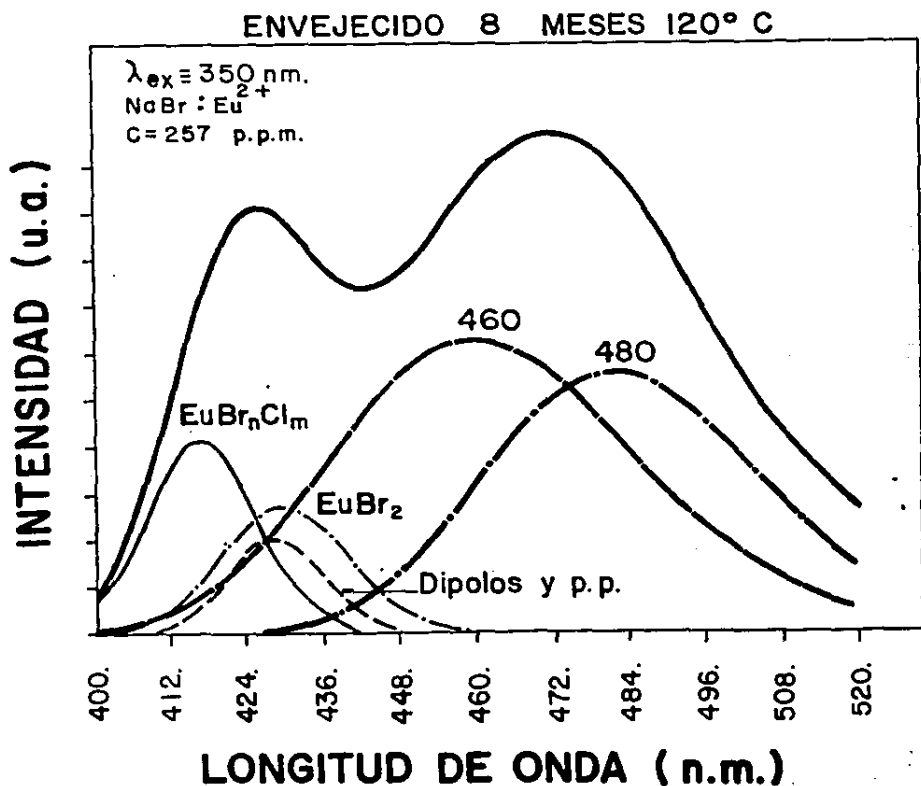


FIGURA 3.5



La figura 3.5 muestra el espectro de emisión obtenido excitando con luz de 350nm un cristal envejecido por 5760hrs a 120°C y su descomposición en cinco gaussianas. En la tabla 3.2 se muestran los resultados de intensidad relativa, longitud de onda central y semiancho.

INTENSIDAD	CENTRO(nm)	SEMIANCHO(nm)
0.449	416.3	10.3
0.051	427.0	8.3
0.428	428.2	10.6
0.641	460.0	26.3
0.574	480.9	23.8

TABLA 3.2

Las curvas propuestas en el análisis del espectro mostrado en la fig. 3.5 fueron el resultado del análisis de una gran cantidad de espectros de emisión, donde se realizó para cada uno de ellos por lo menos cinco ajustes, no seguidos. Dichos ajustes dieron por resultado la definición para cada gaussiana de la longitud de onda del máximo, el ancho de la gaussiana y su intensidad relativa.

En trabajos anteriores, <sup>19-501</sup> en los que fue estudiado el sistema NaBr:Eu<sup>2+</sup> se habían encontrado solo tres bandas cuyos centros fueron: 428.460 y 480nm. La banda de 428nm correspondía a emisiones producidas por el Eu de los dipolos libres, así como al ubicado en los precipitados de EuBr<sub>2</sub> y en pequeños cumulos. Las bandas con centros en 460 y 480nm correspondían a las fases metaestables precursoras del dihaluro de europio.

Sin embargo de los resultados obtenidos en este trabajo, en la formación de precipitados tanto por envejecimiento como por radiación, fue necesario el introducir dos nuevas gaussianas. Una debida al corrimiento de los

espectros de emisión hacia longitudes de onda menores, con mayor energía que la de dipolos libres, ubicada en 416 nm. (como se vera posteriormente) se puede identificar con precipitados de un halogenuro mixto de Eu, un compuesto de europio con cloros y bromos, aun sin poder determinar las proporciones de estos dos últimos, [EuBr-Cl].

Con el propósito de estudiar los espectros experimentales de emisión por medio de la descomposición en las cuatro gaussianas, las propuestas en trabajos anteriores y la gaussiana asociada a esta banda, 416nm. Se presentaba un ligero desajuste, que pudo ser interpretado como un ensanchamiento en la gaussiana centrada en 428nm, banda asignada antes a los dipolos y también a  $\text{EuBr}_2^{4D}$ , así como un corrimiento en su centro.

Razones que obligaron a plantear la necesidad de separar la curva inicial, en dos: La banda correspondiente a emisiones producidas por dipolos libres, Eu-vacancia, con máxima intensidad en 427nm y semiancho de 8.3nm y otra centrada en 428nm y semiancho de 10.6nm. Esta curva está asociada con la emisión del europio ubicado en precipitados de  $\text{EuBr}_2$ . La descomposición en estas cinco gaussianas reproducía entonces los espectros experimentales con una muy buena aproximación, 3%.

Los estudios del proceso de envejecimiento a temperatura constante y de disolución de los precipitados haran que posteriormente se vea más clara la asignación antes propuesta.

Para analizar los resultados obtenidos de esta manera se utilizó el programa desarrollado por originalmente por J. Rubio y J.M. Hernandez, en su última versión de A. Mendoza A. en el IFUNAM, que descompone la curva obtenida experimentalmente en sus componentes gaussianas.

El proceso anterior de análisis fue ejecutado para todos los experimentos de esta tesis.

Al medir el 10Dq de los espectros de excitación tomados con  $\lambda_{em}$  en los extremos de las correspondientes bandas de emisión, mostrado en la fig. 3.5 (412 y 520nm) y también en los puntos 417, 431, 457 y 490nm. se obtuvieron los resultados de la tabla 3.3, a partir de los espectros de excitación corregidos con respecto a la lampara usada, Fig.3.6.

TABLA 3.3

	longitud de onda	10Dq.	
	412nm	8881 $\text{cm}^{-1}$	
	417nm	10076 $\text{cm}^{-1}$	
	431nm	9866 $\text{cm}^{-1}$	
	457nm	8625 $\text{cm}^{-1}$	
	490nm	9662 $\text{cm}^{-1}$	
	520nm	9172 $\text{cm}^{-1}$	
EuCl <sub>2</sub>	410nm	9809 $\text{cm}^{-1}$	(55)
EuBr <sub>2</sub>	428nm	9346 $\text{cm}^{-1}$	(49)

