

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION Y DEL ESTADO DE AGREGACION
Y PRECIPITACION DE EUROPIO DIVALENTE EN LA COLORACION DE
KCl A TEMPERATURA AMBIENTE

TESIS

que para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

presenta: Ma. Cristina S. Flores Jiménez

México, D. F., Septiembre, 1982

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

INTRODUCCION	Pág.
CAPITULO I Física de los Centros de Color	
I.1.- Introduccion	1
I.2.- Defectos en Sólidos Cristalinos	2
I.3.- Defectos Puntuales ó Atómicos	2
I.4.- Coloración de los Halogenuros Alcalinos	4
I.5.- Intensidad de las Bandas de Absorción Optica	5
I.6.- Posición de las Bandas de Absorción y Leyes Empíricas de Ivey	9
CAPITULO II	
Introducción	23
2.1.- Curvas de Coloración F	26
2.2.- Modelo de Crawford y Nelson	27
2.3.- Modelo de Itoh e Ikeya	32
2.4.- Experimentos de Marat-Mendes y Comins	36
2.5.- Modelo de Comins y Carragher, y Aguilar, Jaque y Agulló-López	42
Conclusiones	50

CAPITULO III

Pág.

Introducción

3.1.- Proceso Experimental 55

3.2.- Preirradiación 57

3.3.- Irradiación

Espectros de Absorción y Emisión 61

Dependencia de la Coloración con la
Concentración de Eu^{2+} 62

Estudios de Agregación-Precipitación 65

Efecto del Estado de Agregación-Precipita-
ción de la Impureza de Eu^{2+} en la coloración F 68

3.4.- Discusión 72

Conclusiones

Apéndices

Bibliografía

INTRODUCCION

En el departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México se investigan desde hace algunos años las propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes. En particular, el ión Eu^{2+} ha sido investigado detalladamente con anterioridad en diferentes cristales de los haluros alcalinos.

El presente trabajo surgió como una necesidad de dilucidar como se afecta la producción de centros de color como función de la concentración y del estado de agregación-precipitación del ión Europio divalente en el Cloruro de Potasio a temperatura ambiente, tomando como marco de referencia las investigaciones previamente realizadas en este tema⁽²⁵⁾ (42) en el grupo de propiedades ópticas. En el primer capítulo presentamos sucintamente las ideas más sobresalientes relacionadas con la física de los centros de color; producción, detección y bases físicas ó explicaciones acerca de dichos defectos. En el segundo capítulo introducimos la materia que nos ocupa presentando como se detecta la producción de centros F, su dependencia con las impurezas divalentes, efectos de la irradiación, de la temperatura de irradiación, y por último los experimentos y modelos más sobresalientes en el tema de coloración F. El capítulo tercero consiste en la explicación del proceso experimental realizado en este trabajo, tratamiento preirradiativo, irradiación, así como los espectros de absorción y emisión, dependencia de la coloración con la concentración de

Eu²⁺, y por último el efecto del estado de agregación-precipitación de la impureza de Eu²⁺ en la coloración F de KCl.

CAPITULO I

I.- FISICA DE LOS CENTROS DE COLOR

I.1 Introducción

I.2 Defectos en Sólidos Cristalinos

I.3 Defectos Puntuales o Atómicos

I.4 Coloración de los Halogenuros Alcalinos

I.5 Intensidad de las Bandas de Absorción Óptica

I.6 Posición de las Bandas de Absorción y Leyes Empíricas de Ivey

Introducción

El propósito de este capítulo es presentar lo más claramente posible sin sacrificio de la brevedad una introducción a las ideas más importantes relacionadas con la física de los Centros de Color. Desde 1946 en que Seitz discutió las propiedades de los halogenuros alcalinos, a la fecha existe un gran acervo de información al respecto. Y por la misma razón mencionaremos únicamente aquella que se encuentra estrechamente relacionada con el trabajo que aquí se presenta.

Es bien conocido que la radiación de alta energía crea defectos puntuales en todos los materiales sólidos. En los aislantes los defectos producidos de esta manera son llamados generalmente centros de color debido a que poseen un número de estados electrónicos entre los cuáles son posibles transiciones ópticas en la región visible del espectro electromagnético. Se puede obtener una gran cantidad de información acerca del proceso de daño provocado por radiación en los halogenuros alcalinos usando diferentes técnicas ópticas y de resonancia magnética. Conviene entonces dar una revisión a lo que es un defecto puntual, a las ideas básicas de coloración de los halogenuros alcalinos, a la intensidad de las bandas de Absorción Óptica de los Centros de color, su posición, el modelo teórico más utilizado para interpretarlos, las leyes empíricas de Ivey y sus implicaciones así como las limitaciones surgidas por las propiedades del centro F al tratar de observarlo.

I.- FISICA DE LOS CENTROS DE COLOR

I.1.- Defectos en los Sólidos Cristalinos

La materia en su conjunto es un agregado de un gran número de átomos; en la mayoría de los sólidos los átomos o moléculas no existen como entidades aisladas y sus propiedades son modificadas por los átomos vecinos. El ordenamiento regular de los átomos o grupos de átomos es una de las características más importantes de los sólidos; la estructura de los sólidos presenta una periodicidad constituyendo lo que se llama una red cristalina. Un defecto en un sólido se define como una desviación de la red perfecta.

Los sólidos se clasifican a su vez por el tipo predominante de enlace entre sus átomos. Los cristales iónicos consisten en un arreglo regular de iones positivos y negativos, resultantes de la transferencia de un electrón (o más) de una clase de átomo a otro. Tienen simetría esférica, de modo que sus enlaces no tienen direcciones preferenciales y se ordenan en el cristal como si fueran esferas apiladas en forma compacta. Así, nuestro interés se centrará en los defectos Estáticos. Dentro de esta clasificación los puntuales o atómicos dada la geometría considerada serán los más interesantes.

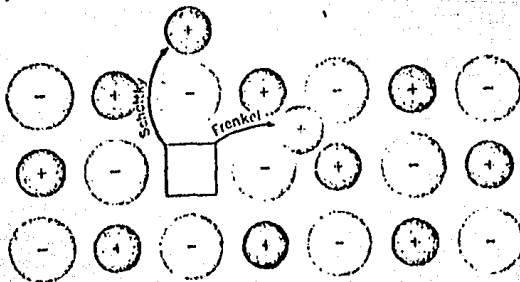
I.2.- Defectos Puntuales o Atómicos

Las imperfecciones estructurales más simples en sólidos son aquellas que incluyen únicamente zonas puntuales de la red. Entre ellas se encuentran las vacantes, que consisten en la falta de

un átomo o de un ión. El defecto complementario de la vacante es el ión intersticial que básicamente se considera como un átomo o ión extra, insertado en un lugar donde normalmente no lo está. Cabe hacer notar que los átomos de impureza también pueden ocupar lugares intersticiales. En todos los cristales, las vacancias y átomos intersticiales (no impurezas) existen en equilibrio térmico. Hay defectos intrínsecos de la red, producidos cuando un átomo es cambiado de su lugar normal a algún otro lugar en el cristal. Por ejemplo si uno de los átomos del cristal, se desplaza a la superficie, el defecto se llama de tipo Schottky.

Por otro lado cuando hay un átomo o ión intersticial con una vacante asociada entonces se tiene un par Frenkel. Estos tipos de defectos se representan esquemáticamente en la Fig. 1.

En los sólidos de tipo iónico, como los halogenuros alcalinos (NaCl, KCl, RbCl, NaBr), los defectos de la red se producen generalmente de manera que se mantenga la neutralidad de carga y la estequiometría.



Defectos Schottky y Frenkel en un cristal iónico.- Las flechas indican el desplazamiento de los iones. En un defecto Schottky el ion viaja hasta la superficie del cristal; en un defecto Frenkel se mueve hacia una posición intersticial.

La distribución de carga de los aniones y los cationes constituyentes de la estructura, decae rápidamente más allá de una cierta distancia. Debido a la naturaleza de las fuerzas repulsivas (alcance corto) y a su rápido incremento conforme los iones se aproximan, es posible tratarlos como esferas elásticas con radio iónico definido. Otras consecuencias de la estructura iónica de los halogenuros alcalinos son: a) existe una atracción electrostática entre las vacancias aniónicas y catiónicas, lo que provoca una tendencia a formar pares neutros en concentraciones relacionadas a la energía de enlace; b) los halogenuros alcalinos son aislantes con una brecha de energía del orden de 10 eV. El espectro óptico correspondiente a la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción está situado en la región del ultravioleta, presentando en algunos casos una estructura característica. Uno o más de dichos picos pueden ser debidos a la absorción por excitones (electrones en estado excitado y un hueco combinado) y corresponde a la transición a un estado excitado de un ion halogenuro con la excitación viajando a través del cristal.

1.3.- Coloración de los Halogenuros Alcalinos

Cuando los cristales de halogenuros alcalinos son expuestos a radiación de rayos X o bien bombardeados por electrones o partículas pesadas, aparecen nuevas bandas de absorción (ver apéndice A₁). Algunas de estas bandas son debidas a huecos o electrones que son atrapados en las vacancias del cristal y normalmente

se les conoce como bandas asociadas a los centros de color. Es posible generar los centros de color por diferentes procesos. Uno es el anteriormente mencionado, es decir mediante irradiación y el otro es por coloración aditiva. Esta técnica consiste en calentar el cristal a una temperatura casi igual a la de fusión del cristal en presencia de un vapor alcalino si se desean formar vacancias iónicas negativas o cationes intersticiales. Cuando este proceso tiene lugar en presencia de un halógeno aparecerán centros de color por exceso de huecos. Se pueden diferenciar las bandas de absorción debidas a la presencia de electrones atrapados o de huecos. Si la banda de absorción es debida a centros de color con exceso de electrones se mantiene en el visible o en el cercano ultravioleta, mientras que cuando es por exceso de huecos se corre a longitudes de onda menores, coincidiendo frecuentemente con la banda de excitones y la interbanda espectral. Las posibles trampas de electrones en los cristales de los halogenuros alcalinos coloreados pueden ser: iones intersticiales, vacancias, agregados de iones intersticiales o de vacancias o de ambos, impurezas y posibles dislocaciones. Los centros formados (centros son trampas más el electrón atrapado) pueden ser eléctricamente neutros o cargados (Ver apéndice 2).

I.4.- Intensidad de las Bandas de Absorción Óptica

Cuando luz con energía fotónica E y flujo $I_0(E)$ incide en una muestra cristalina, el flujo transmitido I está relacionado con I_0 por medio de la ecuación⁽³⁾:

$$\frac{I}{I_0} = [1-R]^2 \exp(-\alpha d) \quad (1.1)$$

donde d es el ancho de la muestra y α es el coeficiente de absorción. El coeficiente de reflexión de la superficie para incidencia normal es $R(E)$ y está dado por:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1.2)$$

donde n es el índice de refracción del cristal. Este índice cambia ligeramente por la incorporación de los centros de color. Por otro lado, en un halogenuro alcalino el coeficiente de absorción α , se ve alterado por los centros de color debido a que en los cristales no irradiados es casi cero en el cercano ultravioleta, en el visible y en regiones próximas a las anteriores.

En medidas ópticas es común usar la densidad óptica que está definida como⁽⁴⁾:

$$OD = \log_{10} \left(\frac{I_{tr}}{I_{tm}} \right) \quad (1.3)$$

donde I_{tr} es la intensidad transmitida del haz que pasa por la rejilla de referencia e I_{tm} es la intensidad transmitida del haz que pasa a través de la muestra absorbente.* Si la referencia es un cristal que no absorbe en la región en que absorben las impurezas de la muestra y si la intensidad incidente de cada uno de los haces es la misma e igual a I_0 , la magnitud (1.3) nos proporciona directamente una medida del coeficiente de absorción $\alpha(>)$ por medio de la relación:

* Ver apéndice 2 y Fig. A.2.1.

$$OD = \log_{10} \frac{I_0 (1-R)^2}{I_0 (1-R)^2 e^{-\alpha d}} = \alpha \cdot d \log_{10} e$$

es decir

$$\alpha (\lambda) = \frac{2.303 \times 0.D}{d} \quad (1.4)$$

expresión obtenida de

$$I_t = I_0 (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (1.5)$$

ya que con superficies poco reflectoras, $R^2 \exp(-2\alpha d) \ll 1$, así (1.5) nos queda como la intensidad transmitida a través de una lámina plana de espesor d , si el coeficiente de reflexión R , en las superficies, es pequeño. Los cambios de densidad óptica pueden así relacionarse directamente a los cambios en α .

La intensidad de una banda de absorción óptica es el área bajo la curva del coeficiente de absorción contra la energía fotónica, es decir:

$$I \sim \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \alpha(E) dE \quad (1.6)$$

Sin embargo, el ancho de una banda particular podrá cambiar considerablemente con la temperatura aunque no así su área bajo la curva, a menos que el número de centros causantes de tal alteración cambie a su vez o se modifique la intensidad del oscilador asociado a la transición. De hecho, el área bajo la banda de absorción es directamente proporcional al número de defectos en la muestra y puede usarse como una medida de la concentración de ellos. (3)

La densidad de centros absorbentes (N) y la habilidad de estos centros para absorber fotones es decir su intensidad de

oscilador (f) determinan el valor de $\alpha(E)$. En el caso de absorción de fotones de energía E por medio de una transición dipolar eléctrica entre dos niveles de energía de la impureza, se cumple que⁽⁴⁾:

$$Nf = \frac{9mc}{2\pi^2 e^2 n} \frac{n}{(n^2+2)^2} \int \alpha(E) dE \quad (1.7)$$

donde n es el índice de refracción del cristal. El usar el índice de refracción del cristal puro se justifica, ya que las impurezas tienen sus estados localizados en una banda prohibida del cristal, por lo que el cristal es transparente para la radiación electromagnética absorbida en una transición entre los estados de la impureza. Si la forma de la banda es una Lorenciana, la integral en (1.7) puede calcularse como $\frac{\pi}{2} \alpha_{\max} W$, donde α_{\max} es el máximo en absorción y W es el ancho de la banda a la mitad del máximo. Entonces

$$Nf = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{\max} W \quad (1.8)$$

ya que $\frac{9mc}{2\pi^2 e^2 n} = 8.21 \times 10^{16} / \text{cm}^3$

A esta expresión se le conoce como la relación de Smakula⁽⁶⁾. Si la forma de la banda es una Gaussiana la integral está dada entonces por:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \alpha_{\max} W \text{ de donde:} \quad (1.9)$$

$$Nf = 0.87 \times 10^{21} \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{\max} \cdot W$$

Para transiciones dipolares eléctricas permitidas f es casi la unidad. Para halogenuros alcalinos $n \sim 1.5$ y $w \sim 0.5$ eV para centros F, así que:

$$N_F \sim 10^{16} \alpha_{\max} \quad (1.10)$$

Los aspectos de absorción óptica son, entonces, gráficas de OD vs λ y de ellos es posible encontrar para cada valor de λ (o de energía) el valor del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ usando (1.4) así como una medida de la concentración de defectos de cada tipo por medio de la ecuación (1.8) si la f del oscilador de la transición es conocido. De aquí que una de las aplicaciones más importantes de la técnica de absorción óptica sea el permitir una cuantificación directa de los efectos creados por la irradiación en el cristal.

1.5.- Posición de las Bandas de Absorción Óptica de los Centros de Color y Leyes Empíricas de Ivey

De acuerdo a DeBoer⁽¹⁾ el centro F consiste en un electrón atrapado en el campo de una vacancia iónica negativa. La sencillez de su estructura iónica y electrónica así como su alta simetría lo hacen un modelo ejemplar de imperfección puntual cristalina con un electrón enlazado. Sin embargo, a su vez esta simplicidad implica limitaciones como son el comportamiento isotrópico en sus propiedades ópticas con la consiguiente falta de observación de efectos direccionales.

En un capítulo posterior veremos como trascender esta

limitación. El modelo de la partícula en una caja de potencial como representativa del centro F, explica cualitativamente el gran ancho de la banda y la dependencia con la temperatura del ancho y la posición del pico de dicha banda correspondiente al centro F. El ancho de la banda surge de la vibración de los iones vecinos que rigen las variaciones de la red. La amplitud de esta vibración es una función de la temperatura. El ancho por tanto también lo será. El cambio de la posición del pico puede ser debido a la expansión térmica de la red la cual incrementa el valor del parámetro de la red en equilibrio. Con objeto de analizar con mayor detalle, este modelo dada su importancia, a continuación de tallamos el modelo de la partícula en una caja de potencial unidimensional, la cual representaría al centro F (un electrón atrapado en una vacante de halógeno).

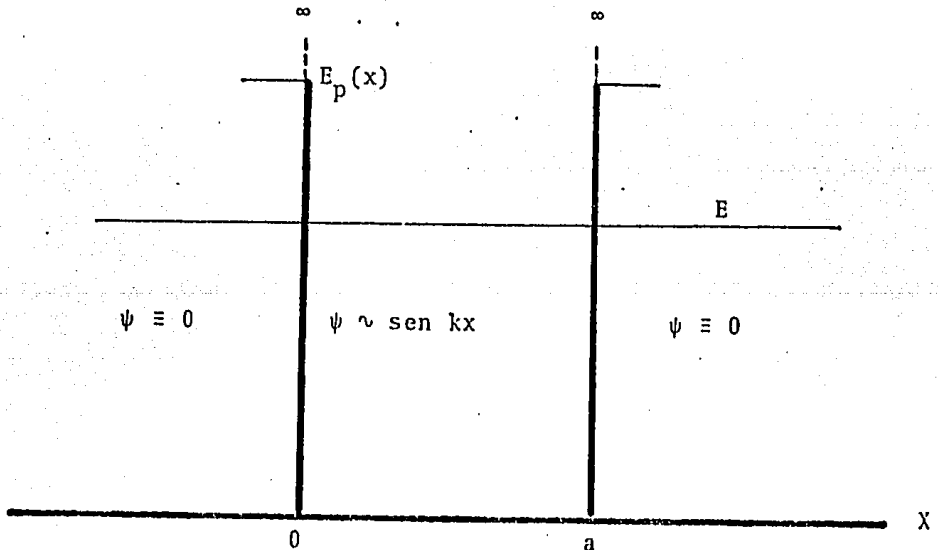


Fig. 1.1.- Caja de potencial unidimensional de ancho a

Tenemos $E_p(x)=0$ para $0 < x < a$ ya que la partícula se mueve libremente en esa región. Pero la energía potencial aumenta rápidamente hasta infinito en $x=0$ y $x=a$. Significando que fuerzas muy intensas están actuando sobre la partícula en estos dos puntos obligándola a invertir su movimiento. Así, cualquiera que sea el valor de la energía, la partícula no puede estar a la izquierda de $x=0$ ó a la derecha de $x=a$. En consecuencia, en estas dos regiones ($x < 0$ y $x > a$), la función de onda es idénticamente igual a cero. En la región $0 < x < a$ el problema es, esencialmente, el de una partícula libre. La ecuación de Schrödinger queda expresada entonces de la siguiente manera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (1.11)$$

donde m es la masa de la partícula.

La ec. (1.11) puede reescribirse en la forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (1.12)$$

Para una partícula libre $E = \frac{p^2}{2m}$ y como $P = \hbar k$, donde \hbar es la constante de Planck y $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ el número de onda, tenemos entonces que $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad (1.13)$$

como la partícula está entre $x = 0$ y $x = a$, la función de onda está dada por

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (1.14)$$

la cual indica el movimiento en ambas direcciones. Por otra parte las condiciones de contorno requieren que $\psi(x)=0$ en $x=0$ y $x=a$, entonces $\psi(x=0)=A+B=0$ ó $B=-A$ de modo que $\psi(x)=A(e^{ikx}-e^{-ikx})=2iA \sin kx=C \sin kx$ donde $C=2iA$. Y para $x=a$ $\psi(x=a)=C \sin ka=0$. Como C no puede ser cero porque no tendríamos función de onda concluimos que $\sin ka=0$ o sea que $ka=n\pi$, donde n es número entero.

Despejando k tenemos,

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{ó} \quad p = \hbar k = \frac{n\pi\hbar}{a} \quad (1.15)$$

la cual da los posibles valores del momentum $p=\hbar k$ de la partícula. La energía de la partícula correspondiente a los valores de k dados por la ecuación anterior está dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (1.16)$$

ó si $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ es la energía para $n=1$, entonces $E= E_1, 4E_1, 9E_1, \dots$ concluyendo que la partícula no puede tener una energía arbitraria sino sólo los valores dados por la ecuación (1.16) es decir la energía de la partícula está cuantizada. Estos valores para la energía se muestran en la figura No. 1

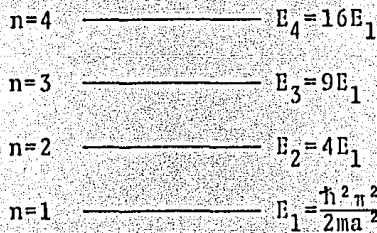


Fig. 1.- Niveles de energía para una caja de potencial unidimensional.