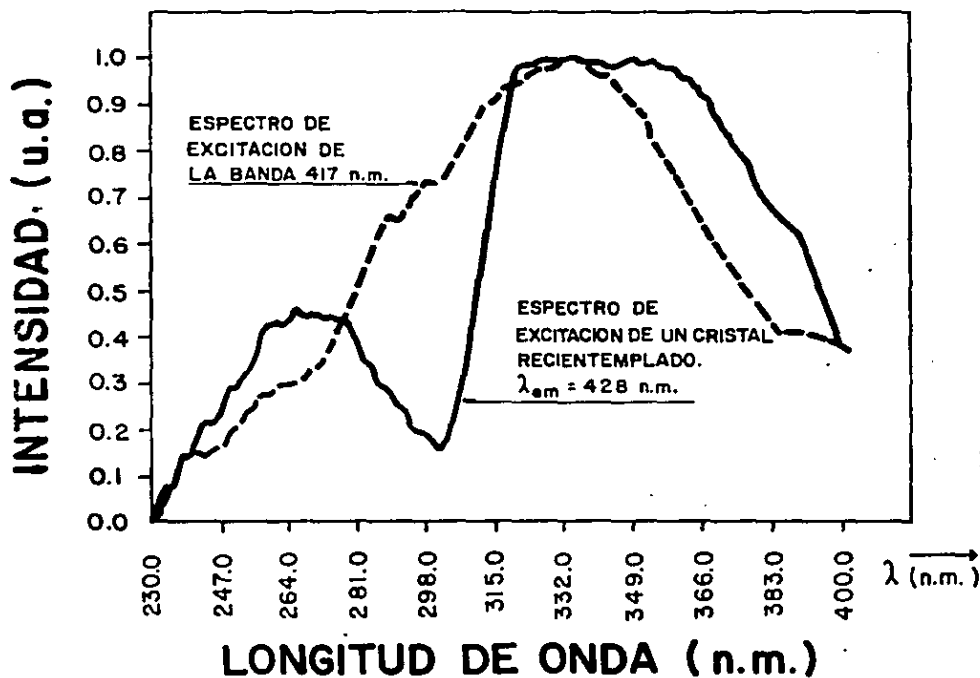


FIGURA 3.6

Finalmente de los espectros de emisión experimentales tomados en las muestras que se sometieron a un envejecimiento a 120°C, se grafica la altura relativa de los máximos correspondientes a cada gaussiana contra el tiempo, de esta manera se encontró el comportamiento de la agregación de las impurezas dentro del material por envejecimiento. Los resultados se muestran en la figura 3.7.

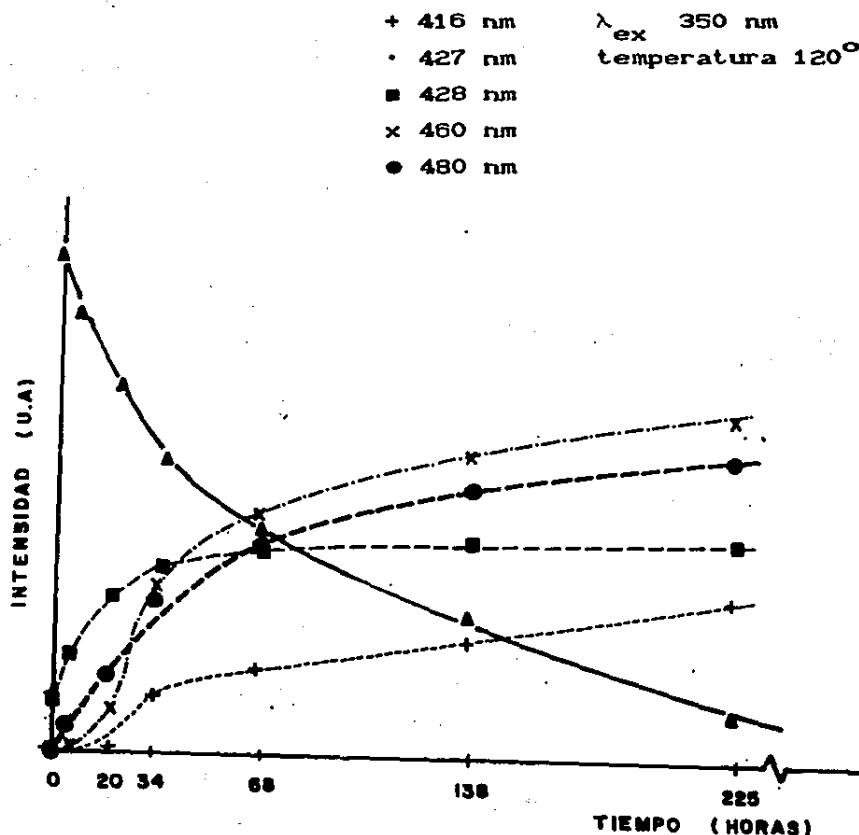


FIGURA 3.7

Se analizó la estabilidad térmica de los precipitados de una muestra envejecida a 120°C durante 5760 hrs para estudiar las temperaturas de disolución de los precipitados. Para ello se colocó la muestra en un horno en el cual se incrementó secuencialmente la temperatura en pasos de 7 °C, partiendo desde 80°C y dejando la muestra cuatro minutos en el horno. Se enfrió después sobre una placa de Cu y se estudió el comportamiento de los precipitados con la técnica de emisión por fluorescencia. Los resultados se muestran en la figura 3.8. La disolución de los precipitados de los halogenuros de europio, EuBr<sub>2</sub> y EuBr·Cl y las de las fases metaestables muestran temperaturas medias de disolución por pares.

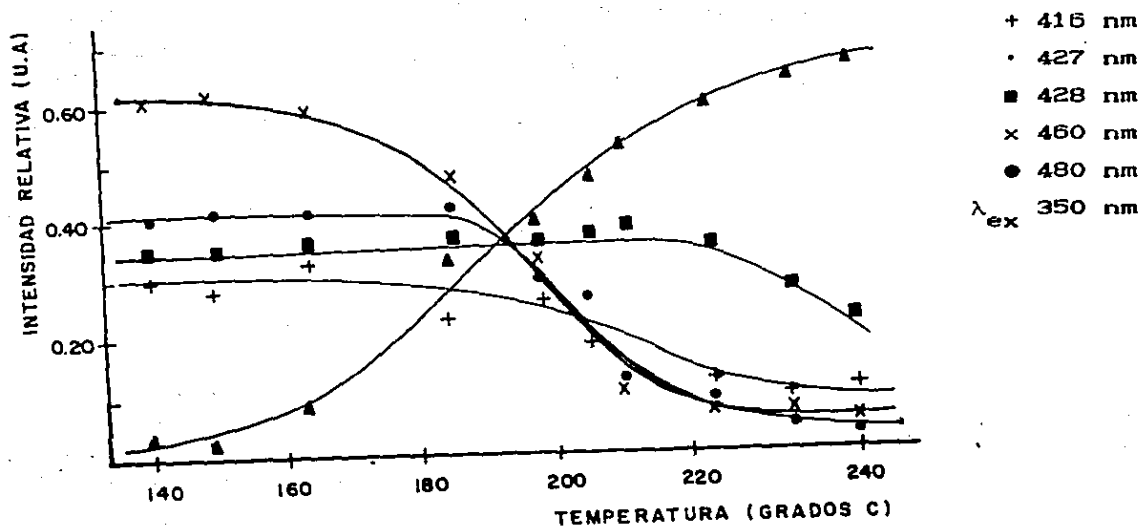


FIGURA 3.8

Los experimentos de formación de precipitados por envejecimiento o inducidos por radiación, cuyos resultados se muestran en las figuras 3.7 y 3.11 respectivamente, nos han llevado a identificar que la banda del espectro de emisión centrada en 416nm corresponde probablemente a un halogenuro mixto de Eu, dicha banda se localiza en un valor intermedio entre el correspondiente al  $\text{EuCl}_2$ , 410nm, detectado en un cristal de  $\text{NaCl:Eu}^{55}$  y el encontrado en cristales de  $\text{NaBr}$  para el  $\text{EuBr}_2$  que fue de 428nm. [4p.52].

En la tabla 3.3 donde se muestran los valores para el 10Dq para diferentes contribuciones de las bandas, los dos primeros, 8881 y 10076  $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos a las longitudes de onda 412 y 417nm, corresponden mayoritariamente a la banda de 416nm y su promedio  $9479\text{cm}^{-1} \pm 6\%$  se ubica con un 3% entre los valores de 10Dq que es de  $9809\text{cm}^{-1}$  para la banda ubicada en 410nm correspondiente al  $\text{EuCl}_2$  de un cristal de  $\text{NaCl:Eu}^{55}$  y del  $\text{EuBr}_2$ , cuya banda de emisión esta centrada en 428nm, y el 10Dq es  $9346\text{cm}^{-1}$ .

Para corroborar esta idea se realizaron experimentos de resonancia para magnética electrónica (EPR), donde los espectros muestran para cristales de  $\text{NaBr:Eu}$  la definición clara en los picos correspondientes a las componentes de los niveles de energía en un campo magnético. Estudios previos realizados por Aguilar et al. muestran que el espectro característico asociado con el  $\text{Eu}^{2+}$  en forma dipolar, consiste de varios grupos de transiciones hiperfinas. Tales grupos fueron observados en cristales de  $\text{NaBr:Eu}$  recién templado. Dicho espectro se muestra en la fig.3.9a.

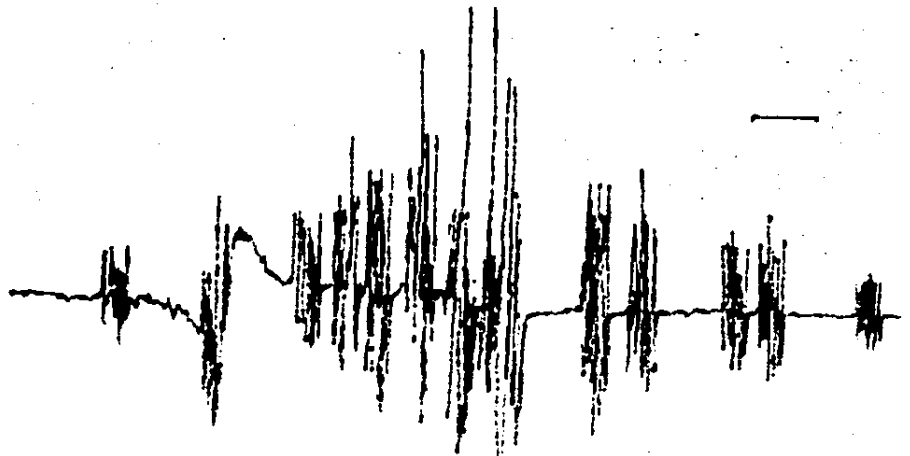
Por otro lado el espectro de EPR de  $\text{Eu}^{2+}$  en la forma de precipitados consiste una banda muy ancha, como espectro predominante además de los grupos antes mencionados, aunque con una intensidad considerablemente menor.

Estudios realizados por Rubio<sup>53</sup> et al en cristales mixtos dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  muestran un espectro muy peculiar, que consiste de los grupos antes mencionados, pero en los cuales la estructura hiperfina se ve substituida por una banda ancha. Esto es debido a que la contribución al campo cristalino dada la presencia de diferentes tipos de aniones es ligeramente diferente por lo cual el espectro se ensancha. Tales grupos también fueron observados en cristales de  $\text{NaBr}\cdot\text{Cl}:\text{Eu}$  recién templado. Dicho espectro se muestra en la fig.3.9b.

Ahora bien, el espectro de EPR de un cristal envejecido de  $\text{NaBr}\cdot\text{Cl}:\text{Eu}$  y en el cual esta presente la banda de 416nm, consiste de grupos de bandas anchas y cuyos parametros del hamiltoniano de espín que las describen son muy similares a los obtenidos por Rubio et al.<sup>54</sup> El espectro se muestra en la fig.3.9.c. donde se puede ver que el ensanchamiento de los niveles hacen que practicamente se observe la envolvente, además del ensanchamiento en los grupos debidos a las transiciones hiperfinas. Los valores obtenidos para los parametros dominantes se dan en la tabla 3.4. En base a estos resultados, se puede pensar que la banda de emisión en 416nm es debida probablemente a complejos de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  asociados al  $\text{Eu}^{2+}$ .

También se podría identificar esta banda como la agregación de  $\text{EuCl}_2$ , cuya banda ubicada en 410nm en sistemas  $\text{NaCl}:\text{Eu}$  con baja concentración se desplaza hacia mayores longitudes de onda a muy altas concentraciones de europio, sin embargo se piensa que seria muy difícil atraer tal cantidad de cloros teniendo una proporción muy alta de átomos de bromo a su alrededor, si bien se tiene evidencia de la permanencia de cloros en la vecindad del europio en un cristal recién templado, fig.9.b.

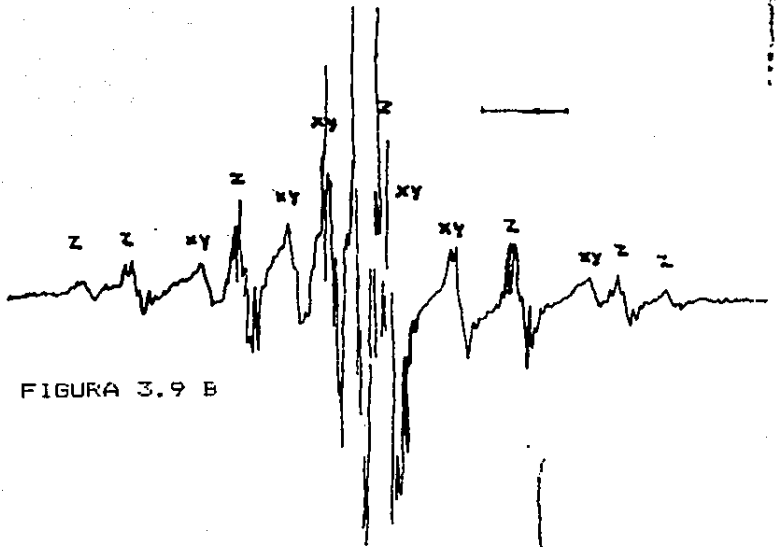
FIGURA 3.9A



PARAMETROS

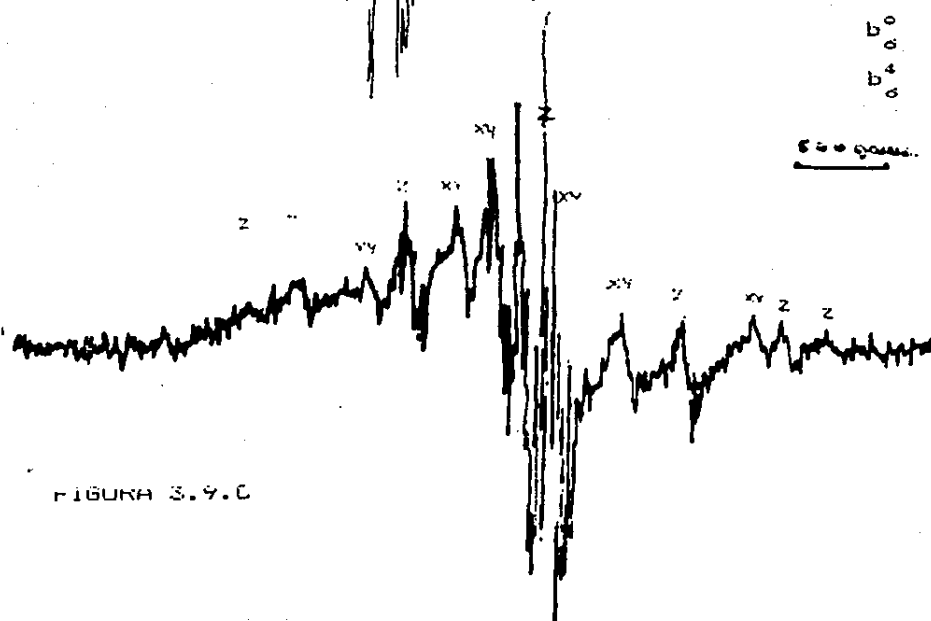
	$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	gauss
$A^{151}$	-31	29
$b_2^0$	385	413
$b_2^2$	17.7	19
$b_4^0$	-15.5	-16.7
$b_4^4$	73	78.5
$b_6^0$	0.39	0.42
$b_6^4$	10.7	11.5