Observemos que además de la cuantización de la energía, el momento de la misma también está cuantizado con los valores posibles dados por la ecuación (1.15).

Las funciones de onda correspondientes a los valores de k dados por la ecuación (1.15) son

$$\psi_n(x) = C \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (1.17)$$

y con la condición de normalización:

$$\int_0^a |\psi_n|^2 dx = 1 \quad \delta$$

$$C^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2 \frac{n x}{a} dx = 1$$

se obtiene que:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad (1.18)$$

Si ahora extendemos el razonamiento anterior para una caja de potencial tridimensional, lo cual representaría el centro F (un electrón atrapado en una vacante de halógeno), las tres componentes p_x , p_y y p_z del momento de la partícula deben satisfacer relaciones similares a la (1.15). Así:

$$p_x = \frac{\pi \hbar n_1}{a} \quad p_y = \frac{\pi \hbar n_2}{b} \quad p_z = \frac{\pi \hbar n_3}{c}$$

donde n_1 , n_2 y n_3 son números enteros. Por tanto

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \\
 &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \quad (1.19)
 \end{aligned}$$

La expresión (1.19) nos da los niveles de energía de una partícula en una caja tridimensional. Comparando la (1.16) con la (1.19) la función de onda se puede expresar como

$$\psi = C \operatorname{sen} \frac{n_1 \pi x}{a} \operatorname{sen} \frac{n_2 \pi y}{b} \operatorname{sen} \frac{n_3 \pi z}{c}$$

ya que la caja de potencial es cúbica $a=b=c$ y las energías posibles están dadas por

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} k^2$$

donde $k^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ y las correspondientes funciones de onda son

$$\psi = C \operatorname{sen} \frac{\pi n_1 x}{a} \operatorname{sen} \frac{\pi n_2 y}{a} \operatorname{sen} \frac{\pi n_3 z}{a}$$

Notemos que la energía sólo depende de $k^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$. Esto significa que todos los estados correspondientes a los enteros n_1, n_2, n_3 que dan el mismo valor para k tienen la misma energía. Sin embargo, cuando se alteran los números n_1, n_2, n_3 , sin cambiar el valor de k , la función de onda también cambia. De este modo un cierto nivel de energía puede estar asociado con varias funciones de onda o estados dinámicos. Cuando esto sucede se dice que existe degeneración. El orden de degeneración de un nivel de energía

es designado por g , y es igual al número de funciones de onda diferentes para dicha energía. Estas están ilustradas para los seis primeros niveles de energía de una caja potencial cúbica en la siguiente tabla 1.1 donde $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$

TABLA 1.1

Niveles de energía y degeneración en una caja cúbica

$(E_1 = \pi^2 \hbar^2 / 2ma^2)$

Energía	Combinaciones de n_1, n_2, n_3	Degeneración g
$3E_1$	(1,1,1)	1
$6E_1$	(2,1,1) (1,2,1) (1,1,2)	3
$9E_1$	(2,2,1) (2,1,2) (1,2,2)	3
$11E_1$	(3,1,1) (1,3,1) (1,1,3)	3
$12E_1$	(2,2,2)	1
$14E_1$	(1,2,3) (3,2,1) (2,3,1)	6
	(1,3,2) (2,1,3) (3,1,2)	

Aplicando el modelo anterior al caso del centro F, Stockmann ⁽⁵⁾ encontró que la energía de la primera transición permitida estaba dada por:

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (1.20)$$

siendo a el parámetro de la red. Ivey ⁽²⁾ planteó que si a se considera la distancia de separación de los iones vecinos más próximos,

es decir el parámetro de la red entonces el pico de la banda F puede correlacionarse con "a" (excepto para halogenuros de Cesio) por medio de la siguiente relación

$$E_F = 17.7 a - 1.84 \quad (1.21)$$

estando a en Angstroms y E_F en eV. Expresando la localización de los picos de la banda F como función de la distancia de los vecinos más próximos para todos los halogenuros alcalinos con estructura f.c.c. Sin embargo de las consideraciones teóricas de Fröhlich⁽²⁾ relacionadas a la banda F se deriva la expresión ν_{\max}

$$\nu_{\max} a = \frac{h}{16m} = 0.45 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1} \quad (1.22)$$

donde ν_{\max} es la frecuencia de máxima absorción, a es la distancia interiónica de la red considerada, h es la constante de Planck y m es la masa electrónica. Mollwo⁽²⁾ reportó que la dependencia de la longitud de onda del pico de la banda F en varios cristales de halogenuros alcalinos estaba de acuerdo con una ecuación de la forma (1.22) con un valor para $\nu_{\max} a^2 = 0.50 \text{ cm}^2 \text{-seg}^{-1}$. Si la ecuación (1.22) es re-escrita en términos de la longitud de onda se obtiene entonces que:

$$\lambda_{\max} = 600 a^2 \quad (1.23)$$

donde λ_{\max} y a están en Å. Ivey⁽²⁾ refinó esta aproximación ajustando ecuaciones empíricas de este mismo tipo general a los datos encontrados en los espectros de absorción en diferentes cristales de halogenuros alcalinos, es decir, ajustando con la localización

de los picos de absorción de los espectros correspondientes y obtuvo las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} U : \lambda_{\max} &= 615 a^{1.10} \\ F : \lambda_{\max} &= 703 a^{1.84} \\ R_1 : \lambda_{\max} &= 816 a^{1.84} \\ R_2 : \lambda_{\max} &= 884 a^{1.81} \\ M : \lambda_{\max} &= 1400 a^{1.56} \end{aligned} \quad (1.24)$$

aplicables únicamente a halogenuros alcalinos que cristalizan en estructura cúbica centrada en la cara. Los valores de la localización de los picos de absorción obtenidos por las fórmulas (1.24) son bastante aproximados a los obtenidos experimentalmente con un error medio de 130 \AA en un intervalo de 1300 \AA a 7000 \AA . Y aunque dichas ecuaciones son un tanto empíricas la igualdad del exponente en el caso de las bandas F y R es algo más que fortuito. Ivey sugiere que las tres bandas, F en el intervalo $[2540 - 7200] \text{ \AA}$, R_1 y R_2 en el intervalo $[2950 - 9590] \text{ \AA}$ para diferentes materiales halogenuros alcalinos, surgen de los centros absorbentes que incluyen únicamente vacancias iónicas halógeno en la red cristalina mientras las bandas M y U involucran vacancias iónicas alcalinas y un ión hidrógeno negativo respectivamente. El hecho de que la localización espectral de todas las bandas de absorción dependa únicamente de la constante de red (y la temperatura) sugiere que la posición de los picos de absorción podrían cambiarse a voluntad simplemente al variar la composición de los cristales.

Gourary y Adrian⁽¹⁾ en 1957 trataron el problema del centro F considerando los iones de la estructura cristalina como cargas puntuales de signo apropiado, así se tiene una red de iones puntuales. Esta aproximación desprecia ambas interacciones de intercambio entre el electrón atrapado y los electrones del ion así como el hecho que los iones tienen un tamaño finito. Un argumento en favor de esta aproximación, es que el potencial obtenido con estas aproximaciones es correcto dentro de la vacancia donde la mayoría de la distribución de carga del electrón atrapado está concentrada. Por otra parte, el que la concentración del electrón se considere dentro de la vacancia, tanto como que los efectos de intercambio y tamaño del ion finito sean despreciables, no es satisfactorio. A pesar de esto, el modelo de la red de iones puntuales ha dado valores teóricos bastante aproximados para la energía de transición de los centros F en varios halogenuros alcalinos. Y tiene la ventaja de poder generalizarse a centros más complejos que el F.⁽²⁶⁾ Se ha visto que en el cálculo de las energías del estado base y el estado excitado se introducen errores semejantes, así que la energía de transición neta tendrá menor error. Reconociendo esto, Gourary y Luke⁽²⁶⁾ han propuesto que este modelo se considere como fenomenológico, dando buenos resultados para las bandas ópticas de los centros de color que obedecen la Ley de Ivey (por ejemplo, la longitud de onda de la banda de absorción en varios cristales es una función monótona de la distancia interiónica). Concluyendo que si los efectos de intercambio y tamaño finito del ion son determinantes en la energía de transición, se esperaría encontrar

desviaciones de la ley de Ivey por lo menos en algunos casos. Esto último debido a que estos efectos dependen de la estructura del anión y del catión y no de la suma de sus radios iónicos. La energía resultante de la banda F se compara con la Ley empírica de Ivey en la fig. 1.2 .

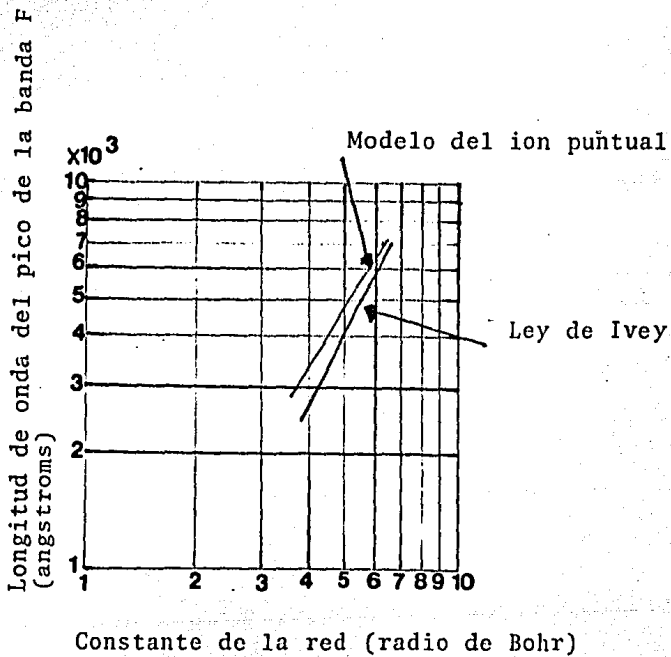


Fig.1.2.- Predicciones del modelo del ion puntual y la ley de Ivey para la banda F.

Existen otros modelos para tratar la absorción del centro F; uno es el modelo del átomo hidrogenoide desarrollado por Huang y Rhys en (1950) y por Pekar en (1953). Otro es el de las coordenadas de configuración, también utilizado en física molecular y desarrollado por Dexter y Fowler de 1958 a 1965, prediciendo bandas Gaussianas o casi Gaussianas y la variación del ancho de banda con la temperatura como

$$W = W_0 \left[\coth (\hbar w / 2 Kt) \right]^{1/2}$$

siendo w la frecuencia vibracional del estado inicial y W_0 el semi ancho a $t=0^\circ\text{K}$. En todas las aproximaciones posteriores se consideró que los electrones no estaban acoplados a la red por la aproximación Born-Oppenheimer, y que el principio Franck-Condon era válido. Gourary y Adrian⁽¹⁾ en 1960, explican de manera muy detallada y extensa las diferentes aproximaciones teóricas de las funciones de onda de los centros de color, y en base a la aproximación de la red iónica puntual tratan el problema del centro F, despreciando ambas interacciones de intercambio entre el electrón atrapado y los electrones cuyo núcleo son los iones, así como el hecho que los núcleos iónicos tienen tamaño finito. Gourari y Adrian estiman los efectos de distorsión en la vecindad del centro F calculando el desplazamiento radial de los seis vecinos cationes más próximos. Encuentran que los efectos de la distorsión de la red son pequeños. Como podemos observar existe, en base a las conclusiones de Ivey y Gourary-Adrian, una alteración en la red cristalina provocada por un agente bastante más perturbador que los centros F. Además, la simplicidad del centro F implica serias limitaciones en su obser-

vación, su alta simetría da como resultado un comportamiento isotrópico en todas sus propiedades ópticas, no observándose efectos direccionales. La invariancia de todas las propiedades del centro F contra un cambio en su posición en la red evita la detección de efectos de migración microscópica durante procesos físicos. Sin embargo, se han desarrollado algunos sistemas tendientes a obtener más información como por ejemplo la aplicación en el sistema, de perturbaciones externas (eléctricas, elásticas, magnéticas, etc.) logrando que la simetría del centro F sea levemente disminuida. O perturbaciones de tipo intrínseco en la red por asociación de un centro F a otro defecto o imperfección, o incluso por sustitución de un vecino al centro F por una impureza, resultando así reducida la simetría del centro F.

CAPITULO II

Introducción

2.1.- Curvas de Coloración F

2.2.- Modelo de Crawford y Nelson

2.3.- Modelo de Itoh y M. Ikeya

2.4.- Experimentos de Marat-Mendes y Comins

2.5.- Modelo de Comins y Carragher, y de Aguilar, Jaque y Agulló-López

Conclusiones

Introducción

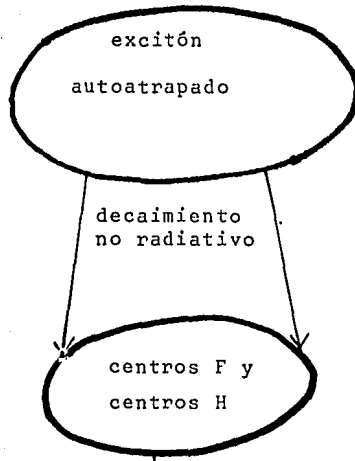
Es bien conocido, que el proceso inducido por la irradiación, en los halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes, puede considerarse dividido en cuatro etapas:

- i) Formación de daños primarios, que dan por resultado la creación de centros F y H, a través de transiciones excitónicas no radiativas.
- ii) Un proceso secundario; en donde ocurre la estabilización de los defectos H, generados como complemento de los F.
- iii) Agregación de los defectos primarios.
- iv) Decaimiento, de defectos, inducidos por la irradiación o envejecimiento. Los procesos anteriores, se pueden esquematizar tal como se muestra en la página siguiente.

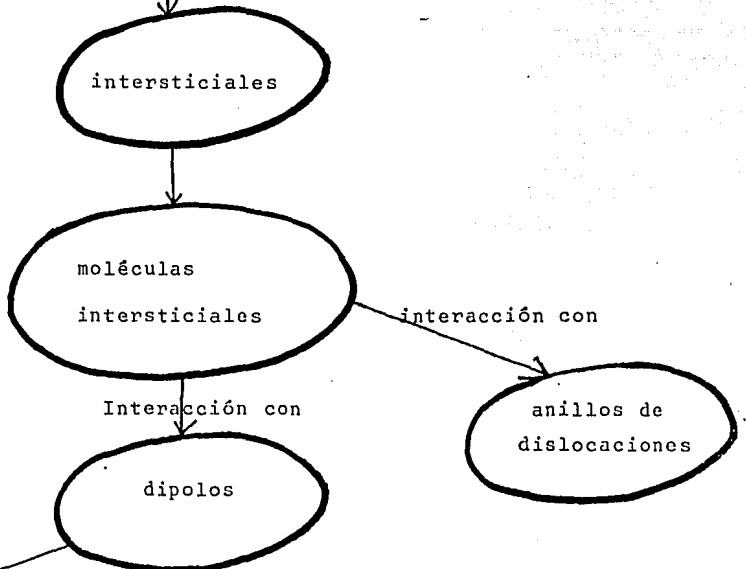
Si consideramos materiales con impurezas, entonces la segunda etapa se llevará a cabo en general, de forma más compleja; pues el estado de carga de la impureza, puede ser modificado durante el proceso de irradiación.

En los cristales de los haluros alcalinos, la vacancia de un ión positivo puede considerarse como portadora de una carga negativa efectiva en la red cristalina. Si tenemos un cristal dopado con impurezas divalentes, dado que los cationes divalentes se incorporan, generalmente, de manera sustitucional en la red de los halogenuros alcalinos, se crean vacancias catiónicas. Exis

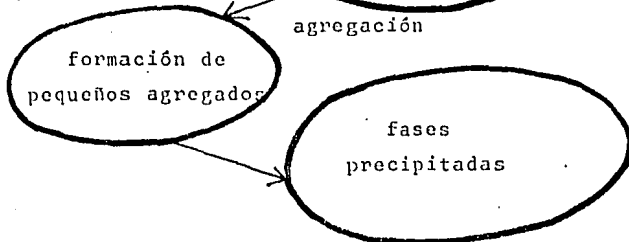
1a. etapa



2a. etapa



3a. etapa



te, por tanto, una atracción coulombiana entre estos iones y las cargas negativas de la red. Es decir, los cationes divalentes y las vacancias catiónicas, se manifiestan en la red de varias maneras. Una de las formas más estudiadas, es cuando se encuentran en pares impureza-vacancia formando dipolos. Cuando las impurezas dan lugar a aglomerados de tamaño reducido, se usa el término de agregación, y el de precipitación cuando se nuclea una fase de características definidas y tamaño apreciable.

Dada la diferencia entre habilidades de captura de centros H (y por consiguiente su estabilización), por precipitados, primeros productos de agregación, dipolos, es de esperarse, que el estado de agregación y precipitación modifique sensiblemente la eficiencia de la coloración y por consiguiente las curvas de coloración mostrarán cambios. Pero el análisis de los cambios en la producción de los centros de color, en haluros alcalinos dopados con impurezas divalentes es el objetivo del capítulo siguiente, concretándonos en el presente capítulo, primeramente a especificar qué va a indicar una curva de coloración, de qué variables depende su estructura y su cinética. En seguida, se presentan los principales modelos que explican la cinética de coloración F en los haluros alcalinos dopados con impurezas. Finalmente enfatizamos los logros de cada modelo, así como sus deficiencias en nuestro particular punto de vista.

2.1 Curvas de Coloración F

Las curvas de coloración F, nos van a indicar los cambios acaecidos por la irradiación, pues son curvas donde consideramos la variación del tiempo de irradiación a una dosis fija, contra la concentración de centros F. Dichas curvas, son fuertemente dependientes de numerosas variables: ⁽¹⁷⁾ pureza química, ⁽²⁷⁾ historia mecánica y térmica, intensidad de radiación, presencia o ausencia de luz, que puede blanquear ópticamente los centros formados ⁽²⁸⁾ etcétera. Además, operan procesos de activación térmica secundaria, durante y después de la irradiación e influencian, fuertemente, las curvas de coloración. ⁽²⁹⁾

Estructura de la Curva de Coloración

En la figura 2.01, se muestra una curva de coloración, típica de un halogenuro alcalino dopado, a temperatura ambiente. Se puede considerar, que dicha curva, posee, tres etapas: la primera etapa, en la cual, la coloración aumenta rápidamente, y se satura después de una exposición a dosis de irradiación pequeñas; la segunda etapa, se caracteriza, por un crecimiento de centros F muy lento. Por último la tercera etapa; que acontece a dosis de irradiación considerable, o bien a tiempos de irradiación largos con dosis pequeñas. En dicha etapa, se produce un crecimiento rápido en la concentración de defectos. Diferentes modelos, han sido propuestos para explicar la cinética de coloración F, en los halogenuros alcalinos, algunos de ellos enfatizando cier-

ta etapa de coloración de las antes mencionadas.

2.2 Modelo de Crawford y Nelson. (7)

Un modelo que tuvo gran aceptación, al explicar la formación de centros F por irradiación, en halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes, es el siguiente: Se considera, por la ley de acción de masas, que el producto de la concentración de vacancias catiónicas y aniónicas será una exponencial, cuyo exponente es la energía de formación de un par aislado de vacancias, entre kt , siendo k la cte de Boltzman y t la temperatura del sistema.

$$X_v^+ X_v^- = A e^{-E/kt} \quad (2.1)$$

donde X_v^+ y X_v^- son las concentraciones de vacancias catiónicas y aniónicas, respectivamente. E , es la energía necesaria para la formación de este defecto. Si el número de vacancias positivas aumenta en el cristal, para mantener el equilibrio termodinámico del mismo, es necesario que el número de vacancias negativas se reduzca. De aquí, se concluye, al añadir impurezas divalentes a un cristal de un halogenuro alcalino, debe aumentar el número de vacancias de ión positivo, necesario para mantener la neutralidad eléctrica del cristal. Por tanto, el número de vacantes de ión negativo debe disminuir. Como éstas son las fuentes de formación de centros F, entonces se esperaría, que al dopar un cristal con impurezas divalentes, la curva de coloración disminuyera. Sin embargo, experimentalmente, se observa que sucede lo contrario. Para explicar esta observación Crawford

y Nelson introdujeron un modelo muy ingenioso que utiliza las vacancias catiónicas como una fuente indirecta para la creación de centros F y para lo cual hicieron las siguientes consideraciones: Al introducir las impurezas divalentes, como ya se dijo, se generan vacancias positivas. Estas vacancias positivas, pueden estar asociadas a la impureza divalente, ó aisladas en la red. De la ecuación de equilibrio, al considerar vacantes aisladas, así como impurezas aisladas e impurezas asociadas con vacantes se obtiene que las concentraciones de vacantes positivas aisladas, impurezas divalentes e impurezas asociadas, están relacionadas por la siguiente igualdad:

$$\frac{X_v^+ X^{++}}{X_{I-V}} \approx \exp\left(-\frac{E}{kt}\right) \quad (2.2)$$

donde E, es la energía de enlace entre, vacancia positiva e impureza divalente. Si se considera X_I^0 , el número total de impurezas divalentes en el cristal (tanto asociadas como disociadas), y suponiendo que los defectos térmicos (Schottky), a cierta temperatura, son despreciables, obtenemos:

$$\frac{(X^+)^2}{X_I^0 - X^+} \approx \exp\left(-\frac{E}{kt}\right) \quad (2.3)$$

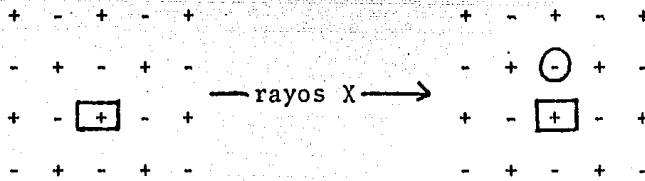
esto es, la concentración de vacantes aisladas introducidas por la impureza divalente, será directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas que hemos introducido en el cristal, por la exponencial de la energía de enlace entre $2kt$,

$$X^+ = (X_I^0)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{2kt}\right) \quad (2.4)$$

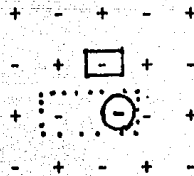
Por tanto, en la primera etapa de irradiación, la concentración de centros F, se verá que varía proporcionalmente a, la raíz cuadrada de la concentración de impurezas divalentes, si las vacancias catiónicas aisladas se convierten en centros F, en la primera etapa de coloración. Ikeya⁽¹⁰⁾ et al, corroboraron este mecanismo, observando los cambios de la conductividad con la concentración de centros F.