FIGURA 3.9 B



50 gauss. TABLA 3.4

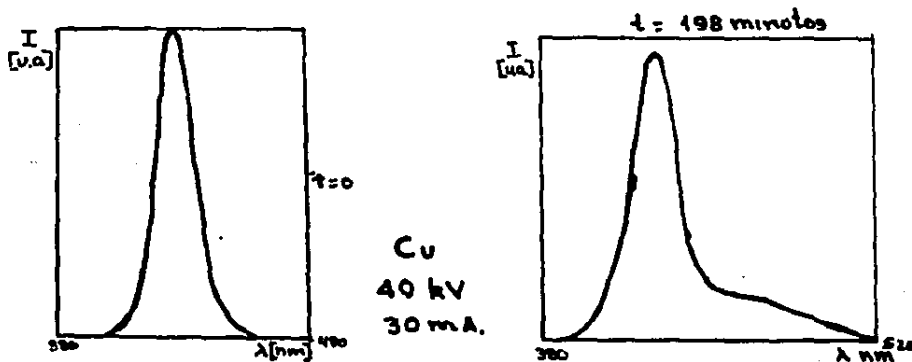
FIGURA 3.9.C





### 3.2.B PRECIPITADOS DE Eu INDUCIDOS POR RADIACION.

La introducción de energía a los átomos de un cristal por medio de la radiación produce, entre otros fenómenos, la difusión de ellos por el cristal. En el caso de las impurezas divalentes en una matriz de halogenuro alcalino, esta migración produce una agregación de estos átomos asociados con sus vacancias correspondientes, de forma análoga al caso en que este sistema sea introducido en un baño térmico, formandose estructuras estables y metaestables, distinguiendose entre las primeras los halogenuros de este metal divalente. Con el proposito de estudiar este fenómeno se irradiaron las muestras a diferentes tiempos, tomando los espectros de absorción óptica y de emisión fluorescente, en algunos casos también se tomaron los espectros de excitación. La toma de resultados tuvo que ser suficientemente rápida para que las muestras casi no cambien. Por esto es válido considerar la radiación como acumulativa en estos procesos, es decir, la dosis recibida es proporcional al tiempo de irradiación. Los resultados obtenidos para el comportamiento de la mezcla bromuro cloruro de sodio dopado con europio se muestra en las siguientes gráficas, FIGURAS 3.10



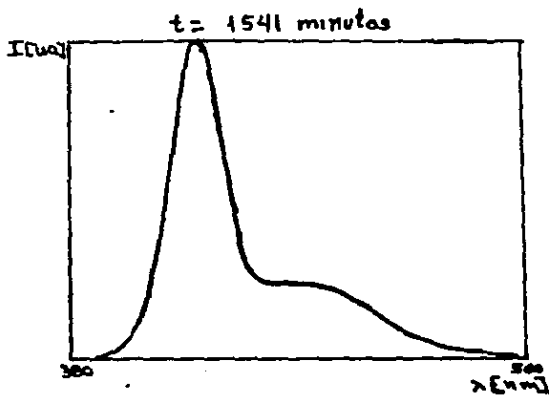


FIGURA 3.10C

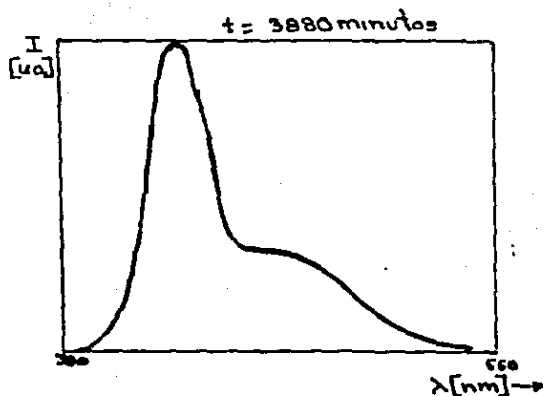


FIGURA 3.10D

En estas gráficas se puede observar el proceso de cambio de las curvas, desde la gaussiana sin irradiación hasta la curva correspondiente a 3880 mins de irradiación, para una muestra con una concentración 256 ppm. Para su irradiación las muestras se introdujeron en un criostato especial, para que esta se efectuara en vacío. También fue necesario cubrirlos con una delgada capa de aceite mineral de vacío, especial para bomba difusora, con fin de evitar la formación de una capa blanquecina, producto de la adsorción de radicales  $\text{OH}^-$  y de agua.

El proceso de evaluación de las cantidades fue hecho en modo similar al ya anotado en el caso de los tratamientos térmicos y graficando los máximos relativos se obtiene el comportamiento de la agregación de las impurezas de cuatro modos diferentes -  $\text{Eu Br}_n \text{Cl}_m$ ,  $\text{Eu Br}_2$  y los dos precipitados metaestables cuyos máximos se ubican en 460 y 480 nm.

Los resultados se muestran en la figura 3.11 y como se observa es muy similar a la obtenida con el tratamiento térmico a  $120^\circ\text{C}$ , y de acuerdo con la idea de que el proceso es equivalente a la simulación de un baño

térmico con radiación X produciendo la migración tanto de los iones de Cl como de iones de Br para generar el  $\text{EuBr}_n\text{Cl}_m$ . Cabe hacer notar que a tiempos relativamente grandes de radiación se forman preferentemente los haluros sobre las fases precipitadas, en contraste con el tratamiento térmico en el cual ocurre lo contrario.

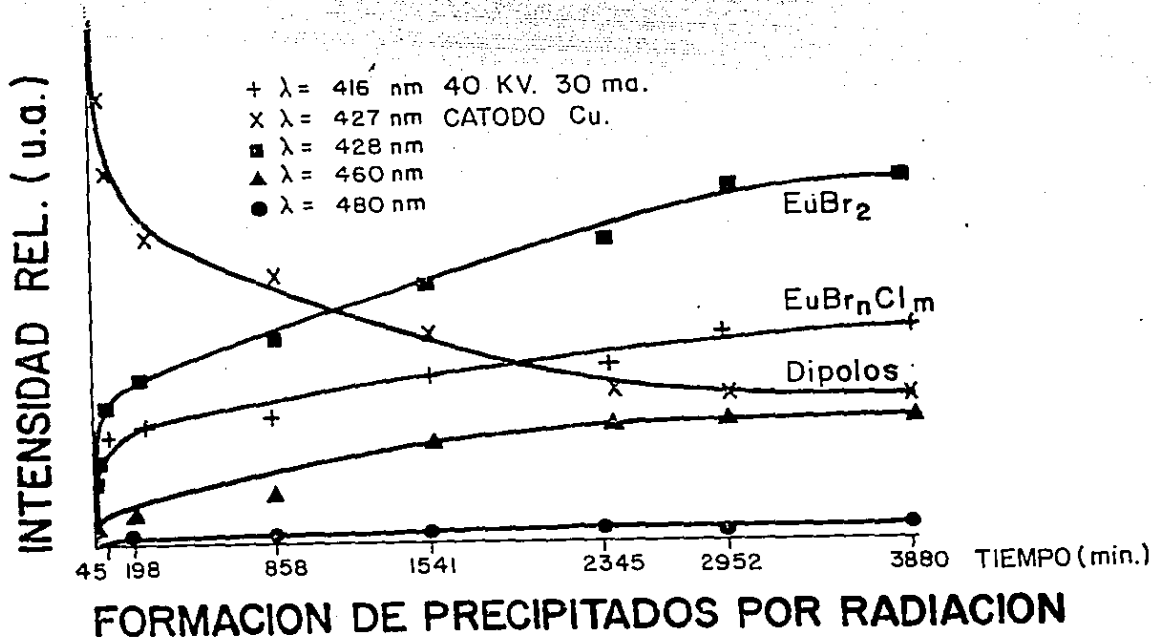


FIGURA 3.11

Para analizar la estabilidad de los precipitados de impurezas frente a la radiación se hizo un experimento partiendo de una muestra con un envejecimiento previo de 2640 hrs a  $120^\circ\text{C}$ , en este cristal la intensidad relativa debida a los dipolos era pequeña en contraste con las plaquetas precursoras de los halogenuros ( $\text{EuBr}_2$  y  $\text{EuBr}_n\text{Cl}_m$ ). Los resultados se presentan en la siguiente gráfica:

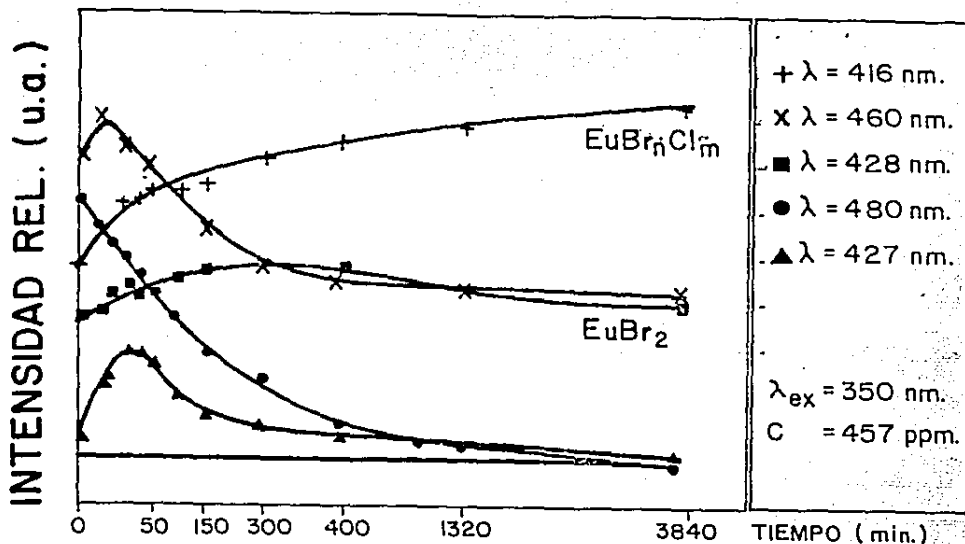


FIGURA 3.12

Como se puede apreciar la radiación tiende a destruir los precipitados metaestables de europio, y los productos de esta descomposición tienden a incorporarse no solo a los precipitados estables del dihaluro de Eu, sino también a los halogenuros mixtos, resultando ser bastante estables a los rayos X. Estos resultados son similares a los obtenidos en experimentos anteriores.<sup>(60)</sup> Cabe hacer notar que la banda de 416nm es mas intensa contrastando con el envejecimiento térmico y el propio experimento de irradiación partiendo de un cristal templado.

Se realizó el correspondiente estudio de disolución térmica de los precipitados resultantes de la muestra del proceso anterior, la diferencia de los valores con respecto a la fig 3.12 se deben a que se dejó envejecer un corto tiempo con el propósito de tener una intensidad relativa apreciable debida a las plaquetas que emiten en 480nm. La evolución de los precipitados como función del tiempo se muestra en la Fig 3.13, encontrándose un comportamiento similar al reportado en la figura 3.8

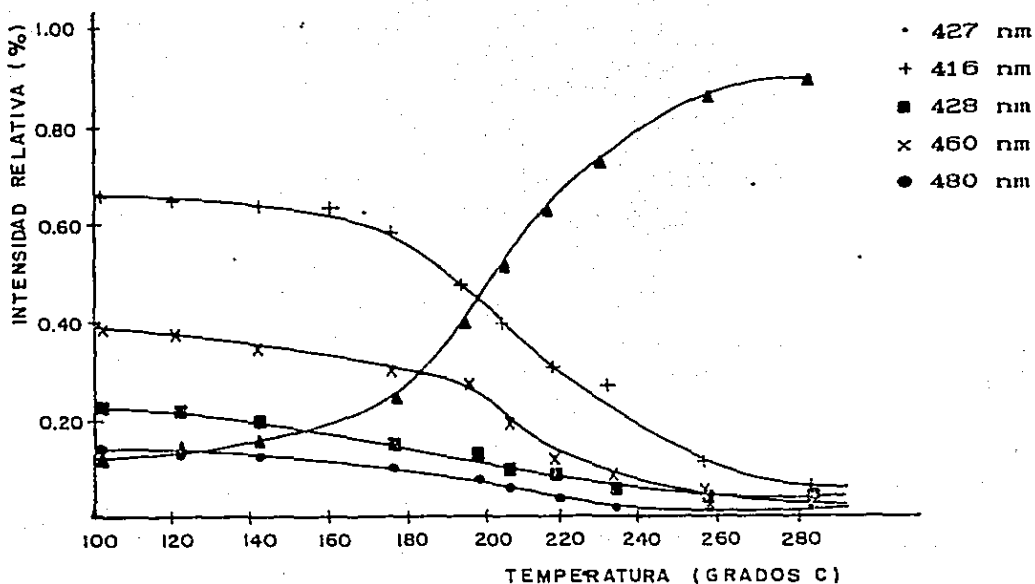


FIGURA 3.13

En las figuras 3.14 A y B, se muestra la normalización de las curvas de las figuras 3.8 y 3.13 correspondientes a la disolución térmica de precipitados de europio. Aquí se puede ver por el comportamiento por pares de las curvas correspondientes a los precipitados metaestables y de los halogenuros de europio.