Por otro lado, consideremos ahora en detalle el modelo del mecanismo de Crawford que se realiza con la siguiente secuencia:*

- 1) Un haluro vecino a la vacancia catiónica captura un hueco



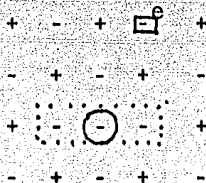
- 2) El átomo halógeno resultante, se relaja en la vacancia catiónica



- 3) Parte de la energía utilizada, en el proceso de captura del

* Símbolos: $\boxed{-}$ vacancia iónica, \ominus ion halógeno más un hueco
 $\boxed{+}$ centro F

hueco, es cedida a la vacancia aniónica, escapando ésta, del lugar del suceso. Puede formarse un centro Cl_2^- para el caso particular en que la red tiene como haluro el Cl.



El centro Cl_2^- estará orientado en la dirección $\langle 100 \rangle$. El modelo fue propuesto, como resultado de una serie de experimentos realizados con $\text{KCl}:\text{Ca}^{++}$ irradiado con rayos X. En la figura 2.1 se muestran las curvas de absorción, del mismo cristal sometido a diferentes procesos. La curva (a) se obtuvo después de que el cristal fue expuesto a irradiación X, a una temperatura de 195°K . La (b), después de calentar el cristal a 263°K , y por último la curva (c), después de someterlo a iluminación con luz F a 195°K . Previamente, Hayes y Nichols⁽⁸⁾ en $\text{KCl}:\text{Ca}^{++}$ y en $\text{KBr}:\text{Ca}^{++}$ irradiados con rayos X a 195°K , habían localizado una banda en sus espectros de absorción óptica a $325 \text{ m}\mu$, identificándola con un centro ion-molécula Cl_2^- , para KCl , y un centro Br_2^- , para KBr . Por Resonancia Paramagnética Electrónica, determinaron una orientación $\langle 100 \rangle$ para estos defectos. Basados en tales resultados, Crawford y Nelson, asociaron también al centro Cl_2^- la banda localizada a $325 \text{ m}\mu$. Si, como se describe en la etapa (3), el proceso $\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_2^0 + e^-$, es el responsable de la variación de la absorción, mostrada en la figura 2.1(a) y (b), la banda de $220 \text{ m}\mu$

será debida a los defectos Cl_2^0 cercanos a la vacante catiónica. A 195°K donde el Cl_2^- es estable, al iluminar con luz F; se producen electrones en el cristal, que causan el proceso inverso, aumentando la banda de Cl_2^- (325 m μ), lo cual se muestra en la curva (c) de la misma figura.

Es importante hacer notar que:

- 1) de la ecuación (2.4), se concluye que la concentración de centros F en la primera etapa de irradiación, es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas divalentes, si existe atrapamiento de los defectos intersticiales por parte de las vacancias catiónicas aisladas;
- 2) en la primera etapa de la coloración, se crean centros atrapadores de huecos debidos a la irradiación;
- 3) en la segunda etapa, se agotan las trampas, por tanto la producción de centros F se satura.

Como se mencionó anteriormente, Hayes y Nichols⁽⁸⁾, encontraron un centro molecular paramagnético, Br_2^- (centro H-N) en $\text{KBr}:\text{Ca}^{++}$, al irradiar con rayos X a 195° . Atribuyeron este centro, a un hueco atrapado con el complejo impureza divalente-vacancia. Crawford⁽⁷⁾ sugirió, que el centro, es la molécula Br_2^- , localizada en una vacancia iónica positiva. Siguiendo el modelo de Crawford, el centro H-N contiene un átomo halógeno adicional, fig. 2.2, el cual se relaja en la vacancia iónica positiva y es complementario al centro F, pues se restablece la situación anterior a la irradiación, cuando los dos centros se recombinan. En

un análisis detallado sobre la creación de centros atrapadores de huecos, en KBr dopado con impurezas divalentes, Ishi y Rolfe⁽¹²⁾ localizaron una banda a $267 \text{ m}\mu$, que denominaron D_3 , asociada a huecos atrapados y a iones de impurezas divalentes. Se probó, por blanqueamiento óptico, a temperatura ambiente, que dicha banda surgía realmente de un centro común a huecos atrapados e impurezas divalentes. Ver figura 2.3.

Por otra parte antes de ver el modelo de Itoh e Ikeya, consideremos que Faraday y Compton⁽⁹⁾, demostraron que el centro H es esencialmente un átomo de halógeno intersticial y constituye un par complementario con el centro F. La producción de centros F a 4°K , no se ve afectada por las impurezas divalentes⁽¹¹⁾. Sin embargo, a 77 k dicha producción de centros F, es aumentada por las impurezas divalentes, en una proporción de algunas veces el valor de la concentración de las impurezas. Cuando la temperatura está, entre 200K y la ambiente, el aumento en la producción de los centros F, es casi igual a la concentración de vacancias iónicas positivas.

2.3 Modelo de Itoh e Ikeya

Itoh e Ikeya⁽¹⁰⁾ infieren de estos resultados la existencia de dos efectos diferentes de las impurezas divalentes en la formación de centros F; uno asociado con las vacancias iónicas positivas y otro con los cationes divalentes mismo. La curva de absorción que obtuvieron en KBr dopado con Ca al $0.1 \text{ mol } \%$ irradiado a 195°K , muestra la banda F así como dos bandas menores a

355 μ y a 266 μ , la primera de las cuales fue localizada anteriormente por Hayes y Nichols⁽⁸⁾ y la segunda por Ishii et al⁽¹²⁾ a temperatura de nitrógeno líquido y denominada D_3 (ver fig. 2.3). En cristales de KBr puro encontraron una banda llamada V_4 en lugar de la D_3 y la H-N. Conforme la irradiación dura más tiempo la banda V_4 se desplaza hacia 275 μ . La banda punteada obtenida de la resta entre la de 1 hora y 17 horas de irradiación X, indica que la banda V_4 se crea exclusivamente durante la última etapa de irradiación. Cuando doparon KBr a una alta concentración de Ca^{++} no tuvo lugar el corrimiento en la posición del pico de absorción. Consideran que en los cristales ligeramente dopados, los centros D_3 , H-N y V_4 se forman hasta que todos los iones Ca^{++} son usados y finalmente sólo los V_4 son producidos. De aquí concluyeron que las bandas D_3 y H-N se producen en KBr dopado con impurezas divalentes. Un examen de la fig. 2.4 muestra que la banda H-N crece durante el período temprano de irradiación donde las alturas de las bandas H-N y D_3 fueron graficadas contra la altura de la banda F. Conforme la radiación continúa, la banda H-N se satura, y la D_3 aumenta linealmente. Con KBr dopado a diferentes concentraciones se obtienen líneas rectas con igual pendiente, indicando este resultado que el centro D_3 es de importancia primaria en la producción de centros F en KBr dopado. Después multiplicaron la altura de la banda H-N por un factor de 1.4 y sumaron a la altura de la banda D_3 , encontrando la curva $D_3 + H-N$.

Es importante el hecho de que el valor de saturación de la banda H-N sea proporcional a la concentración de los centros

F, siendo este valor n_f^0 , la intersección de la línea D_3 -F con la abscisa, pues los llevó a concluir que tales centros, los H-N, son creados como pares complementarios de los F. Al efectuar la relación entre la concentración de centros F, n_f^0 y la de impurezas divalentes encontraron que el valor de n_f^0 es mucho menor que la concentración de impurezas divalentes siendo casi proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas divalentes. Medidas de conductividad iónica aclararon el estado de los defectos introducidos por las impurezas divalentes. Encontraron que la concentración de vacancias iónicas positivas aisladas es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas divalentes a temperatura ambiente. Usando el conocimiento de las energías de asociación de la vacancia iónica positiva y de la impureza divalente, calcularon la concentración de las vacancias iónicas positivas aisladas, encontrando que es casi igual a la concentración de centros H-N. Como habíamos visto, el valor de la saturación de la banda H-N es proporcional a la concentración de centros F (n_f^0) por lo tanto se puede plantear

$$n_f^0 \propto \text{concentración de vacancias iónicas positivas aisladas} = \text{centros H-N}$$

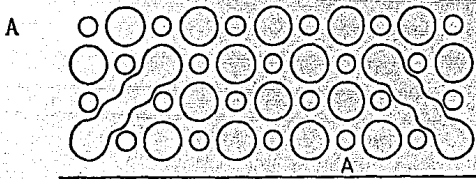
a su vez

$$n_f^0 \propto \sqrt{\text{impurezas divalentes}}$$

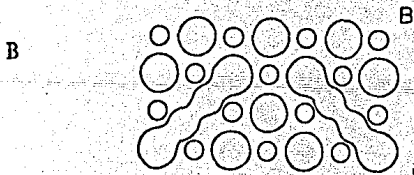
luego

Concentración de vacancias iónicas positivas $\propto \sqrt{\text{impurezas divalentes}}$, resultado que coincide con el de Crawford y Nelson.

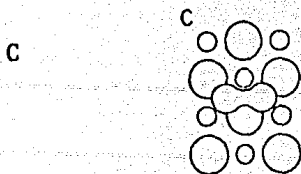
La figura 2.4 sugiere que el centro D_3 y el F son producidos como pares complementarios. Se sabe que a temperaturas de helio líquido los centros F y H son creados como un par,⁽⁹⁾ y que el centro H es inestable a 50K en KBr. También que el centro H puede ser producido fotoquímicamente del V_4 ⁽⁶¹⁾. Dicho centro V_4 es considerado⁽⁶²⁾ como una molécula de halógeno de la cual, cada átomo está situado en los cubos vecinos formados por cuatro iones alcalinos y halógenos. Este centro es la más simple estructura entre los centros que involucran dos centros H y es estable únicamente a temperaturas menores a 200K.⁽⁶³⁾



dos centros H aislados
emigran en la dirección
[110]



Se forma el centro com-
puesto por los dos H



Dando lugar a la molé-
cula intersticial V_4 ⁽⁶²⁾

2.4 Los Experimentos de Marat-Mendes y Comins ⁽¹³⁾

Los planteamientos de Marat-Mendes y Comins surgieron de las medidas de absorción óptica, y de la medida de la concentración dipolar de complejos impureza-vacancia, por técnicas de corrientes termoiónicas (ITC) en las regiones de la primera y segunda etapas de las curvas de crecimiento de centros F, durante blanqueamiento óptico de KCl (Sr) irradiado con rayos X.

La evolución de la concentración de dipolos fueron investigados como función de la irradiación tanto en muestras que no recibieron tratamiento térmico previo como en las que sí y los experimentos se realizaron entre 273 K y 293 K. Como conclusiones acerca de las curvas de crecimiento de centros F, durante la irradiación X, para varias muestras sin tratamiento térmico previo y con él, encuentran que: a) las curvas de crecimiento para las muestras templadas y sin templar e irradiadas a 293 K son muy similares. b) En la 1.ª etapa el crecimiento es rápido y a continuación es frenado. c) El nivel de saturación de la 1.ª etapa es 10% mayor, en el cristal irradiado a 273 K, es decir a menor temperatura. Este último resultado difiere del observado en NaCl dopado con Ca^{2+} , en el cual el nivel de saturación es menor a menor temperatura. Esto sugiere que, los dipolos vacancia-impureza juegan algún papel en la primera etapa de crecimiento en KCl. Además, encontraron que la concentración dipolar I-V decrecía durante la irradiación X, teniendo primero, una etapa rápida de destrucción que posteriormente se volvía muy lenta. Estos resultados,

les permitieron establecer una relación entre el número de centros F creados, con el número de dipolos destruidos, como se muestra en la fig. 2.5.

Usando cristales templados, en los cuales la concentración dipolar se aproxima a la concentración total de la impureza, el número de dipolos destruidos por centro F, es cercano a la unidad. De aquí que se plantee la hipótesis de los dipolos I-V, actuando como centros trampa de intersticiales móviles, y si es exclusivamente así, se puede esperar una correspondencia uno a uno.

En cristales no templados, en los cuales existen dipolos solos y agregados dipolares, se esperaría que la pendiente de la relación entre centros F y la destrucción de dipolos solos, fuese pequeña, si, actúan como trampas de intersticiales, y efectivamente se ve tal resultado en la fig. 2.6.

Con objeto de dilucidar, el comportamiento de los dipolos impureza vacancia (I-V), durante la producción de defectos, en halogenuros alcalinos irradiados con rayos X a la temperatura ambiente, Marat-Mendes y Comins, usaron el proceso de conversión y recombinación de tales especies, planteado por N. Kristianpoller e Israel Katz.⁽¹⁴⁾ Este proceso tiene lugar, durante el blanqueamiento óptico de cristales de $KCl:Sr^{2+}$ coloreados con rayos X. Muestras puras y dopadas, irradiadas a temperatura ambiente, fueron blanqueadas ópticamente con luz F durante diferentes períodos. Asimismo tomaron sus espectros de absorción antes y después del blanqueamiento. Y ya que ningún modelo particular se había acep-

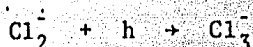
tado para la estructura y creación del centro Z_1^* observaron los cambios en la concentración de los centros F, Z_1 y V_2^m como función del tiempo de blanqueamiento. El modelo resultante para el mecanismo de recombinación de $F \rightarrow V_2^m$ (el centro V_2^m consiste de dos dipolos con dos intersticiales atrapados), y la conversión simultánea de $F \rightarrow Z_1$, está descrito por la reacción $3F + V_2^m \rightarrow Z_1 + I-V$, así, que el proceso neto que ocurre durante la iluminación con luz F a temperatura ambiente, se da como una reacción, en la cual la destrucción de tres centros F y un centro V_2^m nos lleva a la creación de un centro Z_1 , y la restitución de un par vacancia impureza catiónica. Después de 100 hrs. de blanqueamiento con luz de la banda F (522 nm) casi todas las bandas F, Z_1 , y las V desaparecen mientras que son recobrados un 50% de los dipolos que habían sido destruidos durante radiación X a 293 K. El promedio total de la concentración dipolar, en la parte blanqueada del cristal, después del blanqueamiento, era de $3.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, comparado con una concentración de $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, después de la irradiación X. Pero cuando la muestra fue blanqueada con luz de 314 nm a 273 K, no hubo variación en la concentración dipolar. De aquí, concluyeron que, el mecanismo de blanqueamiento no lleva a la recuperación dipolar en el último caso, y probablemente los dipolos asociados a la banda de 316 nm se convirtieron en centros Z o a alguna forma que no contribuye en la señal de I.T.C. A continuación se obtuvo una curva de coloración F, de una muestra templada e irradiada con rayos X a 293 K, después de haberla

* Z_1 (centro consistente en la combinación de un centro F con un complejo ión divalente y una vacancia catiónica).

sometido a un proceso de blanqueamiento con luz de banda F y re-irradiarla con rayos X, siendo completamente similar a la primera. Dado que, el número de dipolos fue mayor en el primer caso, que cuando re-irradiaron y la cantidad de centros F permaneció constante, concluyeron que el crecimiento de la curva de centros F, no depende de la concentración inicial de dipolos solos. Mientras que, al efectuar el análisis del recrecimiento de la banda de 316 nm, se verificó que la saturación de dicha banda, sí dependía de la concentración inicial de dipolos I-V solos. La cercanía del valor numérico, entre la producción de centros F y la destrucción de dipolos I-V y su comportamiento de saturación similar establece, según Marat-Mendes y Comins, el papel que los dipolos representan en el proceso de producción de centros F, planteando tres posibilidades:

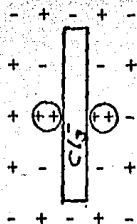
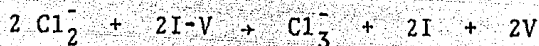
- i) Los centros dipolares, al atrapar huecos, actúan como centros de compensación de carga para los productores de los daños por radiación, formados con los centros F, pero localizados en alguna otra parte de la red.
- ii) Los centros dipolares atrapan defectos intersticiales.
- iii) Los centros dipolares, son destruidos como resultado de la disociación seguida por; el atrapamiento de carga o captura de intersticiales por un catión divalente aislado, ó por una vacancia catiónica aislada respectivamente. En el modelo de Hayes-Nichols, la captura de un hueco en un anión adyacente a la vacancia catiónica, llevaba a la formación de un ion Cl_2^- en la dirección $\langle 100 \rangle$. La vacancia aniónica resultante, permanecía aso

ciada con el defecto complejo, como en el mecanismo (i). Sin embargo, si la vacancia aniónica, se difunde alejándose y se produce un ion Cl_2^- o un centro F, por captura intersticial en un dipolo I-V, se tiene un defecto diferente, complementario del centro F en el sentido de (ii). La estabilidad térmica del centro de 316 nm, y la ligera variación en la longitud de onda, indica que no es el mismo defecto que el investigado por Hayes-Nichols. También, el hecho que el crecimiento de la banda de 216 nm, sea proporcional al cuadrado de la de 316 nm, previa a la saturación de esta última, establece un vínculo entre la formación del centro de 316 nm y el de 216 nm. Estos autores consideran dos tipos de procesos. Primero, si el centro de 316 nm es el resultado de un atrapamiento de hueco por un dipolo I-V, entonces el atrapamiento de un segundo hueco produciría la reacción



que podría dar lugar a la estructura iónica molecular responsable de la banda de 216 nm, y bajo ciertas condiciones seguiría un comportamiento proporcional al cuadrado de la otra. El segundo proceso, también seguiría el comportamiento de la ley cuadrada, considerando, el centro de 216 nm como resultado de la agregación durante la irradiación, de dos centros de 316 nm, pudiendo ser su estructura la de intersticiales atrapados. El segundo proceso, fue planteado anteriormente por Voszka et al.⁽¹⁵⁾, como se describe a continuación; el centro 216 nm (Cl_2^-) se agrega $\Rightarrow (\text{Cl}_2^-) = V_K^M$

dando lugar a la formación de los centros V_2^M



Con objeto de que la información de los anteriores trabajos, que se presentan en este capítulo sea más clara, presentamos la siguiente tabla (I) donde mostramos, la longitud de onda de la banda asociada a los centros que cada autor considera, el material utilizado y la temperatura a la que se localizó cada banda. El proceso que ocurre, una vez formados los centros, se explicó en el texto por lo que se considera innecesario hacerlo más explícito. Notemos que hasta este momento existen valiosas contribuciones que permitieron llegar a los modelos que se consideran más completos; el de Comins y Carragher y el de Aguilar et al.

Básicamente, el modelo de Crawford y Nelson, nos relaciona de manera directa, la producción de centros de color con las vacancias libres presentes, en la red cristalina, estableciendo así la importancia de las vacantes en la formación de los centros F. Itoh e Ikeya comprobaron que dada la existencia de una

relación lineal entre los centros atrapados de huecos y los F, serán complementarios e indispensables cuando la formación de los centros F se de. Marat-Mendes y Comins plantean que los centros dipolares son:

- i) Trampas de huecos que actúan como compensadoras de carga.
- ii) Trampas de defectos intersticiales

y son destruidos siguiendo un proceso de disociación más atrapamiento de carga o captura de intersticiales, por un catión divalente aislado o por una vacancia catiónica aislada.

2.5 Modelo de Comins y Carragher⁽¹⁶⁾ y Aguilar et al⁽²³⁾

Este modelo fue planteado por sus autores en el mismo año (1980) y lugar, habiéndolo desarrollado cada grupo independientemente. Notablemente coinciden en los puntos principales del modelo. La diferencia entre unos autores y otros radica en que los primeros consideran, además del desatrapamiento de intersticiales por activación térmica, un efecto de desatrapamiento debido a la irradiación. Así que se optó por seguir con detenimiento el desarrollo de los primeros autores, sin menoscabo del mérito de los últimos.

Cuando un halogenuro alcalino es sometido a irradiación, la producción de centros estables se verá influenciada notablemente por la naturaleza de reacciones secundarias, llamadas así porque prosiguen a las de formación de centros F y H. En estas reacciones secundarias, las impurezas serán de capital importancia pues actuarán como trampas para los centros H los cuales son mó-

viles a bajas temperaturas. En irradiaciones efectuadas a temperatura ambiente, se ha observado que las impurezas catiónicas divalentes provocan un rápido aumento en el crecimiento de defectos. (17)

La coloración observable, lo será, como producto de los defectos existentes en la red por la irradiación. Tanto las impurezas catiónicas divalentes, como los defectos iniciales, se consideran trampas efectivas distribuidas heterogéneamente en la red. El atrapamiento de los intersticiales da lugar a que sus parejas, que son los centros F, se establezcan pudiendo detectarse por la coloración manifiesta en el sólido. Se suponen que las trampas son no saturables, es decir, los agregados formados por intersticiales atrapados en las trampas podrán continuar creciendo a expensas de sucesivos atrapamientos de intersticiales. Sin embargo, existirá la contra parte a tal proceso, que consiste en el desatrapamiento de los intersticiales inducido térmicamente. Como se mencionó anteriormente en el modelo de Crawford y Nelson donde se consideran a las vacantes aisladas como los complejos fundamentales en el proceso de coloración, se obtiene que la eficiencia de la primera etapa de coloración es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas:

$$f_0 \propto \sqrt{n_I} \quad (2.5)$$

En el modelo de Comins y Carragher, donde se considera que los dipolos son las trampas fundamentales de los defectos in-

tersticiales en el proceso de irradiación, se obtiene que la ecuación (2.5) es el resultado de un proceso dinámico y no de aniquilación, en la cual se incluye la estructura del intersticial halogenuro estabilizado. También incorporan en su modelo el mecanismo de Hoshi et al ⁽²²⁾: Un centro H es atrapado en un dipolo I-V ó en un agregado dipolar para formar un centro H_D (n_1), seguido por el atrapamiento de otro centro H, formando un bi-intersticial atrapado (n_2) conocido como centro V_2^m (13(c)) ó D_2 (20). Primeramente Comins y Carragher, consideran que la radiación ionizante en cristales creará centros F y H a una rapidez que llaman p. Los centros H (denotados por i) serán móviles o libres, pudiendo ser atrapados solamente en dipolos IV o en agregados dipolares, en j configuraciones posibles, formando centros tipo H_D (denotados por n_{ij}) ó cayendo en trampas, consistentes en defectos de halógenos bi-intersticiales denotadas por n_{2j} , que son el producto del mecanismo propuesto por Hoshi ⁽²²⁾. Si n_1 y n_2 son las concentraciones correspondientes respectivamente a los centros de $316 \text{ nm}^{(Cl_2)}$ y los V_2^m y ya que $(n_1 + n_2) \ll n_d$, donde n_d es la concentración de los dipolos, se obtiene que

$$\frac{d(n_1)^2}{d n_2} = \frac{2\beta_1}{\beta_2} n_d \quad (2.6)$$

donde β_1 y β_2 son los cambios de reacción de los centros H con los I-V y con los H_2 , donde H_2 es un centro intersticial estabilizado por el complejo impureza-vacancia. Así se cumple la relación de la ley cuadrada entre n_1 y n_2 .

$$n_1^2 = \frac{\beta_1}{\beta_2} n_d \quad (2.7)$$

Comins y Carragher incluyeron en su modelo el desatrapamiento intersticial iniciado por la radiación. Las ecuaciones cinéticas que describen de acuerdo con este modelo la producción de centros F están dadas por:

$$\frac{df}{dt} = p - \sigma i f \quad (2.8)$$

$$\frac{di}{dt} = p - \sigma i f - \sum_j \left[\alpha_{1j} i (n_{Dj} - n_{2j} - n_{1j}) + \alpha_{2j} i n_{1j} - K_{if} n_{ij} - 2K_{2j} n_{2j} \right] \quad (2.9)$$

$$\frac{dn_{ij}}{dt} = \alpha_{1j} i (n_{Dj} - n_{2j} - n_{1j}) - \alpha_{2j} i n_{1j} - K_{1j} n_{1j} \quad (2.10)$$

$$\frac{dn_{2j}}{dt} = \alpha_{2j} i n_{1j} - K_{2j} n_{2j} \quad (2.11)$$

$$f = i + \sum_j (n_{1j} + 2n_{2j}) \quad (2.12)$$

donde f es el número de centros F, p es la rapidez de creación de centros F y H, i son los intersticiales libres, σ es la sección transversal común para todos los procesos intersticiales, α_{1j} y α_{2j} se obtuvieron al considerar el número de lugares vecinos al defecto para cierta aniquilación o atrapamiento de intersticiales entre la concentración de intersticiales ó sea como una

sección eficaz, K_{1j} ; y K_{2j} son términos vinculados al desatrapamiento cuya forma es $K_{ij} = B_{ij} \exp(-E_{ij}/Kt)$, donde B_{ij} dependerá de la intensidad de radiación, pudiendo considerarse como coeficientes de vida media de los centros a los que se aplican, n_{Dj} es la concentración inicial de las posibles trampas intersticiales, introducidas por las impurezas divalentes. Con objeto de comparar las soluciones analíticas de las ecuaciones cinéticas con los procedimientos experimentales, Comins y Carragher consideraron dos situaciones, crecimiento de defectos a temperatura ambiente, donde los centros intersticiales atrapados (n_{2j}) exceden a los $H_D(n_{1j})$ y la otra situación, inversa, que independientemente de los tiempos de irradiación a bajas temperaturas $n_{1j} > n_{2j}$.

La primera situación, excepto para tiempos de irradiación muy pequeños comparados con el desarrollo total de la primera etapa, cumplirá $n_{2j} \gg n_{1j}$ y suponen que la concentración de intersticiales libres alcanza un nivel cuasi estacionario denominado i_s cuando $\frac{di}{dt} = 0$ en la ecuación (2.9)

$$i_s = \frac{p + \sum_j (K_{1j} n_{1j} + 2K_{2j} n_{2j})}{\sigma f + \sum_j [\alpha_{ij} (n_{Dj} - n_{2j} - n_{1j}) + \alpha_{2j} n_{1j}]}$$

(2.13)

Como ya se vió en el modelo de Marat-Mendes y Comins, en KCl:Sr irradiado a temperatura ambiente, los centros H_D alcanzan rápidamente un pequeño valor máximo que luego decrece lentamente. Esto es reproducible usando los valores apropiados de los parámetros

α_2/α_1 correspondientes a una diferente variación de la temperatura en la sección transversal de la trampa intersticial. Así de (2.10) y como n_{1j} es casi estacionario

$$\frac{dn_{ij}}{dt} = 0 \quad \text{de donde}$$

$$(n_{ij})_s = \frac{\alpha_{ij} (n_{Dj} - n_{2j})}{\alpha_{1j} + \alpha_{2j}} \quad (2.14)$$

considerando $(\alpha_{1j} + \alpha_{2j})i_s \gg K_{1j}$ como condición apropiada para la creación eficiente de centros bi-intersticiales atrapados (n_{2j}). Substituyeron los $(n_{1j})_s$ y los i_s en (2.8) obteniendo el valor del crecimiento de los centros F como

$$\frac{df}{dt} = p - \sigma f \left[\frac{p + \sum_j 2K_{2j} n_{2j}}{\sigma f + \sum_j \frac{2\alpha_{1j} \alpha_{2j}}{\alpha_{1j} + \alpha_{2j}} (n_{Dj} - n_{2j})} \right] \quad (2.15)$$

donde

$$\sum_j K_{1j} n_{1j} \ll \sum_j 2K_{2j} n_{2j}$$

cuando $n_{1j} \ll n_{2j}$. Examinaron (2.15) en relación a (2.5) y en el caso más simple de una trampa intersticial dominante de concentración n_D la ecuación (2.15) se reduce a:

$$\frac{df}{dt} = p - \sigma f \left[\frac{p + K_2 f}{\sigma f + \alpha (n_D - f/2)} \right] \quad (2.16)$$

donde $\alpha = \frac{2\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)}$ y usando (2.12), $f \approx 2n_2$ para i y n_1 mucho menores que n_2 .

La saturación en la producción de centros F corresponde a la terminación de la de la primera etapa y ocurre cuando

$(\frac{df}{dt})_{f=f_0} = 0$. Esto nos da una ecuación cuadrática en f_0 cuya solución es

$$f_0 = \left[\frac{p\alpha n_D}{B_2 \sigma} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{B_2}{2Kt} \right] \quad (2.17)$$

para $(\frac{p\alpha}{2})^2 \ll 4 p \sigma K_2 n_D$. Cuando las irradiaciones las efectuamos a temperatura e intensidad constantes $f_0 \propto \sqrt{n_D}$, esto conduce directamente a la relación (2.5), ya que a temperaturas cercanas a la ambiente $n_1 \approx n_D$ en cristales tratados térmicamente que contienen dipolos aislados impureza-vacancia; y $n_1 \propto n_D$ para aquellos que presentan agregados dipolares. La relación (2.5) en casos de cristales que contienen dipolos IV como agregados sólo se puede obtener si las constantes de atrapamiento y desatrapamiento son esencialmente independientes del tipo de trampa, por ejemplo: $\alpha_{1j} = \alpha_1$, $\alpha_{2j} = \alpha_2$ y $K_{2j} = K_2$. Si $f \approx \sum_j 2n_{2j}$, para i , $\sum_j n_{1j} \ll f$, $n_D = \sum_j n_{Dj}$ y $n_2 = \sum_f n_{2f}$ la ec. (2.16) queda como

$$\frac{df}{dt} = p - \sigma f \left[\frac{p + K_2 \sum_j 2n_{2j}}{\sigma f + \alpha \sum_j (n_{Dj} - n_{2j})} \right] \quad (2.18)$$

y la relación (2.5) se puede obtener si se considera un agregado dipolar de n dipolos, como n dipolos aislados en trampas intersticiales. Estos autores también estudiaron las soluciones cinéticas

de sus ecuaciones cuando las irradiaciones eran a tiempos cortos y a bajas temperaturas, consideraciones que implican una mayor cantidad de defectos tipo H y una menor de halógenos bi-intersticiales, con lo cual $n_{1j} > n_{2j}$, verificándose (2.5) de nuevo.

Algo notable es que al aplicar este modelo cinético con los parámetros adecuados las curvas de crecimiento están de acuerdo a los resultados obtenidos por Marat Mendes y Comins en KCl:Sr. Los hechos más importantes reproducidos son la suspensión inicial del crecimiento del centro V_2^M a bajas dosis de irradiación, mientras los centros H_D crecían como importantes complementos de los centros F, el subsecuente crecimiento más rápido de los centros V_2^m , los cuales eventualmente crecen como los mayores complementos de los centros F y el comportamiento de saturación de los centros H_D , los cuales siguen un decrecimiento diferente en la concentración después de alcanzar un máximo. Este es un comportamiento típico de productos intermedios en procesos de crecimiento. El modelo además de obtener la relación de raíz cuadrada entre los centros F en la primera etapa y la concentración de impurezas divalentes da la ley de potencias entre los centros H_D y la concentración dipolar $n_{1s} \propto n_D^q$ donde q está entre 0.5 y la unidad. (10) (22) También la relación de la ley cuadrada entre centros V_2^m y los H_D antes de la saturación de estos últimos se puede reproducir (13(c), 22) así como el decaimiento de los centros H_D después de alcanzar su máxima concentración. (13) Otro punto importante es el desatrapamiento de los halógenos intersticiales, siendo inducido por la radiación además de ser activado térmicamente. Estos últimos hechos dan como

resultado un nivel dinámico característico de saturación a la temperatura de irradiación. Existen diferentes analogías entre el decaimiento rápido de defectos durante la irradiación, en las cuales ocurren recombinaciones entre intersticiales y centros vacantes, y efectos similares que suceden durante experimentos de blanqueamiento óptico con luz dentro de la banda F. Aquí, los centros F sueltan electrones que, predominantemente son capturados por centros V_2^+ y dan lugar al decaimiento de estos defectos complementarios. Por último, aunque este modelo no incluye conglomerados de intersticiales más allá de la etapa bi-intersticial, en las ecuaciones cinéticas, coincide completamente con el de Aguil^{ar et al}⁽²³⁾ habiéndose enfocado el último en la región III de la curva de producción de centros F.

Conclusiones

El modelo de Crawford y Nelson, tiene el gran mérito, a pesar de considerar las relaciones entre los defectos cristalinos (vacantes aisladas, impurezas aisladas e impurezas asociadas) como un proceso exclusivamente termodinámico, de incluir una relación que hasta el momento tiene validez; nos referimos a que la concentración de centros F varía proporcionalmente a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas divalentes. También, el modelo asevera la existencia de trampas, proponiendo como tales a las vacancias catiónicas, aisladas de los defectos intersticiales. Plantea a su vez la posibilidad de creación de centros atrapadores de huecos provocada por la irradiación. Pero como

mencionamos anteriormente, Itoh e Ikeya propusieron que las trampas que Crawford y Nelson consideraron como vacancias catiónicas aisladas, eran en realidad pares H-N complementarios a la producción de centros F. Demostraron también, que la concentración de los centros H-N era proporcional a la raíz cuadrada de impurezas divalentes. Fueron Marat-Mendes y Comins los primeros en analizar la influencia de dipolos en el proceso de la irradiación. Propusieron en base a su estudio, que los dipolos impureza-vacancia actuaban como trampas de los intersticiales móviles. Observaron que los dipolos se destruyen por disociación, dando lugar a un atrapamiento de carga o captura de intersticiales, por un catión divalente aislado ó por una vacancia catiónica aislada. Notamos aquí una percepción de un proceso dinámico, aunque no su total dilucidación.

El modelo de Comins-Carragher y Aguilar-Jaque-Agulló, es en nuestra opinión el más general, ya que considera las trampas de los intersticiales como las impurezas más los defectos inherentes a la red. Demuestra y corrobora la relación que primeramente planteó Crawford y Nelson, la eficiencia de la coloración es proporcional a la raíz cuadrada de las impurezas. Aseveran que el atrapamiento da lugar a la estabilización de los centros F, verificándose ésto con las curvas de coloración y coincidiendo. Las trampas no se consideran saturables pero existe desatrapamiento inducido por la actividad térmica y la irradiación. Finalmente todo el proceso de coloración es estimado como un proceso diná

mico y no de aniquilación. Donde además, al considerar un suceso a temperatura ambiente se presentan agregados dipolares y se encuentra que la concentración de centros de color es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de agregados dipolares, hecho que en el capítulo siguiente se verá si se corrobora o no.

TABLA I

AUTORES	λ^*	CENTRO	TEMPERATURA	MATERIAL
Hayes-Nichols	325 $\mu\mu$	hueco + ion halogeno cercano al dipolo I-V ó centro H-N	195°K	KCl:Ca ⁺⁺
Crawford-Nelson	325 $\mu\mu$	vacancias catiónicas aisladas \Rightarrow Cl ₂ ⁻ + vacancia aniónica	195°K	KCl:Ca ⁺⁺
	220 $\mu\mu$	Cl ₂ ⁰ cercanos a la vacante catiónica	195°K	KCl:Ca ⁺⁺
Ishi y Rolfe	267 $\mu\mu$	Huecos atrapados + iones impureza divalente ó D ₃	70°K	KBr:Ca ⁺⁺
Faraday-Compton		Atomo halógeno intersticial ó H	4°K	KCl
Ishi-Rolfe	275 $\mu\mu$	Molécula formada por dos centros H	77°K	KBr:puro
Marat-Mendes y Comins	316 nm	Dipolos I-V actuando como trampas de intersticiales móviles y de huecos	~300°K	KCl:Sr ²⁺
Marat-Mendes y Comins	216 nm	Cl ₂ ⁻ + hueco Cl ₃ ⁻	~300°K	KCl:Sr ²⁺
	323 nm	H-N= V_K^M = Cl ₂ ⁻ + vacancia cercana I	~300°K	KCl:Ca ⁺⁺
Voszka <u>et al</u>	222 nm	Cl ₃ ⁻ + 2I + 2V = V_2^M = 2V _K ^M = 2(H-N)	~300°K	KCl:Ca ⁺⁺

* Longitud de onda de la banda asociada

CAPITULO III

Introducción

3.1.- Proceso Experimental

3.2.- Preirradiación

3.3.- Irradiación

- Espectros de Absorción y Emisión
- Dependencia de la Coloración con la Concentración de Eu^{2+}
- Estudios de Agregación-Precipitación
- Efecto del Estado de Agregación-Precipitación de la Impureza de Eu^{2+} en la coloración F

3.4.- Discusión y Conclusiones

INTRODUCCION

Ante la necesidad de establecer claramente cual es la trampa fundamental de los defectos intersticiales creados como complemento de los centros F, se procedió a elaborar una investigación cuya secuencia se manifiesta en esta parte del trabajo.

En este capítulo presentamos el desarrollo del proceso experimental, técnicas utilizadas para la determinación de la concentración de la impureza Eu^{2+} . A continuación como parte previa a la irradiación se presenta un análisis del espectro de absorción y emisión de la impureza Eu^{2+} en la red de KCl. En seguida se comparan dichos espectros con los obtenidos después de haber sometido el material a irradiación X. Después con objeto de elucidar que mecanismo de producción de coloración F es operativo en el cristal impuro, se procedió a investigar la primera etapa de la coloración de centros F a temperatura ambiente como función de la concentración de impurezas. Se investigó también el estado de agregación-precipitación de los iones Europio en los cristales usando técnicas de absorción óptica, fotoluminiscencia, resonancia paramagnética electrónica e ITC. Se encontró que los efectos de la irradiación X entre otros son:

- a) Reducir el número de dipolos vacancia catiónica-impureza
- b) Incrementar el número de electrones atrapados
- c) Conversión de los iones impureza bi-valente a un estado mono-valente.

Se verifica el hecho de que la coloración en la primera etapa es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración total de europio. Y se encuentra que la irradiación X incrementa la agregación de dipolos. Se analiza la influencia del estado de agregación precipitación de los iones Eu^{2+} en la eficiencia de coloración. Se demuestra que la fase precipitada metaestable asociada a la fase de Suzuki tiene un cambio de coloración mayor que los dipolos aislados o los primeros productos de agregación y finalmente se observa que la eficiencia de la coloración F disminuye como función de la precipitación de Eu en fases estables y metaestables que poseen estructura EuCl_2 .

3.1.- Proceso Experimental

El primer objetivo experimental fue seguir la cinética de coloración F en KCl dopado con Eu^{2+} a temperatura ambiente. Los monocristales de KCl dopados con Eu^{2+} fueron crecidos por W.K. Cory y R. Guerrero en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la U.N.A.M. (IFUNAM). Se usó la técnica de Czochralski en una atmósfera controlada de argón seco, con el objeto de minimizar la contaminación por moléculas de agua, oxígeno y OH presentes en el aire y que se sabe pueden afectar la solubilidad y precipitación de las impurezas. El dopaje se efectuó añadiendo al fundente diferentes concentraciones iniciales de EuCl_2 , el cual había sido previamente reducido de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usando las técnicas estandar reportadas en la literatura.⁽²⁴⁾ De los cristales obtenidos por el procedimiento anterior se cortaron muestras cuyas caras eran planos de clivaje perpendiculares al eje de cristalización.

Para conocer la concentración de Eu^{2+} en los cristales empleados se siguió la técnica no destructiva reportada por

J. Hernández y colaboradores.⁽²⁵⁾ Dicha técnica consiste en:

- (1) Obtener el espectro de absorción óptica de un cristal templado,
- (2) Determinar el coeficiente de absorción óptica del máximo de la banda de alta energía en la curva de absorción,
- (3) Medir el ancho de la banda a la mitad de la altura y
- (4) Usando la intensidad de oscilador de la banda de alta energía, dada por J. Hernández ($f \approx 0.04$) se substituye en la expresión

$$Nf = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{\max} \cdot H$$

llamada de Smakula⁽⁶⁰⁾, donde n es el índice de refracción, α_m es el coeficiente de absorción óptica, H es el ancho de la banda a la mitad de la altura y f es la intensidad de oscilador. A partir de esta relación es entonces posible obtener el número de iones de Eu^{2+} (N) por cm^3 .