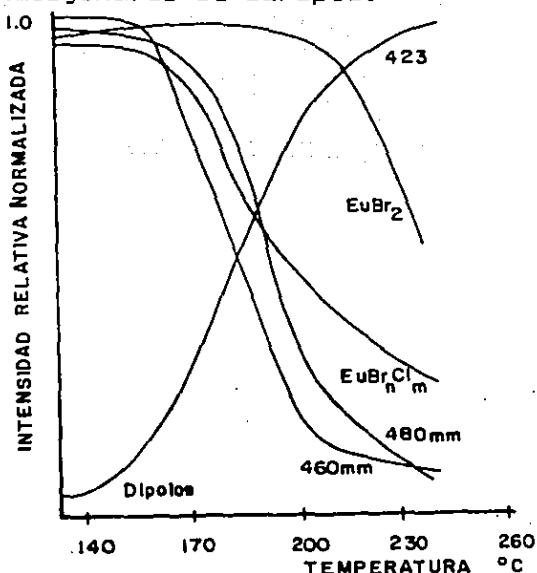


FIGURA 3.14.A

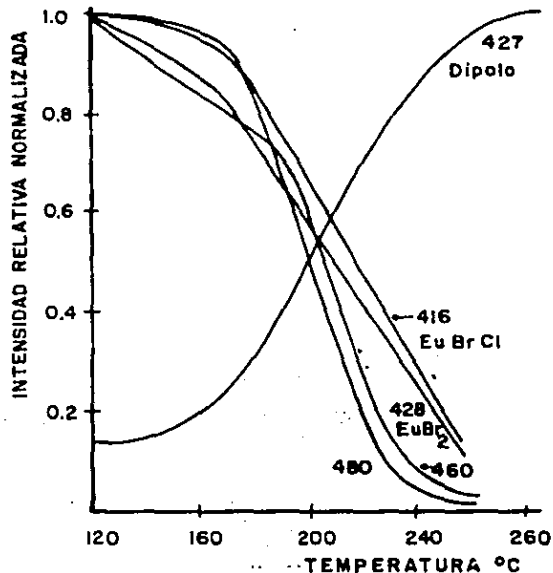


FIGURA 3.14.B

### 3.3 COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA NaCl:Sn ANTE LA RADIACION

En cuanto al estudio sobre la primera etapa de la coloración en muestras de NaCl:Sn<sup>++</sup> las muestras se caracterizaron según el proceso descrito en la sección 3.2. Se cortaron las muestras de tamaño conveniente, 0.8mm. de espesor en promedio y se procedió a irradiarlas durante tiempos predeterminados en el Gamma-Bean en un portamuestras especialmente contruido en el IENUNAM.

Se tomaron los espectros de absorción procurando hacerlos inmediatamente despues de irradiarlas y cuidando no exponerlas a la luz. De las curvas obtenidas que se muestran en la figura 3.14 puede obtenerse el número de centros F producidos por la radiación, a partir de la densidad óptica calculada de la altura de los picos en la forma descrita en la sección 2.6

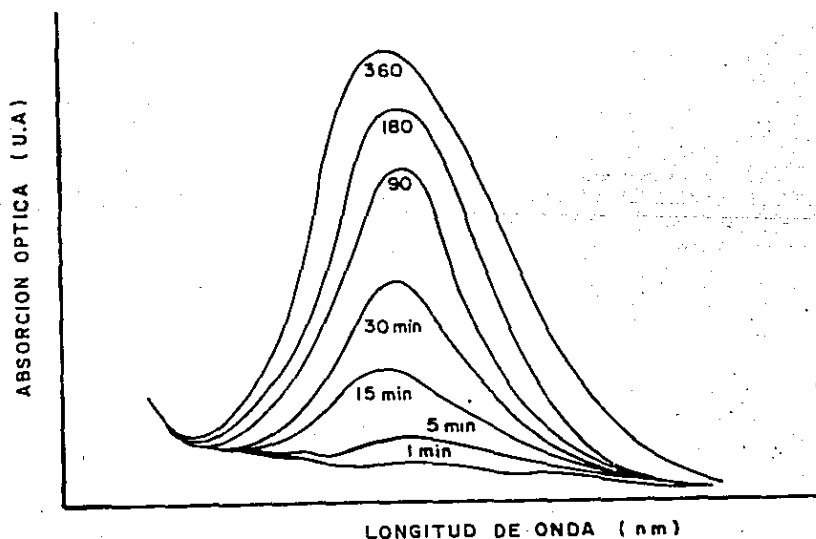


FIGURA 3.15

Graficando estos puntos con intensidad de radiación constante sobre muestras de diferente concentración se obtuvieron las curvas de coloración que se muestran en la figura 3.15.

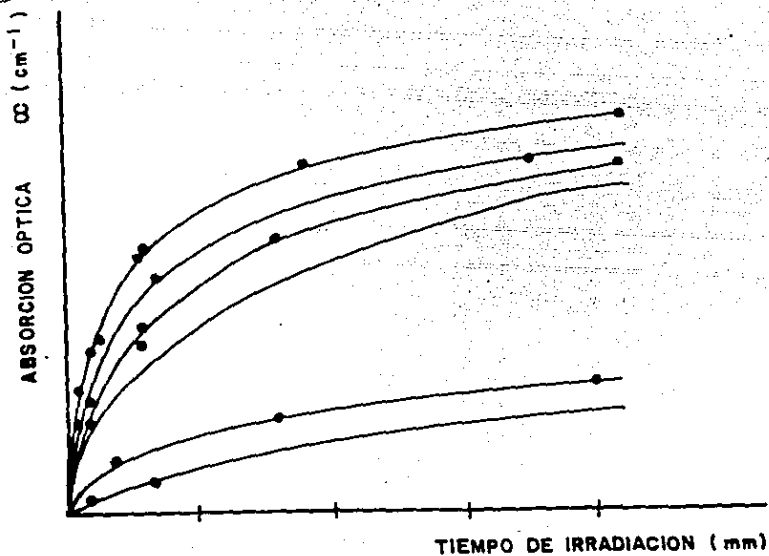


FIGURA 3.16

Después se varió la intensidad de la radiación alejando o acercando las muestras de la fuente y obteniendo así una serie de curvas que correspondían a distintas intensidades. De estas curvas se evalúa el valor de la primera etapa de la coloración, la ordenada al origen de la recta asintótica a la meseta (segunda etapa de coloración). Como se vio previamente en la sección 1.8, este valor es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración y a la raíz cuadrada de la intensidad del haz.