El templado térmico fue efectuado calentando las muestras a 500°C durante 1 hr. y enfriándolas súbitamente en una placa de cobre a temperatura ambiente, con objeto de que el ion Eu^{2+} se encontrará disuelto en la red cristalina como un defecto puntual de estructura dipolar. La irradiación se realizó a temperatura ambiente con un generador estabilizado de corriente directa modelo Philips, con tubo emisor es de tungsteno. Todas 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. Las medidas de absorción óptica y luminiscencia se realizaron a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 330 de doble haz y un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer modelo 650-10 S respectivamente. El diagrama de bloques de ambos instrumentos se describe en el Apéndice 2.

Con el objeto de determinar la concentración dipolar y verificar los resultados obtenidos por absorción óptica, se realizaron medidas de corrientes Termooestimuladas (ITC) en los cristales

les de KCl:Eu^{2+} utilizados. Las medidas de ITC fueron efectuadas en un crióstato diseñado y construido en el IFUNAM a un vacío de 1×10^{-6} torr ó menos y en intervalo de temperatura de 80-300 K. La muestra fue pintada con grafito con objeto de depositarle electrodos de dicho material en las caras que presentaban mayor superficie cuidando que los electrodos no estuvieran cortocircuitados. El equipo utilizado ha sido descrito con anterioridad por J. Hernández et al. (24) La técnica la describimos brevemente en el Apéndice 3. Para seguir el número de dipolos Eu^{2+} -vacancia catiónica destruidos durante la irradiación, se realizaron medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) con un espectrómetro Varian V-450 2-12. Se asoció la intensidad de los grupos de estructura fina en el espectro de RPE a la concentración total de dipolos Eu^{2+} -vacancia catiónica medidas previamente por ITC. Se compararon las intensidades de los grupos de estructura fina antes y después de la irradiación cuidándose que prevalecieran las mismas condiciones de operación en el espectrómetro.

3.2 Preirradiación

Absorción Óptica.- Si radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda se hace incidir sobre un halogenuro alcalino se observan dos regiones de absorción intensa, una correspondiente a radiación electromagnética en la región del infrarrojo (del orden de 0.3 eV) y otra en la región del ultravioleta (energía 4-6 eV). Si la red cristalina fuese perfecta existiría entre estas dos regiones una zona de longitudes de onda para las cuales

los halogenuros alcalinos serían transparentes. Sin embargo cuando el cristal presenta imperfecciones o impurezas, se ha observado que el cristal absorbe energía en un rango para el cual antes era transparente. Así que, utilizando esta característica de los halogenuros alcalinos, procedimos a obtener el espectro de absorción óptica de un cristal de KCl:Eu^{2+} (300 ppm) recién templado, fig. 3.1.

El espectro de absorción óptica consiste de dos bandas anchas cuyos centros de gravedad se localizan en 243 y 342 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 Eu^{2+} . Para explicar el origen de este espectro, es necesario conocer la simetría cristalina asociada al sitio de la impureza. Cuando tenemos Eu^{2+} en un halogenuro alcalino, se forma un defecto que consiste del ion impureza substituyendo al ion alcalino y una vacancia catiónica necesaria para mantener la neutralidad eléctrica del cristal. Estudios de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)⁽⁴⁰⁾ han establecido que el ion Eu^{2+} se encuentra en sitios de simetría ortorrómbica en la red de KCl y que la vacancia catiónica asociada a la impureza está como primer vecino en la dirección $\langle 110 \rangle$, formando un complejo dipolar (I-V). Se concluye que la simetría de grupo puntual asociada al defecto es C_{2v} . Se considera que el campo 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} . 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 octahédrica 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 $10 Dq$.
- 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 spin-órbita 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}) y la intensidad de estas transiciones es dos ordenes de magnitud mayor que las transiciones a los estados con $S = 5/2$ (e_g y t_{2g}). Para estados con $S = 7/2$ de la componente e_g no hay influencia de la interacción spin-órbita del electrón 5d. Mientras que para la componente t_{2g} , los estados $S = 7/2$ al sentir la influencia de la interacción

espín-órbita 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. El ancho de cada banda en la componente de alta energía es la causa de que en algunos casos no se observe resolución de los mecanismos de interacción mencionados antes en los espectros a temperatura ambiente.⁽⁴⁾ Estas interacciones pueden visualizarse sin embargo en la banda de baja energía.

En cristales de tipo fluorita han habido muchos trabajos teóricos para explicar la estructura de los niveles de ion Europio divalente; uno de los trabajos más completos al respecto es el de Weakliem.⁽⁵³⁾ Consideramos que las interacciones electrónicas de la configuración $4f^6 5d$ de Eu^{2+} calculadas previamente por Weakliem son las adecuadas para interpretar los espectros de absorción óptica obtenidos en este trabajo.

La excitación de la impureza Eu^{2+} se puede lograr por la absorción de un fotón que envía al electrón del ion a un nivel cercano a la banda de conducción. El ion excitado regresará a su estado base a través de la emisión de un fotón cuya frecuencia es diferente a la del fotón absorbido, así que tendremos un espectro de absorción que corresponde a la excitación del ion y uno de emisión que corresponde a la desexcitación del mismo. Esta emisión se manifestará como una banda diferente a la de absorción. Ambos procesos, tanto el de absorción como el de emisión de luz por un halogenuro alcalino con impurezas, están relacionados con el

fenómeno conocido como luminiscencia. Esta se produce por la absorción de energía por una substancia que se desexcita (emisión) produciendo radiación electromagnética. La excitación inicial (absorción) puede provocarse por varios medios, luz, bombardeo con electrones o iones positivos, irradiación etc. Si la emisión ocurre en tiempos del orden de 10^{-8} seg. entonces el proceso se denomina fluorescencia, si ocurre después de que la excitación ha terminado se conoce como fosforescencia. El espectro de emisión de KCl:Eu^{2+} consiste de una sola banda cuyo máximo aparece a 419 nm en un cristal recién templado (fig. 3.3.I)

3.3 Irradiación

Espectros de Absorción y Emisión

Al efectuar daños por irradiación en cristales de los halogenuros alcalinos y específicamente en KCl dopado con Eu^{2+} nos preguntamos como el mecanismo de producción de daños va a verse influenciado por las impurezas. Con este primer objetivo obtuvimos el espectro de absorción de un cristal de KCl dopado con 580 ppm de Eu^{2+} después de ser templado desde 600°C . Este se muestra con una línea punteada en la fig. 3.4. Después de ser irradiado por 130 hrs. con rayos X se obtuvo el espectro de línea continua mostrado en la fig. 3.4. En dicha figura se observan tres bandas adicionales, a 876, 975 y 1132 nm además de las bien conocidas F, K, R_1 , R_2 y M. Estas tres bandas han sido atribuidas a la presencia de Eu^+ en las muestras irradiadas.⁽⁴⁴⁾ La ob

servación de estas bandas es bastante difícil en la primera etapa de la curva de coloración F aún bajo condiciones de alta resolución en el espectrofotómetro óptico. La conversión de los iones de impureza divalente produce una disminución en el coeficiente de absorción de ambas bandas (de energía alta y baja) en el espectro de absorción característico de los iones Eu^{2+} .

Dependencia de la Coloración con la Concentración de Eu

El interés primordial al estudiar la dependencia de la coloración F con la concentración de Eu^{2+} radica en tratar de establecer a partir de este hecho, que mecanismo de producción de centros F es operativo en el cristal impuro. En la figura 3.5 se muestran las curvas de coloración F como función de la concentración de Eu^{2+} para muestras templadas. La curva con los símbolos (★) corresponde al de un cristal de KCl nominalmente puro. Las curvas obtenidas tienen una forma similar a las bien conocidas curvas de coloración por irradiación en sus dos primeras etapas. La concentración más alta de Eu^{2+} que se usó fue de aproximadamente 600 ppm ⊕ y podemos notar que conforme el dopaje es mayor la coloración se incrementa monótonamente.

La coloración en la 1.ª etapa de las curvas se obtuvo por extrapolación de la parte lineal de cada curva de crecimiento F hasta interceptar a la ordenada. Una vez realizado esto la concentración de centros F fue determinada utilizando la ecuación de Smakula (ecuación 1.8), para una banda de forma Gaussiana y con

una intensidad de oscilador de 0.55⁽⁴⁾. Así, se obtuvo la relación entre la primera etapa de coloración y la concentración de impurezas, tomando la diferencia de valores de la concentración de centros F en un cristal puro (n_F puro) y los correspondientes dopados n_{F0} , cuyos valores obtuvimos de la gráfica 3.5. Por último, estas cantidades se muestran en la Fig. 3.6 como función de la raíz cuadrada de la concentración total de Eu^{2+} determinada a partir del espectro de absorción óptica. En dicha gráfica se observa una dependencia de tipo lineal. El coeficiente de correlación para esta gráfica obtenido por el método de mínimos cuadrados es de 0.996.

De las gráficas 3.5 y 3.6 se puede concluir que la impureza de Eu^{2+} aumenta el daño estable en los cristales de KCl mostrando además que el efecto de las impurezas tiene lugar sobre el proceso secundario, pues si fuera en el proceso primario se observaría una disminución de la producción de centros F. Esto se debería al hecho de que al atrapar electrones los iones de Eu^{2+} , sucederían menos recombinaciones electrón-hueco y por lo tanto se producirían menos pares F-H.

En cambio, sucede todo lo contrario, indicándose con esto que las impurezas divalentes actúan sobre el proceso secundario lo que significa que los intersticiales son atrapados establemente en una gran cantidad; pero surge la pregunta ¿Quiénes o qué atrapan los intersticiales? Con objeto de contestar esta pregunta se decidió analizar la influencia de la irradiación X en la concentración dipolar. Para ello se determinó primero la concen-

tración de dipolos aislados en las muestras recién templadas por medio de ITC y el resultado se comparó con la concentración total de iones de Eu^{2+} medidos a partir del espectro de absorción óptica. Se encontró que hasta ~ 600 ppm, las concentraciones determinadas por ambos métodos no diferían en más del 7%. Como esta desviación estaba dentro del error experimental en la determinación de la concentración por medios ópticos, se concluyó que hasta ~ 600 ppm la totalidad de los iones de Eu^{2+} en la red de KCl después de un templado desde 600°C se encuentran asociados cada uno con una vacante catiónica en forma dipolar. Este hecho permite entonces, a partir del espectro de absorción óptica, conocer directamente el número de dipolos aislados sin tener que hacer ninguna otra medida posterior de ITC. Por otro lado, para hacer las medidas en tiempos menores y con el fin de evitar el blanqueo óptico y térmico de los cristales irradiados, se asignó la concentración de dipolos medida en una muestra templada, calculada por absorción óptica, a la intensidad de su espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica. La destrucción de dipolos, después de la irradiación, se calculó entonces midiendo la disminución en la señal de RPE como función de la dosis, teniendo cuidado de reproducir las mismas condiciones de operación del espectrómetro. En la figura 3.7 se muestran, para dos concentraciones (180 y 580 ppm), las curvas de formación de centros F, de iones de europio que han cambiado de valencia durante la irradiación (ΔEu^{2+}) y del número de dipolos destruidos (ΔNd) durante el proceso. Podemos observar que la destrucción de dipolos se incrementa rápida

mente en la etapa temprana de la irradiación y que la transición de la 1a. a la 2a. etapa en la formación de los centros F no se debe al aniquilamiento total de los dipolos. En la figura 3.8 mostramos el cambio de las intensidades de los espectros de absorción y RPE de una muestra templada (180 ppm) como función del tiempo de irradiación. A partir de esta figura puede observarse que el decaimiento en la intensidad del espectro de RPE correspondiente a los dipolos es mayor que el decaimiento en la intensidad del espectro de absorción óptica como función del tiempo de irradiación. Por los antecedentes ya mencionados en el capítulo 2 esta diferencia nos llevó a pensar que posiblemente un proceso de agregación-precipitación podía estar teniendo lugar durante el proceso de irradiación.

Estudios de Agregación-Precipitación

Uno de los primeros estudios sobre la naturaleza de los precipitados en los halogenuros alcalinos fueron realizados por Suzuki⁽⁵²⁾ usando técnicas de difracción de rayos X en el sistema $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$. Encontró reflexiones características de rayos X que interpretó como debidas a la precipitación de pequeñas estructuras en forma de plato 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 propuso que las estructuras de las plaquetas {111} y {310} eran estructuras periódicas bidimen-

sionales a lo largo de direcciones paralelas a los planos de las plaquetas con una estequiometría similar a la de CaCl_2 con cierta coherencia con la matriz de 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, dando lugar a un complejo consistente en un ion impureza y la vacancia catiónica (el dipolo 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 micro-precipitados en el cristal.

La agregación de impurezas divalentes ha sido seguida principalmente por medio de las técnicas de relajación dieléctrica, corrientes termoiónicas (ITC) y de resonancia paramagnética electrónica (RPE). La formación de precipitados, como consecuencia de la agregación, se ha encontrado en estudios de espectros de difracción de rayos X, microscopía electrónica, así como por espectroscopía Mössbauer. Se ha encontrado que además de la fase estable del dihaluro, pueden formarse diferentes tipos de fases metaestables, dependiendo del nivel de dopamiento, de la temperatura de envejecimiento y del sistema cristalino de que se trate.

En la fig. 3.1 ya hemos mostrado la posición del espectro de absorción óptica de Eu^{2+} (300 ppm) en KCl , a temperatura ambiente, para un cristal recién templado y los niveles de energía asociados con las bandas respectivas. Ya que la muestra fue pre-

viamente templada, este espectro puede asociarse al caso en el cual la impureza está fundamentalmente dispersa en la red formando dipolos IV.

Ahora, comparemos la figura anterior con los espectros de la figura 3.2 (a) para un cristal envejecido durante cinco años a temperatura ambiente y el de la figura 3.2(b) para otro envejecido durante 1200 H a 200°C. Por simple inspección de estas figuras se concluye que una de las diferencias principales entre estos espectros es la posición de la banda de alta energía. Esto produce que la separación $10Dq$ (desdoblamiento de los orbitales $5d$ a campo cúbico), de los orbitales e_g y t_{2g} , en cada espectro sea diferente. Si observamos detenidamente las figuras 3.2(a) y (b), notamos que además del cambio en la separación de las respectivas bandas de alta y baja energía, existe un ligero cambio estructural. El cristal envejecido a temperatura ambiente muestra un valor de $10Dq$ mayor que el envejecido por 1200 hrs. a 200°C y que el recién templado. Cabe hacer notar que los espectros de las figuras 3.2(a) y 3.2(b), se transforman en el espectro de cristal recién templado si las muestras se someten a un calentamiento de 600°C durante 2 hrs. Esto significa que el campo cristalino que actúa en el lugar del ión Eu en la fase precipitada que se forma a temperatura ambiente, es mayor que aquél que actúa en las fases que nuclean a 200°C y en el lugar ocupado por el ion Eu^{2+} , cuando se encuentra formando dipolos en la red de KCl .

En las figuras 3.3(a) y (b) se muestran los espectros de emisión

(a) y (b) excitando a 350 nm para las muestras recién templadas y para aquellos cristales que habían sido envejecidos a temperatura ambiente por 5 años, sin ningún tratamiento térmico previo después del crecimiento respectivamente. El espectro (a) consiste de una sola banda cuya posición está en 419 nm y ha sido asignada previamente por López et al a los complejos Eu^{2+} -vacante catiónica así como a los primeros productos de agregación (dímeros, trímeros, etc.) El espectro (b) consiste también de una sola banda a 427 nm y ha sido asignada por estos autores a la fase de Suzuki de Eu^{2+} en KCl , la cual puede nuclearse en el intervalo de temperaturas (23-100°C).

En la figura 3.3 se muestra el espectro de emisión (b) excitando también a 350 nm, correspondiente a la muestra envejecida por 1200 h. a 200°C. A diferencia con los casos anteriores, este espectro consiste de cuatro bandas cuyas posiciones son 410, 419, 439 y 478 nm. La banda de 419 nm es la correspondiente al espectro (a) mostrado en la figura 3.3 (b). Las bandas a 439 y 478 nm han sido previamente asignadas por Rubio et al a precipitados de europio metaestables con una estructura muy semejante a la del EuCl_2 , responsable de la banda a 410 nm.

· Efecto del Estado de Agregación-Precipitación de la Impureza Eu^{2+} en la Coloración F.

La siguiente pregunta que nos planteamos fue: ¿cómo afecta la impureza en los distintos estados de agregación-precipitación a la curva de coloración?

Primeramente con objeto de investigar el efecto de la precipitación inicial de los dipolos vacancia-cación Eu^{2+} en la eficiencia de la coloración F, observamos la cantidad de centros F producidos a dosis fija (30 min) de irradiación X a un tiempo variable después de haber templado la muestra. A esta irradiación se alcanza un punto intermedio en la curva de coloración en la 1.ª etapa de dicha curva. Las muestras utilizadas tenían una concentración de Eu^{2+} de 500 ppm.

En la figura 3.9 incluimos la concentración de dipolos aislados medidos por ITC como función del tiempo transcurrido a la temperatura ambiente después del templado. Observamos que el cambio inicial de crecimiento de centros F es esencialmente constante aun cuando la concentración dipolar decrece como función del tiempo.

En la fig. 3.10 mostramos la eficiencia de coloración como función de la precipitación de la impureza de Eu^{2+} en la fase metaestable de Suzuki responsable de la banda de emisión a 427 nm⁽⁴²⁾.

Cada punto de la figura corresponde a una muestra diferente del mismo cristal. Todas las muestras (500 ppm) fueron calentadas a 500° durante 2 hrs. y después templadas a temperatura ambiente. Finalmente fueron envejecidas a 100°C por diferentes periodos de tiempo y sometidas a irradiación durante 30 min. bajo las mismas condiciones. El decaimiento dipolar así como la evolución de las intensidades de los espectros de emisión se incluyen en la figura 3.10 por comparación.

Como se puede apreciar, la eficiencia de coloración F es independiente del estado de agregación-precipitación de la impureza hasta 120 hrs. aún cuando una considerable cantidad de iones de europio han precipitado formando una fase metaestable. Además, parece que el cambio de valencia Eu^{2+} - Eu^{+} no se ve tampoco modificado por este proceso de precipitación. Cabe hacer notar que para muestras en que la impureza está mayoritariamente precipitada formando la fase de Suzuki, la coloración se incrementa levemente sobre la correspondiente a muestras donde únicamente los dipolos impureza-vacancia están presentes. (Figura 3.10)

Con objeto de obtener la eficiencia de coloración F como función de la formación de las fases precipitadas con estructura EuCl_2 en KCl , se clivaron muestras del mismo cristal (~ 300 ppm) y se calentaron durante 2 hrs a 500°C , templándose después a temperatura ambiente. En seguida se envejecieron a 200°C durante diferentes períodos de tiempo. Cada punto de la figura 3.12, corresponde a una muestra diferente irradiada 38 min después del tratamiento de envejecimiento, también se muestran en la figura la evolución de las intensidades de las bandas de emisión antes mencionadas, y que nos dan información acerca de la precipitación de Eu^{2+} en las fases precipitadas con estructura de EuCl_2 . Así mismo, se muestra la concentración dipolar como función del tiempo de envejecimiento a 200°C medida por RPE.

A diferencia del envejecimiento a 25 y 100°C , el efec-

tuado a 200°C produce una influencia considerable en la eficiencia inicial para la coloración, la cual decrece como función del tiempo de envejecimiento. En la figura 3.11 se presentan las curvas de coloración F para una muestra templada, otra mantenida a temperatura ambiente durante cinco años y sin ningún tratamiento térmico previo, otra envejecida a 200°C por 1200 hrs. y la última a 25°C también por 1200 hrs. Notemos que todas estas muestras fueron obtenidas del mismo cristal, dopado con 300 ppm. Sus correspondientes espectros de absorción óptica y emisión son los etiquetados como 3.1, 3.2(a), 3.2(b) y 3.3(a) respectivamente.

En la figura 3.11 se incluye la curva de coloración de una muestra de KCl pura. Para la muestra templada, el crecimiento inicial del centro F es ligeramente más rápido que para aquella en que la fase de Suzuki se ha formado, pero es menor después de 25 min de irradiación. La curva de coloración para el cristal envejecido a 200°C, el cual precipita con la estructura EuCl_2 nucleada, presenta gran semejanza con la de una muestra pura.

Discusión

Con el objeto de explicar el aumento en la eficiencia de coloración F en cristales dopados con impurezas divalentes en comparación con aquella observada en cristales nominalmente puros, Crawford y Nelson⁽⁷⁾ propusieron un mecanismo de conversión de vacancias catiónicas (que serían mayoritarias en cristales dopados) a vacancias aniónicas mediante el siguiente proceso: Después de la irradiación un vecino haluro de una vacancia captura un hueco y se convierte en un átomo neutro. Este átomo se relaja a la posición de la vacancia catiónica y forma un ion molecular Cl_2^- y una vacancia aniónica. El centro Cl_2^- se descompone a su vez en una molécula Cl_2^0 y un electrón libre a temperatura ambiente. Como se había mencionado en el Capítulo II la ecuación de equilibrio que establece la concentración de vacancias catiónicas divalentes está dada por:

$$\frac{X_V^+ \cdot X_I^{++}}{X_{IV}} \approx \exp(-E/kT) \quad (1)$$

donde

X_V^+ son las vacantes catiónicas aisladas

X_I^{++} son los cationes divalentes

X_{IV} son los complejos dipolares (I-V), y

E es la energía de enlace de los dipolos (I-V)

Si X_I^0 es la concentración total de cationes divalentes en la matriz, X_{IV} el número de complejos dipolares y X^{++} el número

ro de cationes divalentes aislados (no asociados con vacancias en la red) entonces se puede escribir que:

$$X_I^0 = X_{IV} + X_I^{++} \quad (2)$$

Substituyendo ahora en la ecuación (1) la relación (2) y considerando que en situaciones de equilibrio electrostático, la cantidad de vacancias catiónicas aisladas será igual a la de cationes divalentes tenemos:

$$\frac{(X_V^+)^2}{X_I^0 - X_I^{++}} = \exp(-E/kT) \quad (3)$$

Ahora, debido a que X_I^0 es en general mucho mayor que X_I^{++} ; $X_V^+ \approx \sqrt{X_I^0}$, lo que significa que la concentración de vacantes catiónicas aisladas en la red será directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas divalentes. De acuerdo con este resultado y el proceso propuesto por Crawford y Nelson, es de esperar entonces que la eficiencia de coloración F, de la primera etapa, sea proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas divalentes catiónicas presentes en el cristal antes de ser irradiado.

Por otra parte, existen ciertas observaciones experimentales (47) (58) (59) del crecimiento de centros F en función de la concentración de impurezas catiónicas divalentes donde se obtiene que $n_F \propto \sqrt{C}$. En particular, en este trabajo para $KCl:Eu^{2+}$ se encuentra que $n_F \propto \sqrt{C}$ como se muestra en la figura 3.6. La obtención de esta relación podría, en principio, dar evidencia de la

validez del modelo propuesto por Crawford y Nelson para explicar la formación de centros F. Cabe hacer notar sin embargo, que en los modelos de Comins-Carrager y Aguilar *et al* donde las vacantes asociadas juegan el papel más importante, se obtiene también que $n \propto \sqrt{C}$. Este hecho establece por lo tanto que la obtención de la relación $n_F \propto \sqrt{C}$ no puede tomarse como evidencia de la validez ni del modelo de Crawford y Nelson ni de los de Comins y Carragher y el de Aguilar *et al*. Por otro lado, de acuerdo con los modelos de Comins y Carragher y de Aguilar *et al*, es de esperar que $\Delta N_d < F + \Delta Eu^{2+}$ donde ΔN_d es el número de dipolos destruidos, F es el número de centros F y ΔEu^{2+} es el número de iones divalentes de europio que han cambiado su valencia durante la irradiación.

En la figura 3.7 se puede observar la destrucción dipolar (ΔN_d), la producción de Centros F, y el número de iones de europio divalente que han cambiado su estado de valencia (ΔEu^{2+}) durante la irradiación para diferentes centros. La destrucción dipolar aumenta rápidamente en la primera etapa de irradiación y la transición a la segunda etapa de la formación de centros F no es el resultado del aniquilamiento de la concentración dipolar. Como puede apreciarse de esta figura $\Delta N_d \gg F + \Delta Eu^{2+}$ lo cual es un resultado semejante al obtenido previamente por Kao y Perlman. (44) Estos investigadores encontraron además que a bajas concentraciones de Eu^{2+} la destrucción dipolar era igual dentro del error experimental a la suma del número de centros F generados y de los iones de Eu^{2+} que habían cambiado de valencia durante la irradiación. Este resultado da evidencia de que los dipolos formados

por la impureza divalente y la vacancia catiónica son las trampas fundamentales de los defectos intersticiales generados como complemento de los centros F.

Por otro lado, para explicar el hecho de que en muestras altamente dopadas $\Delta N_d \gg P + \Delta Eu^{2+}$, Kao y Perlman sugirieron que este resultado era consecuencia del hecho de que la irradiación aceleraba considerablemente el proceso de agregación de los dipolos tal como lo sugiriera anteriormente Mucillo y Rolfe, para explicar que en KBr:Sr, el número de dipolos destruidos durante el proceso de la irradiación era mucho mayor que el número de centros F generados. Cabe hacer notar, sin embargo, que ni Mucillo y Rolfe, ni Kao y Perlman, mostraron alguna evidencia de que este proceso podría ocurrir durante la irradiación de sus muestras.

Con objeto de obtener evidencia de este proceso por vez primera, se realizaron las medidas reportadas en la fig. 3.8. Como se puede apreciar, se muestra la evolución de las intensidades de los espectros de absorción y de RPE de una muestra templada como función del tiempo de irradiación. La diferencia entre el decaimiento de una y otra curva puede explicarse si se considera que existen complejos de Eu^{2+} en las muestras irradiadas que contribuyen al espectro de absorción, pero que no contribuyen al espectro RPE.

Estos complejos pueden ser de dos tipos:

- i) Dipolos que han atrapado los defectos intersticiales inducidos por la irradiación.
- ii) Dímeros, trímeros etc., formados durante el tiempo en el que

se llevó a cabo la irradiación.

Teniendo ahora en cuenta que defectos puntuales cercanos al ión Eu^{2+} , producen únicamente una pequeña perturbación al campo cristalino cúbico actuando en el lugar del ión⁽²⁵⁾⁽⁴⁸⁾, parece razonable suponer que el atrapamiento del defecto intersticial, por el dipolo, no altera de manera significativa las transiciones ópticas del ión impureza en el campo cristalino cúbico dominante y los espectros de absorción y emisión de estos complejos sean similares a los de los dipolos aislados, pudiendo incluso superponerse a ellos. Por otro lado, se sabe que los espectros de absorción y emisión de los primeros productos de agregación (dímeros, trímeros, etc.) están superpuestos a los correspondientes a los dipolos Eu^{2+} ⁽⁴²⁾ vacancia-catiónica.

Con objeto de determinar si ambos tipos de complejos (i) y (ii) estaban presentes en las muestras irradiadas, se consideró primero que las diferentes disminuciones en las intensidades de los espectros de absorción eran debidos únicamente a los complejos (i). Por otra parte, ya que la concentración dipolar es casi igual a la concentración de iones Eu^{2+} antes de someter las muestras a irradiación, se espera que si el número de complejos (i) es restado de la concentración total de Eu^{2+} , el valor resultante es cercano a la concentración dipolar determinada por medio del espectro de RPE. Considerando que sólo un intersticial es atrapado por el dipolo Eu^{2+} vacancia - catiónica, el número de dipolos que han atrapado los defectos intersticiales es igual al número de centros F producidos. Se encontró que el número de iones de Eu^{2+} , determinado del espectro de absorción

después de efectuar la substracción mencionada antes, es todavía mucho mayor que la concentración dipolar como se ve en la fig. 3.7. Cabe hacer notar que si más de un defecto intersticial es atrapado por los dipolos, entonces la diferencia marcada anteriormente es mucho mayor. Este resultado obliga a pensar entonces que están presentes complejos del tipo (ii) en las muestras irradiadas. La concentración de estos agregados dipolares podría, sin embargo, ser el resultado del envejecimiento de las muestras a temperatura ambiente durante el tiempo transcurrido en las medidas. Con objeto de dilucidar si este era el caso, se realizaron medidas de ITC en muestras gemelas sin irradiar a 25°C. Se encontró que el proceso de agregación dipolar es muy lento a esta temperatura decreciendo el pico de ITC $\sim 2\%$ en ~ 300 min, lo cual es un tiempo más largo que aquél involucrado en las medidas como se ve en la fig. 3.5. Este resultado deja claro que el mayor número de agregados dipolares presentes en las muestras no son resultado del envejecimiento a temperatura ambiente. Por el contrario, puede establecerse que son el resultado de un aumento en el proceso de agregación dipolar causada por la irradiación -X. Debido a este hecho y a que los iones de Eu^{2+} cambian su estado de valencia durante⁽⁵⁴⁾ la irradiación, no se obtuvo en este caso una relación lineal entre el número de centros F producidos y el de dipolos Eu^{2+} -vacancia catiónica destruidos por irradiación. Sin embargo, se pone en evidencia que el hecho de haber demostrado una vez más que se cumple que $\Delta N_d > F + \Delta \text{Eu}^{++}$, indica la importancia del efecto de la irradiación de la agregación dipolar y en la posible formación de fases precipitadas.

En la figura 3.11 se muestran las curvas de crecimiento del centro F para un cristal templado, uno envejecido a temperatura ambiente conteniendo la fase de Suzuki y otro envejecido por 1200 hrs a 200°C en el cual la impureza ha precipitado, formando fases tipo EuCl_2 . En esta figura, puede verse que la eficiencia de coloración no se modifica apreciablemente entre el cristal conteniendo la fase de Suzuki y el templado, en donde los dipolos aislados son los complejos mayoritarios, mientras que la fase estable EuCl_2 reduce marcadamente el crecimiento de los centros F, el cual es comparable a aquél del cristal puro.

El que exista independencia de la primera etapa de coloración con el proceso de precipitación de la impureza en la fase metaestable de Suzuki, sugiere que estos precipitados están contribuyendo a la coloración de manera similar a los dipolos aislados, mientras que en el caso de las estructuras que precipitan en la estructura EuCl_2 , indica que estos precipitados no son buenas trampas para los intersticiales inducidos por la irradiación. Por otro lado, como ya vimos en la figura (3.10) existe una falta de correlación entre la producción de centros F, que permanece constante y la concentración de dipolos al transcurrir el tiempo después del templado, pues esta concentración de dipolos disminuye. De aquí podemos inferir, ya que N_d disminuye mientras la coloración F permanece constante, que los primeros productos de agregación tales como dímeros, trímeros, etc. serán igualmente eficientes en el atrapamiento de intersticiales que los dipolos aislados.

Conclusiones

La destrucción dipolar en $KCl:Eu^{2+}$, como resultado de la irradiación X es debida a tres mecanismos operando simultáneamente

- a) Atrapamiento intersticial
- b) Cambio de valencia de los iones eurupio divalente formando los dipolos
- c) Agregación dipolar inducida por la irradiación.

Hasta donde sabemos, es en este trabajo donde por primera vez se muestra evidencia experimental de que el proceso de agregación dipolar se incrementa considerablemente con la irradiación. Las correlaciones entre la 1ª etapa de coloración y la raíz cuadrada de la concentración de impurezas, fig. 3.6, apoyarían los modelos de Crawford-Nelson, Comins-Carragher y Aguilar et al para la formación del centro F, en los cuales este tipo de dependencia es predicha. Sin embargo, el estudio de la variación de la concentración de dipolos aislados durante el proceso de coloración indica que estos complejos son las trampas de los defectos intersticiales como lo consideran Comins y Carragher y Aguilar et al en sus modelos y no las vacantes aisladas como sugieren Crawford y Nelson. Cabe hacer notar, sin embargo, que en ninguno de estos modelos se considera la posibilidad de que los iones impureza puedan agregarse o precipitarse y/o cambiar su estado de valencia durante la irradiación. Por lo cual, sería de gran interés incluir estos efectos en los modelos mencionados antes. Se

estableció además que los primeros productos de agregación tales como dímeros, trímeros así como la fase de Suzuki etc son tan buenas trampas de intersticiales como lo pueden ser los dipolos. Sin embargo, precipitados con estructura EuCl_2 parecen ser muy malas trampas para los defectos intersticiales.

LISTA DE ILUSTRACIONES

- Fig. 1.1.- Defectos Schottky y Frenkel en un cristal iónico.
- Fig. 1.2.- Predicciones del modelo del ión puntual y la ley de Ivey para la banda F.
- Fig. 1.3.- Espectro de absorción óptica mostrando las bandas producidas por los centros F y sus agregados en KCl a 77K después de proceder a colorear aditivamente a 500C y blanquear ópticamente a temperatura ambiente.
- Fig. 2.01.- (1) Curva de coloración F simulada con computadora⁽³⁰⁾.
(2) Curva de coloración F experimental en NaCl a una dosis de 30 000 R/min.
- Fig. 2.1.- Densidad optica de KCl:Ca irradiado con rayos X
a) Después de expuesto a los rayos X a 195°K
b) Calentado a 263°K
c) Después de 5 min. de iluminación con luz F a 195°
- Fig. 2.2.- Modelo para centros X_2^- (X es un halogeno).⁽¹⁰⁾
(a) Modelo sugerido por Castner y Känzig para centros orientados como $\langle 110 \rangle$
(b) Centros orientados en la dirección $\langle 100 \rangle$ debido a la irradiación en cristales con complejos vacancia-impurezas divalentes.
- Fig. 2.3.- Bandas de Absorción Optica de KBr + 0.1 mol % de Ca, sometido a rayos X (a) 1 hora, (b) 3 horas (c) 17 horas. La línea punteada es el resultado de la substracción de (a) y (c).⁽¹⁰⁾

- Fig. 2.4.- Relaciones entre las alturas de las bandas D_3 , H-N y F en KBr + 0.1 mol % CaBr₂. La curva de la suma fue obtenida de añadir la altura de la banda H-N multiplicada por 1.4 a la banda D_3 .⁽¹⁰⁾
- Fig. 2.5.- Modelos posibles para los centros H-N y D_3 .⁽¹⁰⁾
- Fig. 2.6.- Relación entre la concentración de dipolos destruidos I-V entre F durante irradiación X.
- Fig. 3.1.1. Espectro de absorción óptica a temperatura ambiente de Eu²⁺ en KCl para un cristal recién templado y niveles de energía asociados con esas bandas.
- Fig. 3.2.- (a) Espectro de absorción óptica de Eu²⁺ en KCl a una concentración de 300 ppm envejecido durante cinco años a TA
(b) Cristal envejecido durante 1200 h a 200°C
- Fig. 3.3. (a) y (b). Espectros de emisión de Eu²⁺ en KCl recién templado (3.3/a) (419 nm) y envejecido durante 5 años a temperatura ambiente (427 nm)
- Fig. 3.3.- Espectro de emisión de Eu²⁺ en KCl excitado a 350 nm de un cristal envejecido por 1200 hrs a 200°C, con sus respectivas componentes a 410, 419, 439 y 478 nm.
- Fig. 3.4.- Espectro de absorción óptica de un cristal de KCl dopado con 580 ppm de Eu²⁺ después de templarse de 600°C (línea punteada) y después de irradiarse a temperatura ambiente durante 130 hrs. (línea continua).

- Fig. 3.5.- Curvas de crecimiento de centros F como función de la concentración de Eu^{2+} con el tiempo de irradiación.
- Fig. 3.6.- Relación entre la 1.ª etapa de coloración y la concentración de impureza
- Fig. 3.7.- Destrucción dipolar (ΔN_d), producción de centros F (F) y número de iones Europio divalente que han cambiado su estado de valencia (ΔEu^{2+}) durante la irradiación.
- Fig. 3.8.- Decaimiento de intensidades de los espectros de absorción óptica y RPE como función del tiempo de irradiación.
- Fig. 3.9.- Producción de centros F y concentración de Eu^+ (normalizada a la unidad) inducida por 30 min. de irradiación como función del tiempo transcurrido entre el templado y la irradiación.
- Fig. 3.10.- Eficiencia de la coloración (normalizada a la unidad) como función del tiempo de envejecimiento a 100°C . Decaimiento dipolar, intensidades de las bandas de emisión cuyo máximo está a 419 y 427 nm.
- Fig. 3.11.- Curvas de coloración de un cristal templado (\circ), el mismo envejecido (25°C) se nota el aumento en la coloración debido a que las impurezas están precipitadas formando la fase de Suzuki (Δ), uno puro y uno envejecido (200°C) (∇) fases de Suzuki disueltas.
- Fig. 3.12.- Eficiencia de la coloración (normalizada a la unidad) como función del tiempo de envejecimiento a 200°C . Decaimiento dipolar y evolución de las intensidades de las componentes del espectro de emisión a 410, 419, 439 y 478 nm.

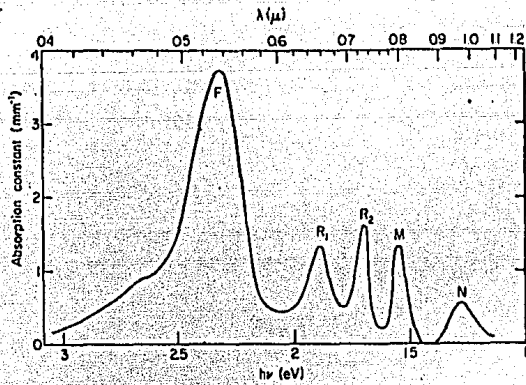
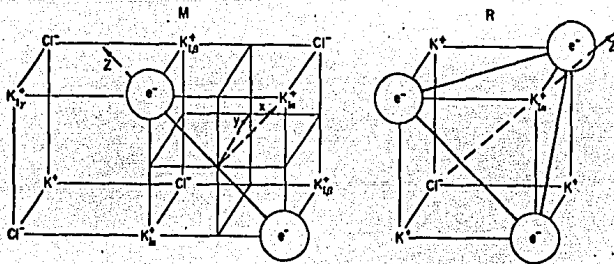


Fig. 1.3 Espectro de absorción óptica mostrando las bandas producidas por los centros F y sus agregados en KCl a $\sim 77^\circ\text{K}$ después de proceder a colorear aditivamente a 500°C y blanquear ópticamente a temperatura ambiente. [Van Doorn (1962)]



Modelos de los centros agregados M y R en KCl de acuerdo a Van Doorn y Haven y Pick como se ve en la figura del centro M consiste en dos centros F en lugares aniónicos vecinos, mientras que el centro R consiste de tres centros F que forman un triángulo equilátero. Las bandas R_1 y R_2 mostradas en la figura anterior corresponden a transiciones internas del centro R. Al centro N le corresponde una configuración F_4 .

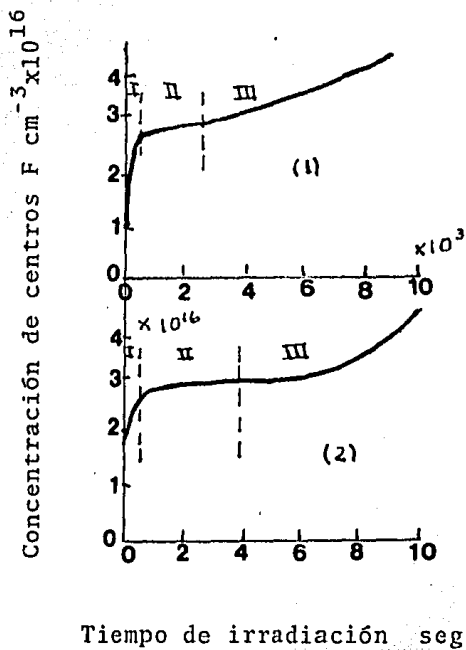


Fig. 2.01 (1) Curva de coloración F simulada con computadora. (30)
 (2) Curva de coloración F experimental en NaCl a una dosis de 30000 R/min.