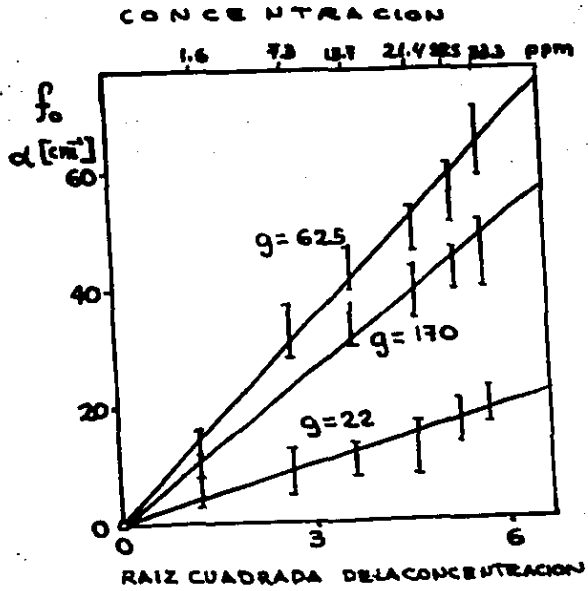


FIGURA 3.17

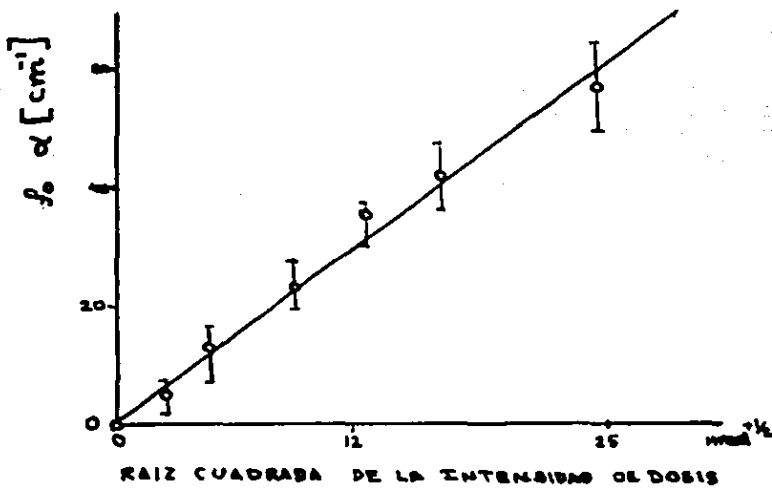


FIGURA 3.18



Puede concluirse a partir de los resultados que muestran las figuras 3.17 y 3.18 que la primera etapa de la coloración es proporcional a la raíz cuadrada de la dosis y a la raíz cuadrada de la concentración,<sup>[35]</sup> ampliando la validez de los modelos de los trabajos de Agulló-López, Jaqué, Ramos, Rubio, Murrieta, Commins y otros.<sup>[37-41]</sup>

### 3.4 ANALISIS DE RESULTADOS.

Los experimentos realizados en este trabajo para estudiar algunas propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos impurificados con metales divalentes fueron básicamente entre otros la caracterización de las muestras, el estudio de los agregados en una mezcla clorobromuro de sodio con europio y el estudio de la primera etapa de coloración en el sistema NaCl:Sn.

Para el primero fue necesario hacer una evaluación del índice de refracción del NaBr.

En el segundo problema tratado se hicieron espectros de ITC, absorción óptica, fluorescencia y de EPR. Se utilizaron las técnicas de templado, envejecimiento, irradiación y el calentamiento para disolver los precipitados. Todo esto con el propósito de estudiar el comportamiento de las impurezas.

Por último en el estudio del comportamiento de la primera etapa de coloración en cristales de NaCl:Sn se irradiaron las muestras con rayos  $\gamma$  y se tomaron los espectros de absorción óptica.

Los resultados básicos obtenidos fueron: Se encontró de una banda ubicada en 416nm aprox. con una energía que se ubicaba entre las correspondientes a los dihaluros de europio encontrados en los precipitados formados en cristales de NaCl:Eu y de NaBr:Eu, tanto por envejecimiento como

por irradiación. Se ha postulado como un compuesto intermedio entre estos dihaluros, es decir, un halogenuro mixto de la forma  $\text{EuBr}_m\text{Cl}_n$ . Otro resultado fue la definición del pico correspondiente al  $\text{EuBr}_2$  que esta muy cercano al correspondiente a los dipolos, por lo que requirió un gran esfuerzo su definición.

Es importante notar el comportamiento de las intensidades relativas de estas bandas (416 y 428nm) en la figura 3.7 en la cual por envejecimiento a largos periodos predominan las fases metaestables (460 y 480nm), sin embargo en la figura 3.11 los precipitados del dihaluro y el haluro mixto crecen con mayor rapidez que las fases metaestables y observando la estabilidad ante la radiación en muestras con precipitados de europio, las fases estables (417, 428) son producidas a partir de las otras.

El comportamiento paralelo de las fases se nota con mas claridad en los resultados mostrados en las figuras 3.14, con los datos normalizados del estudio de la estabilidad de dichos precipitados, si se toma la temperatura media, que en la figura 3.14.A es de  $216^\circ\text{C}$  para las bandas correspondientes al  $\text{EuBr}_2$  y al  $\text{EuBr}_n\text{Cl}_m$ , de  $210^\circ\text{C}$  para la banda de 460nm y de  $196^\circ\text{C}$  en la de 480nm.

Cabe hacer notar que a tiempos grandes el envejecimiento, fig.3.7, produce una cantidad relativamente mayor de plaquetas, 460-480 en cambio la radiación, figuras 3.11 y 3.12 tiende a formar precipitados estables de haluros,  $\text{EuBr}_2$  y al  $\text{EuBr}_n\text{Cl}_m$ , los cuales producen bandas mas estrechas y de mayor energía ( 416 y 428nm).

Los resultados obtenidos para el estudio de la primera fase del proceso de coloración por radiación dio resultados que confirman la validez de los modelos propuestos acerca de la creación de centros de color<sup>(37-41)</sup>, esto es, que dicha primera etapa se comportaba en forma lineal tanto con la raíz cuadrada de la concentración, como con la raíz cuadrada de la intensidad de dosis.

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

Para el estudio del comportamiento de los agregados de europio en un sistema  $\text{NaBr}\cdot\text{Cl}:\text{Eu}$  los resultados finales fueron:

1) Se encontró una banda centrada en  $416.3\text{nm}$  y un semiancho de  $10.3\text{nm}$  y fue interpretada como producida por agregados de un haluro mixto del tipo  $\text{EuBr}_n\text{Cl}_m$ , su energía se ubicaba intermedia entre las de los dihaluros que se presentaban en cristales de  $\text{NaCl}:\text{Eu}$  y de  $\text{NaBr}:\text{Eu}$ .

2) La banda propuesta para el dihaluro,  $\text{EuBr}_2$ , fue debida a varias consideraciones; se tenía evidencia de que el europio en esta fase estable, daba una banda en la cercanía de la banda debida a los dipolos, en esta banda se ubicaban también los pequeños precipitados, sin embargo templando a  $550^\circ\text{C}$  durante mas de una hora el espectro presentaba una gaussiana centrada en  $427.1 \pm 1.0\text{nm}$  y un semiancho de  $8.3\text{nm}$ , por otra parte para ajustar curvas con mucha precipitación de la impureza, se encontraba mucha dificultad en el ajuste, así como un efecto en la intensidad relativa de esta banda de disminución y después de aumento. Se pudo observar también un desajuste con relación al ancho. Estas razones nos llevaron a proponer una nueva curva, centrada en  $428.0 \pm 1.3\text{nm}$  con las que se lograron ajustes menores al 2% de diferencia entre los resultados experimentales y la suma de las gaussianas.

3) En la figura 3.7 en la cual por envejecimiento a largos periodos predominan las fases metaestables (bandas centradas en 460 y 480nm) sobre los precipitados de halogenuros de europio (bandas centradas en 416 y 428nm).

4) En la figura 3.11, donde se muestra la formación de precipitados de europio por radiación, los precipitados del dihaluro y el haluro mixto crecen con mayor rapidez que las fases metaestables y observando la estabilidad ante la radiación en muestras con precipitados de europio, las fases estables (416,428) son producidas a partir de las otras (460,480).

5) Otro resultado interesante es que pareciera que se puede mover el espectro de emisión, tanto hacia energías mayores irradiando este sistema por generación de precipitados de  $\text{EuBr}_2$  y al  $\text{EuBr}_n\text{Cl}_m$ , cuyas respuestas espectrales estan centradas en 428 y 410nm respectivamente o para obtener una respuesta fluorescente amplia con un centro de gravedad en una longitud de onda mayor que la del cristal recién templado por envejecimiento.

En el estudio de la primera fase del proceso de coloración por radiación en sistemas de  $\text{NaCl}:\text{Sn}$ , se obtuvo que dicha primera etapa se comportaba en forma lineal tanto con la raíz cuadrada de la concentración, como con la raíz cuadrada de la intensidad de dosis.