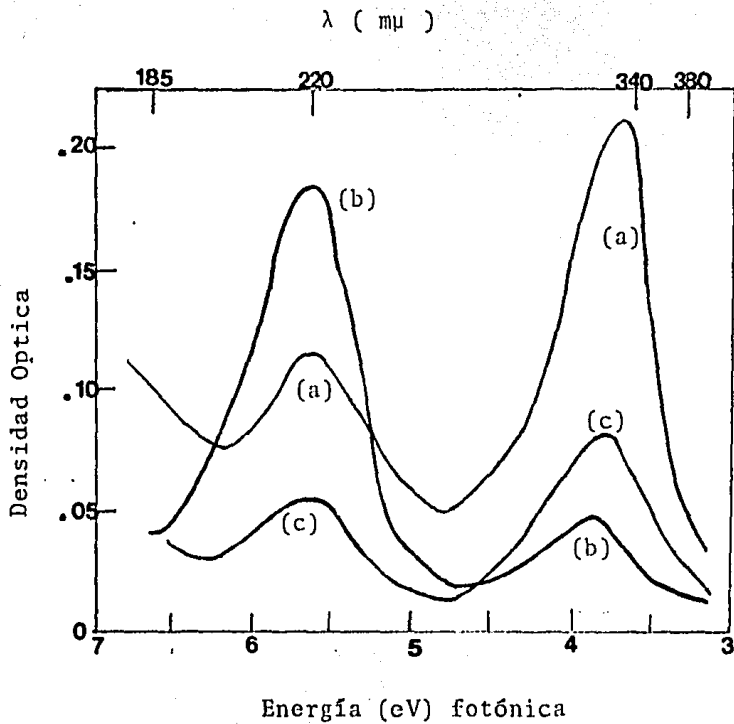


Fig. 2.1.- Densidad Optica de KCl:Ca irradiada con rayos X
 a) Después de expuesto a los rayos X a 195°K
 b) Calentado a 263°K
 c) Después de 5 min. de iluminación con luz F a 195°K

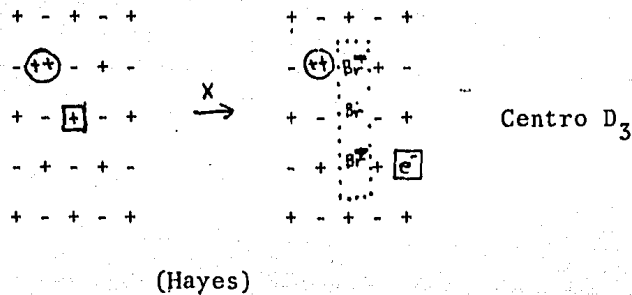
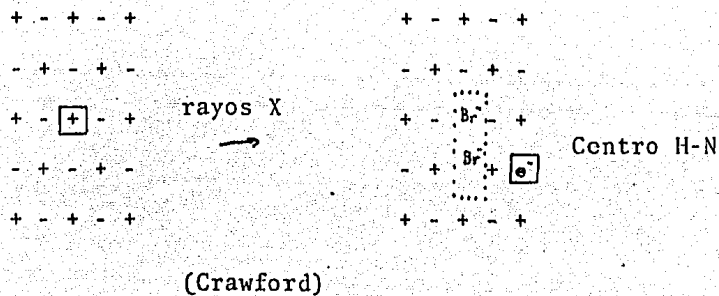


Fig. 2.2.- Modelos posibles para los centros H-N y D₃⁽¹⁰⁾

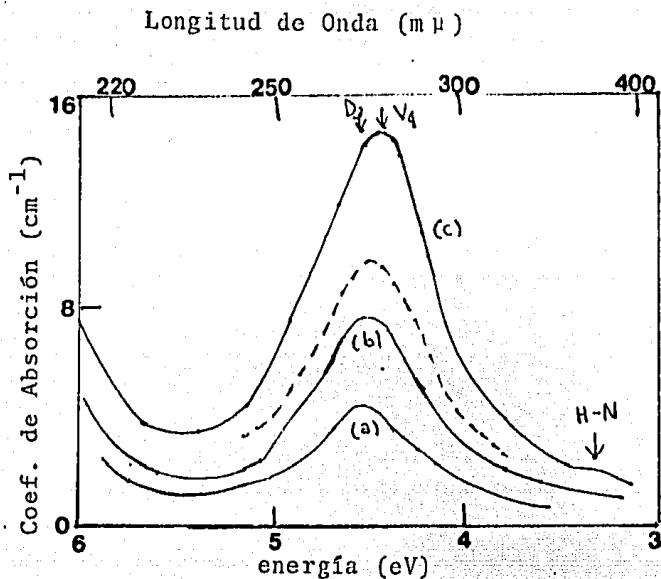


Fig. 2.3.- Bandas de Absorción Óptica de KBr + 0.1 mol % de Ca, sometido a rayos X (a) 1 hora, (b) 3 horas (c) 17 horas. La línea punteada es el resultado de la substracción de (a) y (c) (10)

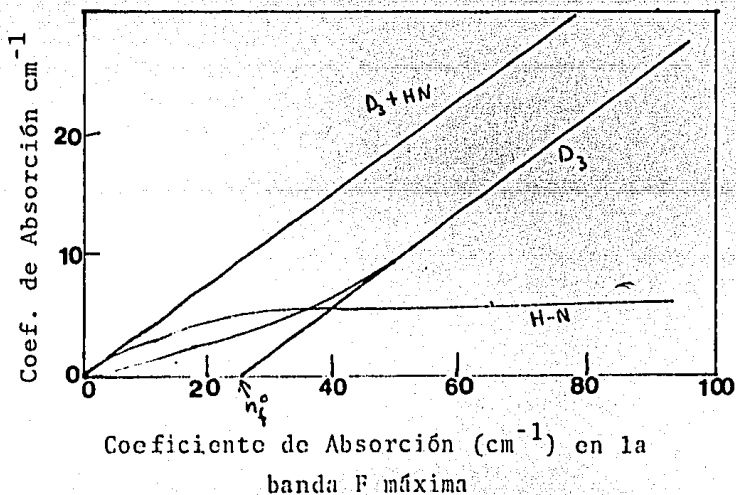


Fig. 2.4.- Relaciones entre las alturas de las bandas D_3 , H-N y F en KBr + 0.1 mol % CaBr $_2$. La curva de la suma fue obtenida de añadir 2 la altura de la banda H-N multiplicada por 1.4 a la banda D_3 (10)

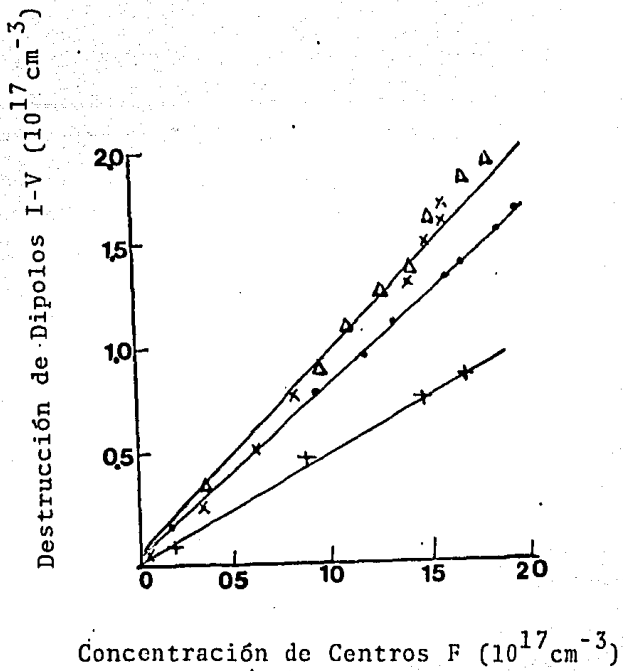


Fig. 2.5.- Relación entre la concentración de dipolos destruidos I-V entre F durante irradiación X. Marat-Mendes-Comins

- X, Δ Muestras templadas e irradiadas con rayos X a 293 K
- Muestra templada e irradiada con rayos X a 273 K
- + Muestra no templada irradiada con rayos X a 293 K

KCl:Eu²⁺

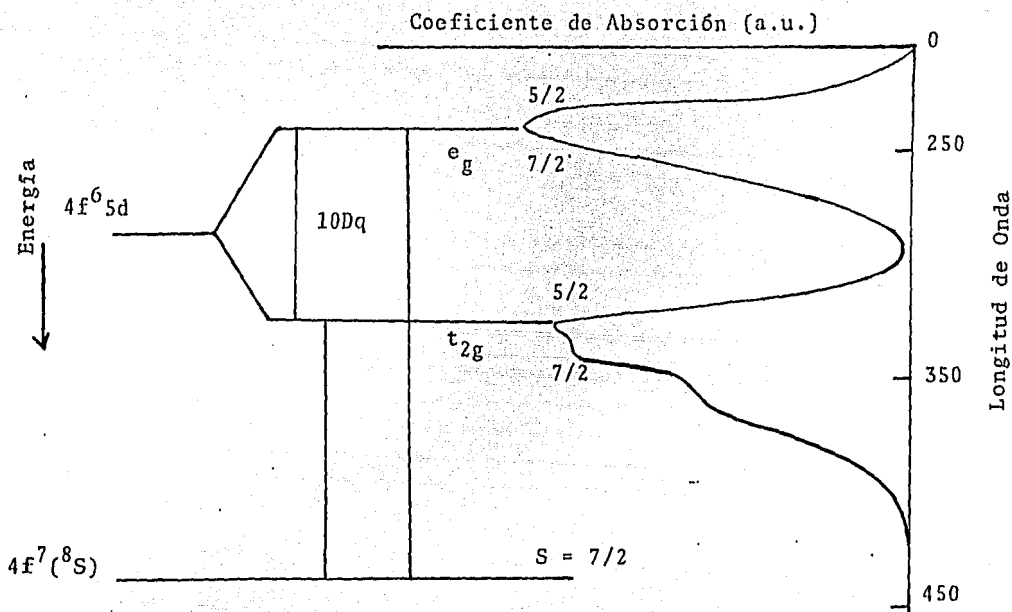
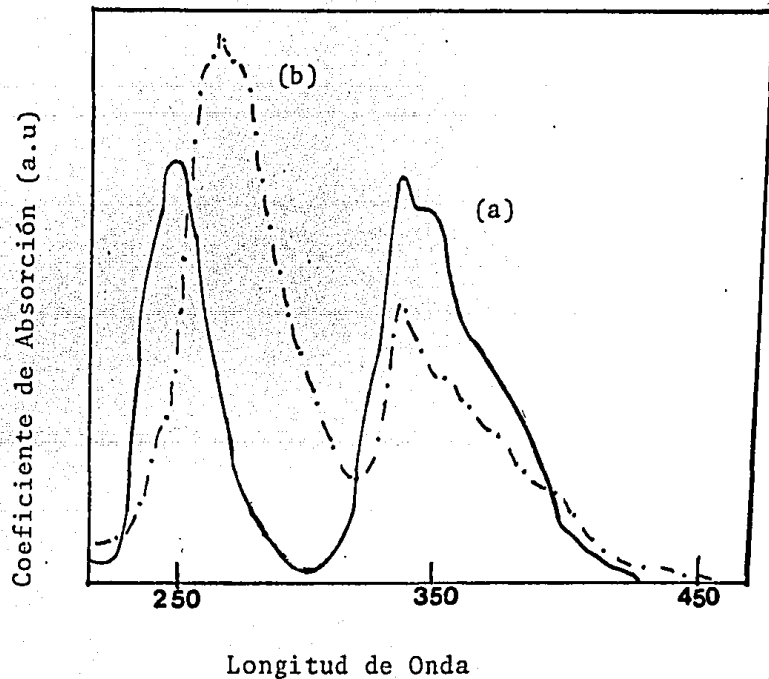


Fig. 3.1 .- Espectro de Absorción óptica a temperatura ambiente de Eu²⁺ en KCl para un cristal recién templado y niveles de energía asociados con esas bandas.



3.2(a) y 3.2(b). Espectro de Absorción Óptica de Eu^{2+} en KCl a una concentración de 300 ppm envejecido durante cinco años a TA (b) cristal envejecido durante 1200 h a 200°C

Intensidad luminosa

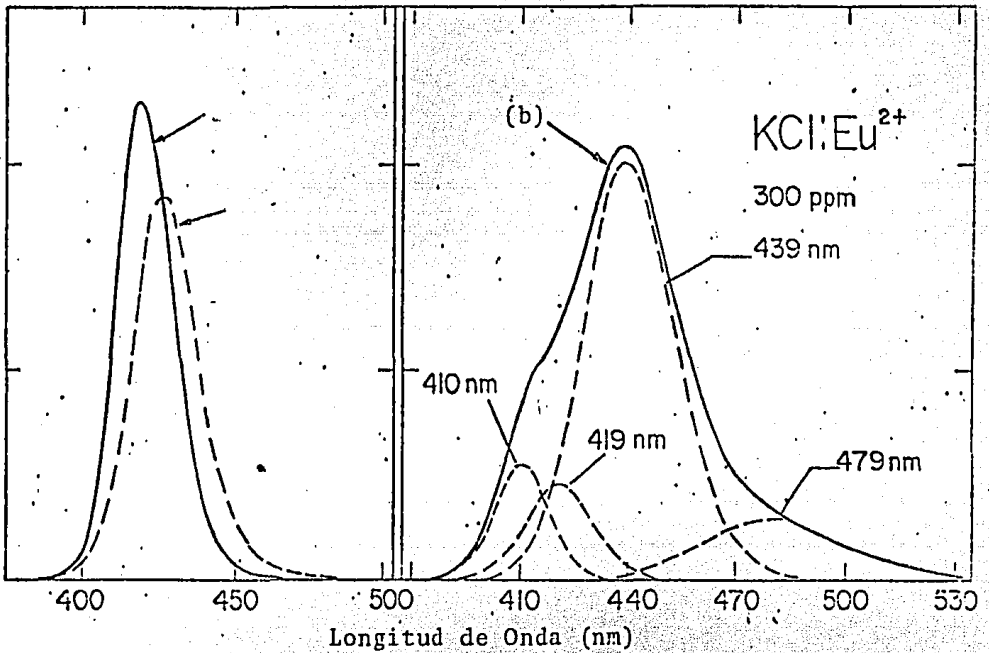


Fig. 3.3(a) y (b).- Espectros de emisión de Eu^{2+} en KCl recién templado (3.3.a) (419 nm) y envejecido durante 5 años (b) (427nm)

Fig. 3.3. .- Espectro de emisión de Eu^{2+} en KCl excitado a 350 nm de un cristal envejecido por 1200 hrs a 200°C , con sus respectivas componentes a 410, 419, 439 y 478 nm.

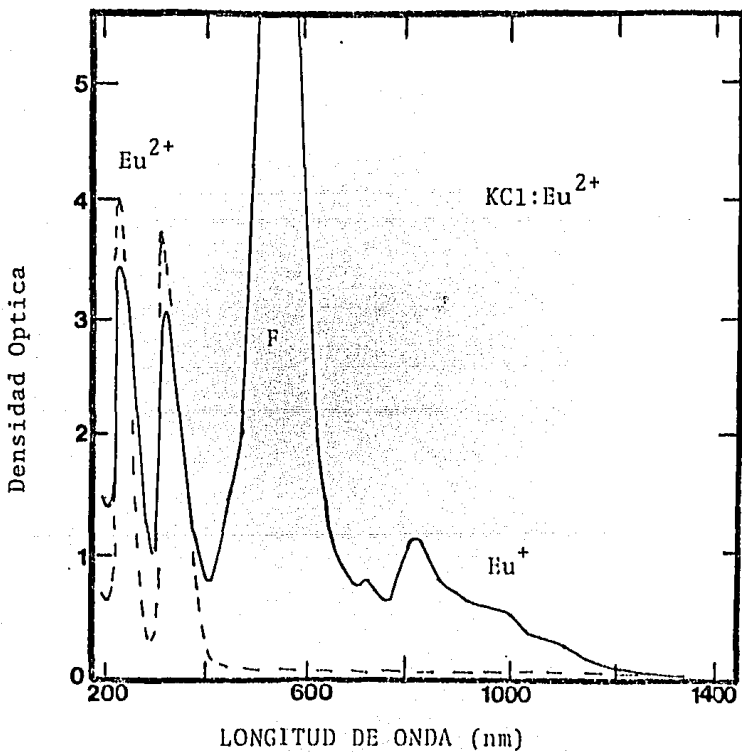


Fig. 3.4.- Espectro de Absorción Óptica de un cristal de KCl dopado con 580 ppm de Eu^{2+} después de templarse de 600°C . (línea punteada) y después de irradiarse a temperatura ambiente durante 130 hrs. (línea con tñua)

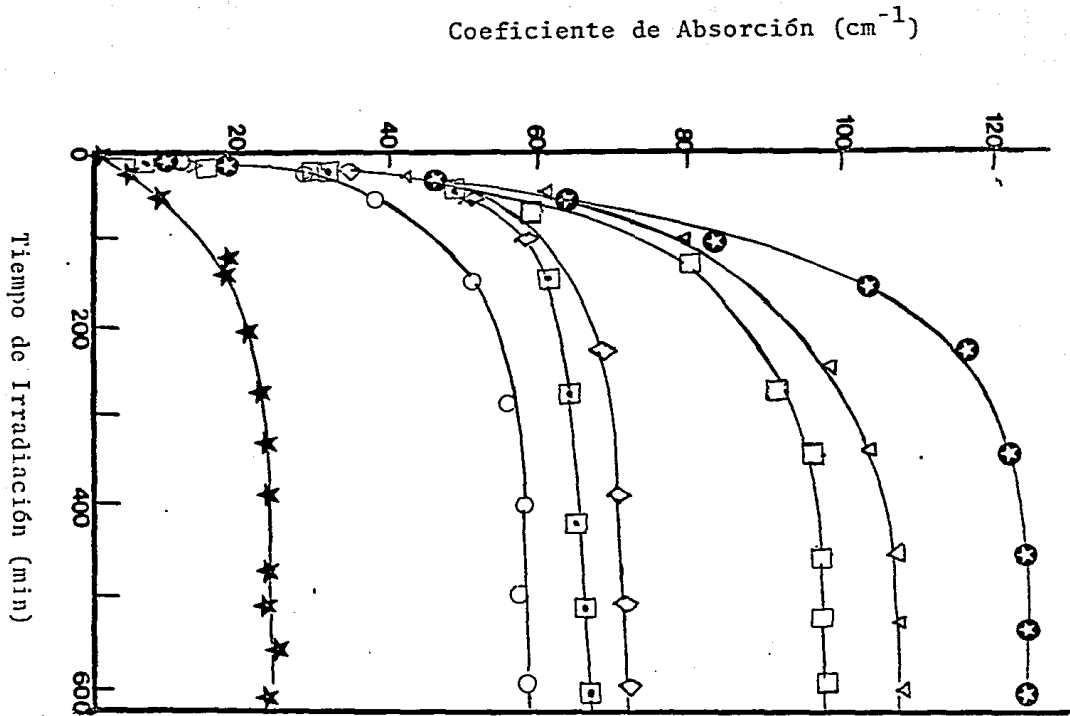


Fig. 3.5.- Curvas de crecimiento de centros F como función de la concentración de Bu²⁺ con el tiempo de irradiación. ★ puro, ○ 50 ppm, ◻ 100 ppm, ◇ 150 ppm, □ 290 ppm, ▽ 320 ppm, ⊕ 540 ppm.

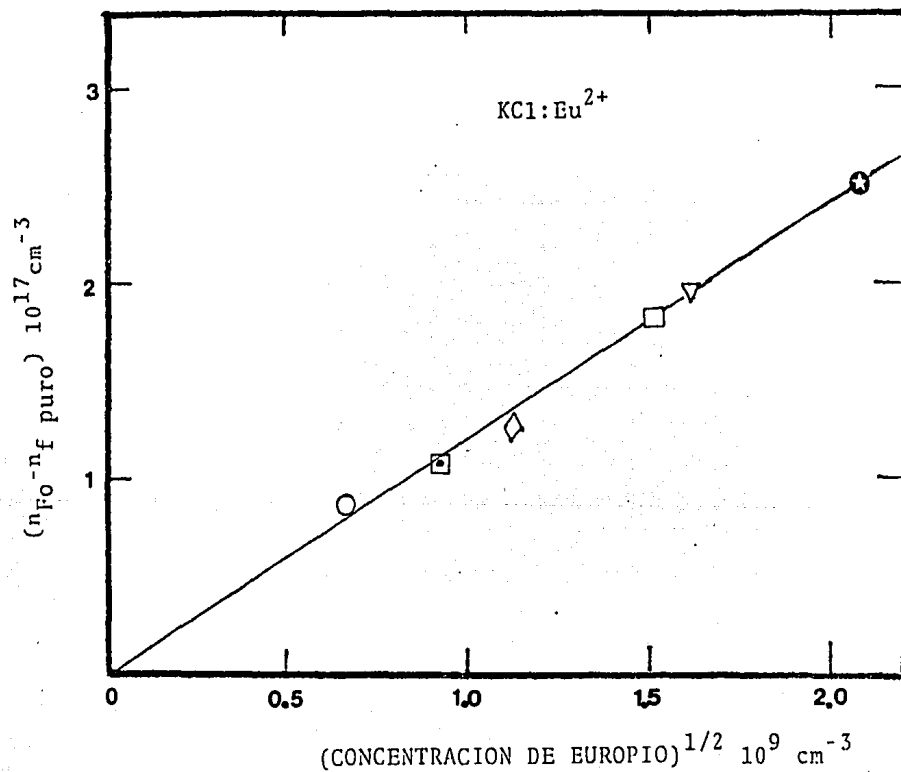
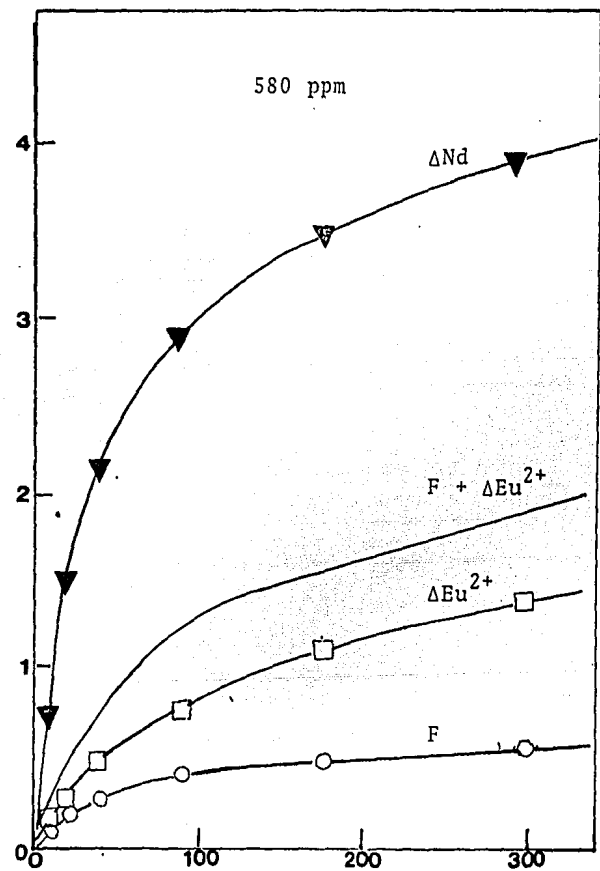
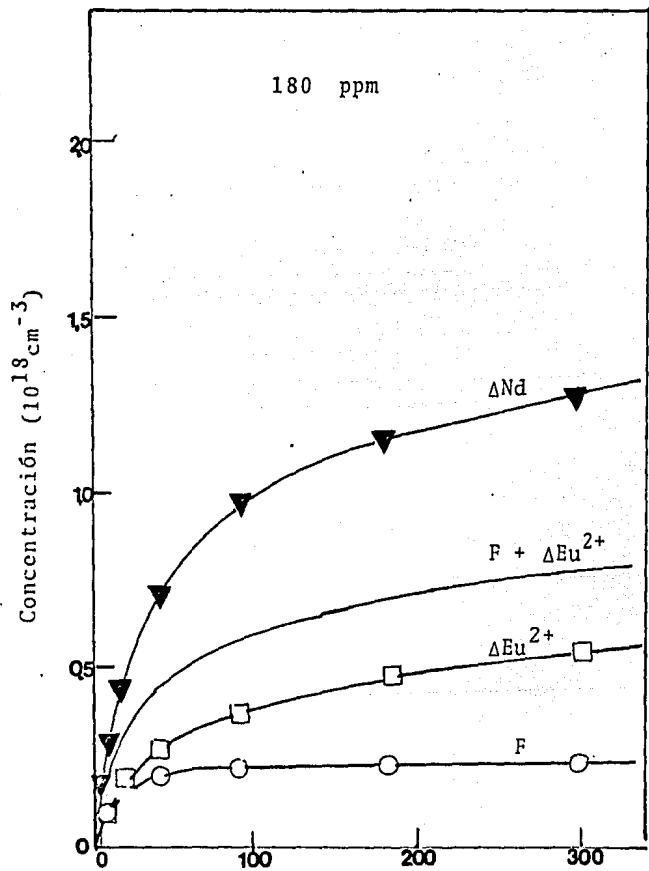


Fig. 3.6.- Relación entre la 1a. etapa de coloración y la concentración de impureza. El valor de centros F en la primera etapa, a un cristal puro lo llamamos n_f puro, sustraído de n_{F0} cuyos valores los obtuvimos de la fig. 3.5



TIEMPO DE IRRADIACION (min)

Fig. 3.7.- Destrucción dipolar (ΔNd), producción de centros F(F), y número de iones Europiodivalente que han cambiado su estado de valencia (ΔEu^{2+}) durante la irradiación.