Como continuación de este trabajo se propone continuar trabajando en el campo de las propiedades ópticas con los proyectos de investigación:

Un modelo estocástico para el proceso de coloración por radiación,

Estudio de la formación de precipitados en halogenuros de Cesio con Eu y

Caracterización de complejos de coordinación de metales en proteínas por medio de espectroscopias ópticas.

BIBLIOGRAFIA:

- 1 P.F. Becher y R.W. Rice: J. Appl. Phys. 44, 2915 (1973)
- 2 J.R. Hopkins, J.J. Martin, J. Larkin: J. Appl. Phys. 45, 2804 (1974)
- 3 J.S. Nadeau: J. Appl. Phys. 34, 2248 (1963)
- 4 E. Sonder y W.A. Sibley: POINT DEFECTS IN SOLIDS, Eds. J.H. Cawford y J.H. Slifkin (PLENUM PRESS, 1972)
- 5 W.A. Sibley y W.A. Pooley: TREATISE ON MATERIAL SCIENCE AND TECNOLOGY, Vol. 5, pag 45; ( ACADEMIC PRESS, New York, 1974 )
- 6 J.H. Schulman y W.D. Compton: COLOR CENTERS IN SOLIDS.
- 7 E. Carrillo H. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias U.N.A.M. (1980)
- 8 J. Tauc: Proceedings of the International School of Physics, Varenna, Italia. Vol. 34 (Academic Press, New York 1966)
- 9 Jackson: Clasical Electrodynamics, 2nd Edition (John Wiley & Son N.Y. 1963)
- 10 J.M. Ziman: Principles of Theory of Solids Cambridge University Press 1965
- 11 R.B. Barnes y Czerny: Phys. Rev., 38, 338 (1931)
- 12 D. Madelung: Introduction to Solid State Theory (Springer-Verlag, Berl 1978)
- 13 B. DiBartolo: Optical Interactions in Solids (John Wiley & Son N.Y. 1972)
- 14 J. Hernández A: Tesis de Maestria Facultad de Ciencias U.N.A.M.
- 15 M. Alonso y H. Valk: Quantum Mechanics, Principles and Applications ( Adisson - Wesley, Reading, 1978)
- 16 J. Freidel: Optical Properties in Solids Ed by F. Abeles Capi (Noth Holland P. Amsterdam 1972)
- 17 L.I. Schiff: Quantum Mechanics (McGraw Hill, New York, 1975)

- 17 . Harbeke: Optical Properties in Solids Ed by F.Abeles Cap  
(Noth Holland P.Amsterdam 1972)
- 18 Blokhintsev:Principles of Quantum Mechanics(Allyn & Bacon Boston1964
- 19 A.Smakula: Z.Physik 59, 603 (1930)
- 20 R.Hernández Gómez:Apuntes de curso 1985
- 21 Kittel:Introduction to Solid State Physics2ndE(John Wiley&SonN.Y.1970
- 22 H.MurrietaS,J.HernándezA y J.Rubio O:Kinam,Vol15(75-121)(1983)
- 23 G Aguilar,E.Muñoz,H.Murrieta S,R.W.Reynolds y L.A.Boatner: J.Chem.  
Phys.60,2915(1973)
- 24 G Aguilar,H.Murrieta S,J.Rubio O y E.Muñoz:J.Chem.Phys.61,2915(1973)
- 25 Y.R.Shen: Phys.Rev.A, 133, 551(1964)
- 26 A.Yanase y T.Kasuya: Prog.Theoret.Phys. (Kioto,Suppl.46,338(1970)
- 27 P.Kisliuk,H.H.Tippins,C.A.Moore y S.A.Pollack:Phys.Rev.171,336(1968)
- 28 M.V.Eremin:Opt. Spektrosk.26,578(1969) (Opt. Spety.26,317(1969) )
- 29 H.A.Weaklean: Phys.Rev..B 6,2743(1972)
- 30 J.Hernández A: Tesis Doctoral.Facultad de Ciencias U.N.A.M.
- 31 K.Suzuki:J.Phys.Soc.Jpn,10,794(1955)
- 32 K.Susuki:J.Phys.Soc.Jpn,13,179(1958)
- 33 J.HernándezA,H.MurrietaS y J.Rubio O:Sol.St.Comm.39,1061(1981)
- 34 M.C.Flores J: Tesis de Maestria Facultad de Ciencias U.N.A.M.
- 35 A.Clark,R.Pérez,R.Aceves,J.HernándezA y J.Rubio O: Crys. Latt. Def.  
and Amorph.Mat.(1987) Vol.14, pp 91-104
- 36 A.CorderoBorboa,O.Cano-Corona,A.Clavel yE.Orozco:JPhysC:19,7113(1986)
- 37 E.Realo y S.Zazubovich :Phys.Stat.Sol. (b)57,64(1973)
- 38 F.Aguilar,F.Jaque y F.Agulló-López:J.Phys. (Paris)41,6-34(1980)

- 39 Comins y Carranagher: J. Phys (Paris) C6, 166-169 (1980)  
 Comins y Carranagher: Phys. Rev. B, 24, 283 (1981)
- 40 S. Ramos B, J. Hernández A, H. Murrieta S y J. Rubio O: Phys. Rev. B 31, 8164 (1985)
- 41 J. Rubio O, J. Hernández A, H. Murrieta S y S. Ramos: Phys. Rev. B, 24, 5820 (1981)
- 42 J. García M, J. Hernández, E. Carrillo y J. Rubio O: Phys. Rev. B, 21, 5012 (1980)
- 43 F. Cussó, J. García Solé, H. Murrieta S, J. Rubio O y F. J. López: Cryst. Latt. Def and Amorph. Mat. Vol 32, p 99 (1983)
- 44 F. Agulló-López: Phys. Stat. Sol. 22, 483 (1967)
- 45 C. Bucci y R. Fieschi: Phys. Rev. Lett 12, 16 (1964)
- 46 J. Czochalski: Z. Physik Chem. 92, 219 (1918)
- 47 Cooley y Yost: Inor. Synth. 2, 71 (1946)
- 48 J. Hernández A, W. K. Cory y J. Rubio O: Jap. J. Appl. Phys. 18, 3 (1979) 533-538
- 49 Handbook of Chemistry and Physics ; 60 Edition C. R. C. Press (1979)
- 50 J. Rubio O, M. Aguilar G, F. J. López, M. Galán, M. García Solé y H. Murrieta S: J Phys C: 15, 6113 (1982)
- 51 I. Marculescu, C. Ghița y L. Mihaș: Phys. Stat. Sol. (a) 61, 467 (1980)
- 52 A. Ramsagny, D. Mugnay, M. Bacci, G. Villany y M. P. Fontana: Advances in Physics Vol 32, p. 823, (1983)
- 53 F. J. López, J. Hernández A, H. Murrieta S y J. Rubio O: Jour. of Luminisc. VI. 26 Nos. 1-2 (1981)
- 54 J. Rubio O y H. Murrieta S.: Rev. Mex. Fis. 30, No. 1 (1983) 1-39
- 55 F. J. López, H. Murrieta S, J. Hernández A y J. Rubio O: Phys. Rev. B, 22, 6428 (1980)
- 56 M. Aguilar, J. García-Solé, H. Murrieta S y J. Rubio O: Cryst. Latt. Def and Amorph. Mat. (1983)
- 57 M. Aguilar, J. Rubio O, F. J. López, J. García-Solé y H. Murrieta S: Sol. St. Comm. Vol 44, 141 (1982)
- 58 J. Rubio O, H. Murrieta S, E. Muñoz P y J. Boldu O: J. Chem. Phys. 62, 1197 (1974)