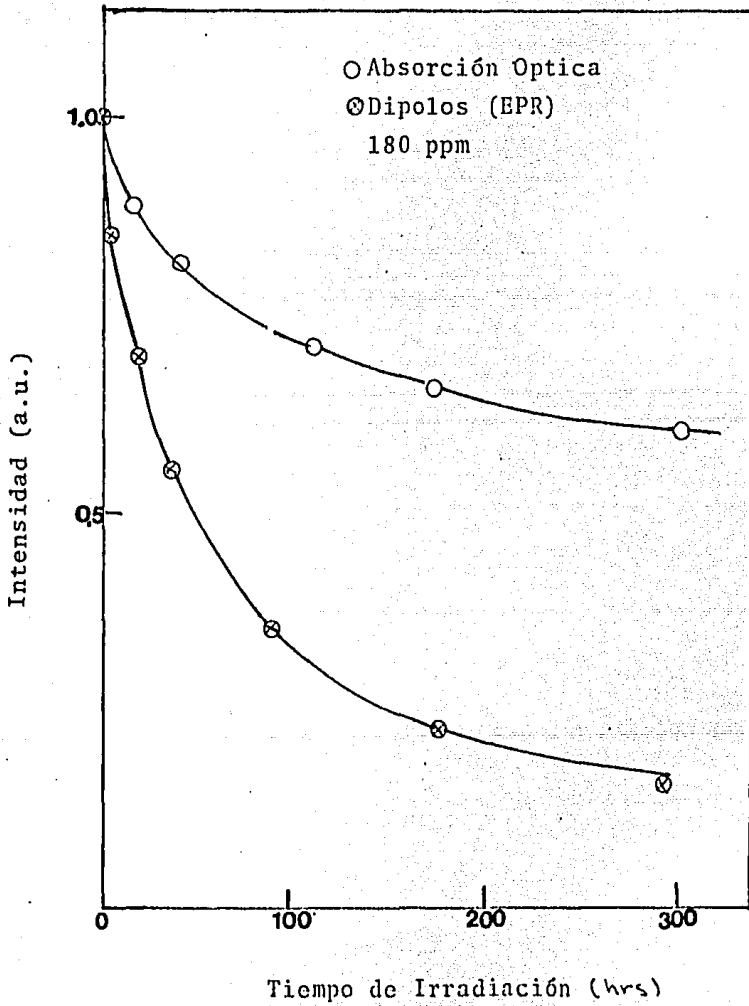


Fig. 3.8.- Decaimiento en Intensidades de los espectros de absorción óptica y RPE como función del tiempo de irradiación.

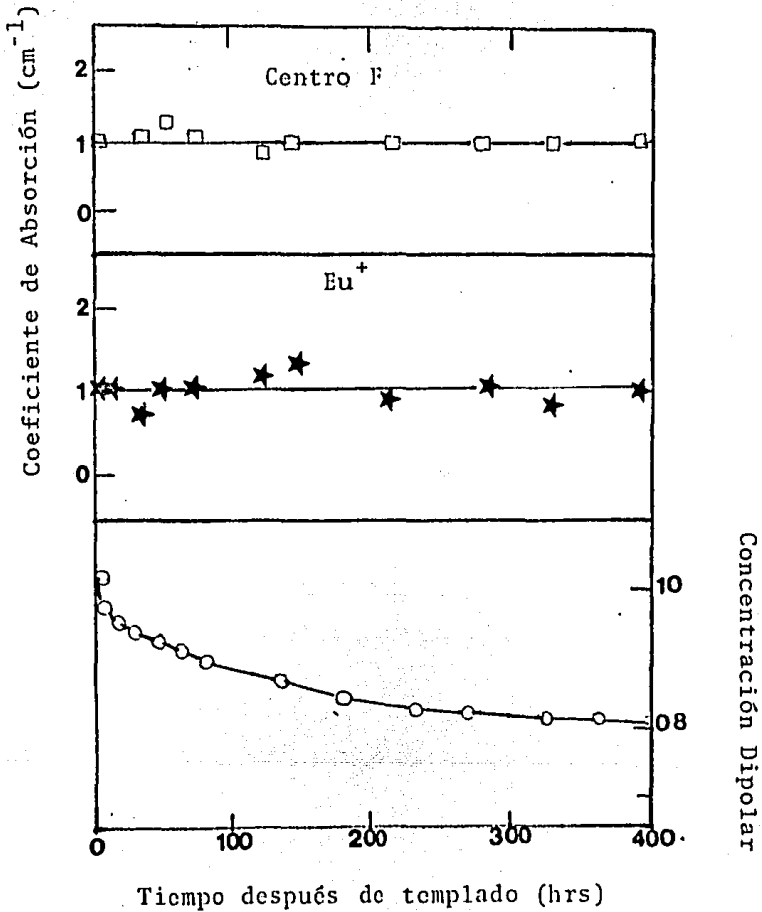


Fig. 3.9.- Producción de centros F y concentración de Eu^{+} (normalizada a la unidad) inducida por 30 min de irradiación como función del tiempo transcurrido entre el templeado y la irradiación.

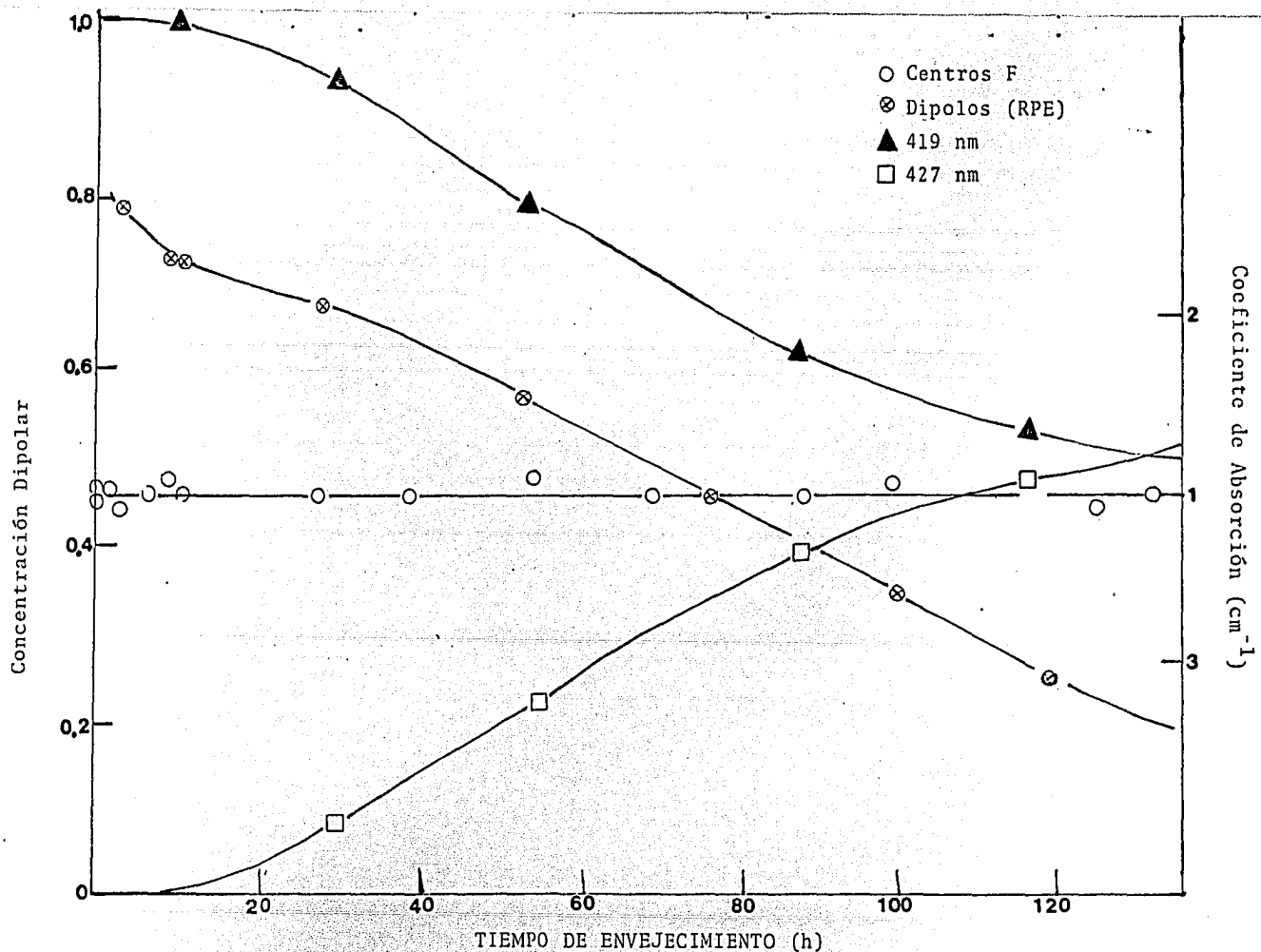


Fig. 3.10.- Eficiencia de la coloración (normalizada a la unidad) como función del tiempo de envejecimiento a 100°C. Decaimiento dipolar, intensidades de las bandas de emisión cuyo máximo está a 419 y 427 nm.

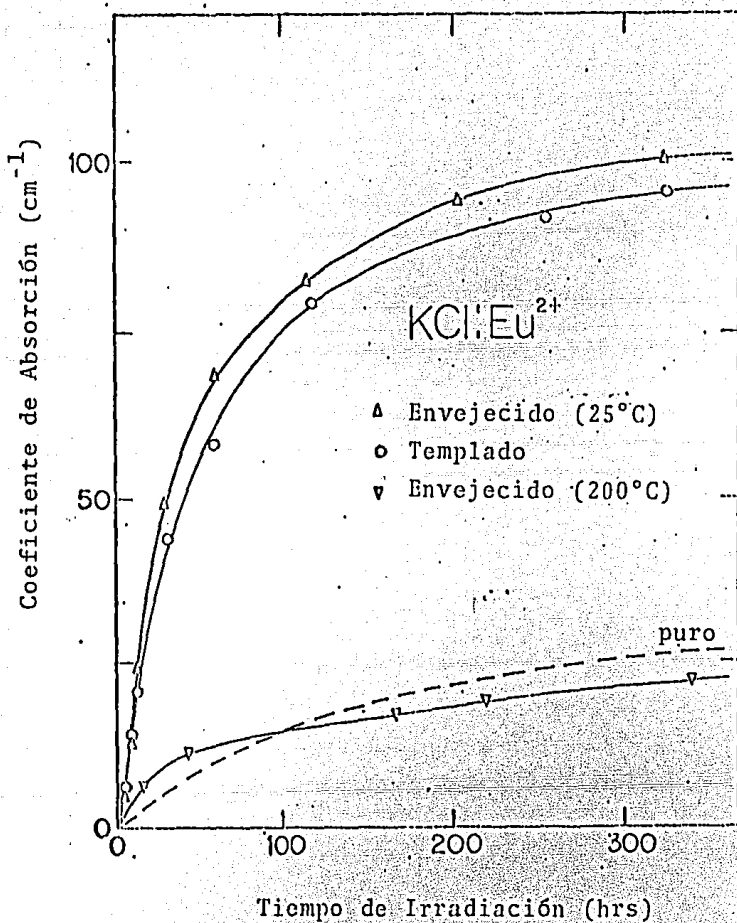


Fig. 3.11.- Curvas de coloración de un cristal templado (\circ), el mismo envejecido (25°C) se nota el aumento en la coloración debido a que las impurezas están precipitadas formando la fase de Suzuki (Δ), uno puro y uno envejecido (200°C) (∇) fases de Suzuki disueltas.

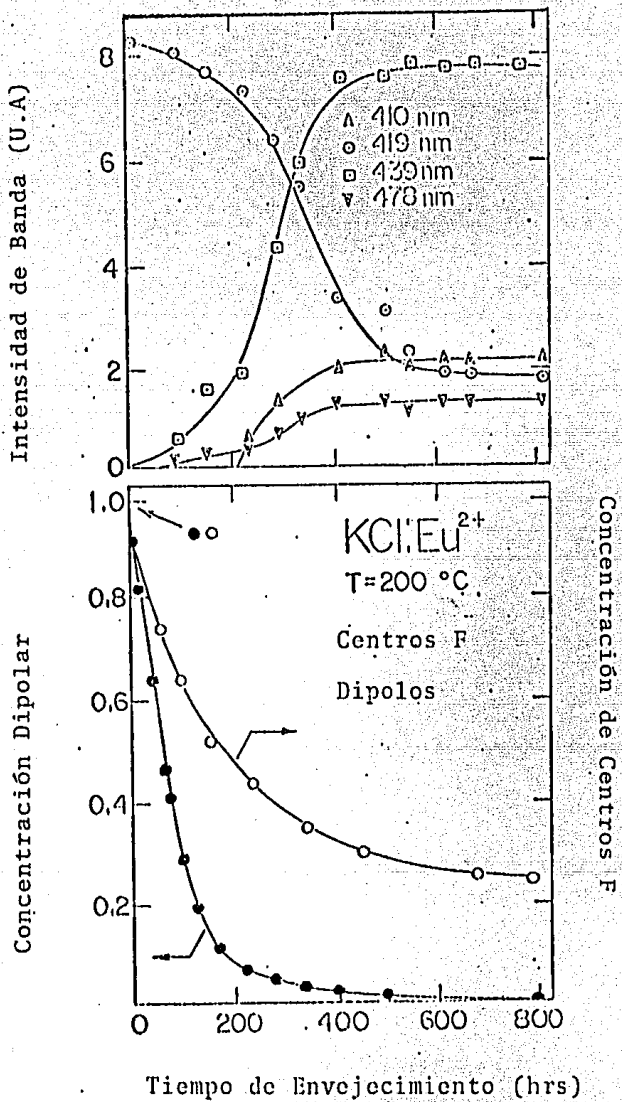


Fig. 3.12.- Eficiencia de la coloración (normalizada a la unidad) como función del tiempo de envejecimiento a $200^{\circ}C$. Decaimiento dipolar y evolución de las intensidades de las componentes del espectro de emisión a 410, 419, 439 y 478 nm.

APENDICE 1

- 1.- El centro F es la vacancia iónica negativa que contiene un electrón atrapado, de manera que el número de cargas en la red iónica normal es mantenido.
- 2.- El centro V es la vacancia iónica positiva cuyos vecinos tienen el mismo número de huecos como cargas faltantes de la red iónica normal.
- 3.- El centro H es un átomo intersticial iónico negativo combinado con un ion de la red tal que un ion molecular comparte un lugar de la red normal. El centro H no tiene carga neta comparado con la red perfecta.
- 4.- Si un centro F, V ó H es adyacente a una impureza el defecto compuesto puede ser especificado por subíndices. Así un F_A es un centro F adyacente a una impureza catiónica; V_{OH} es una vacancia iónica positiva próxima a una impureza substitucional OH^- .
- 5.- Un agregado de defectos puntuales se especifica por un subíndice numérico, por ejemplo F_3 son los tres centros F adyacentes.
- 6.- Los defectos especificados del 1 al 5 tienen la misma carga que la red perfecta. Si la carga es diferente de la red un superíndice sigue al símbolo del defecto. Por ejemplo una vacancia iónica negativa en un halogenuro alcalino que no contiene un electrón puede ser F^+ donde la vacancia vacía

es una carga electrónica más positiva que un ion negativo en la red de halogenuro perfecta.

7.- Los centros para los cuales el número de iones (átomos) es igual al número de lugares en la red no son defectos iónicos en el sentido comunmente aceptado y no se les asigna letra. Se designan por especificar el ion o molécula involucrada. Un hueco auto atrapado en KCl o NaCl es un centro $[Cl_2^-]$ y un hueco atrapado en una red Cl^- y un sustitucional vecino Br^- es un centro $[ClBr^-]$. Esta notación también puede utilizarse para impurezas sustitucionales.

8.- El superíndice de la valencia del centro y puede colocarse dentro de los paréntesis, describiendo el centro y no la carga con respecto al cristal. La carga del defecto con respecto a la red puede colocarse fuera del paréntesis. Por ejemplo $[ClBr^-]^+$

APENDICE 2

Espectrofotómetro de Absorción Óptica

El espectrofotómetro de Absorción Óptica que utilizamos fue el Perkin-Elmer modelo 330. Dicho aparato emplea dos lámparas; la primera de Deuterio (185 nm a 350 nm) y la segunda de Tungsteno (350 nm a 2650 nm). La luz emitida de la fuente luminosa pasa a través de un monocromador de doble rejilla dividido el haz inicial monocromático en dos haces también monocromáticos. Uno de tales haces es enviado a la muestra de la cual se desea obtener el espectro de absorción y el otro pasa a través de una muestra "patrón" o de referencia. Después los haces monocromáticos se recombinan y se convierten a una señal eléctrica por medio de un fotomultiplicador. La señal es amplificada, pasando a un discriminador que separa y compara las intensidades del haz proveniente de la muestra con el de referencia. Esto se muestra esquemáticamente en la figura A.2.1 Finalmente la señal es procesada por una unidad central y el resultado computacional se presenta como una gráfica.

Espectrofotómetro de Fluorescencia

La luminiscencia es resultado de la absorción de luz y subsecuentemente de emisión por una molécula. En el caso de la fluorescencia la emisión lumínica será de menor energía a la incidente en una cantidad que corresponde a la pérdida debida a la relajación vibracional. Dado que el proceso luminiscente depende de la energía de excitación de una longitud de onda (λ_1) y la emisión será a una mayor longitud de onda (λ_2) se tiene una fuente (150 watts) de Xenon, un monocromador que proporcione luz de excitación selectiva a la muestra (monocromador de excitación), un monocromador que afecte la dispersión de la luz emitida de la muestra (monocromador de emisión), un detector y una graficadora. La luz es emitida por la muestra en todas direcciones. La luz emitida puede compararse a un fondo "cero" además se compara a la luz transmitida por el haz incidente como se hace en espectroscopía de absorción. La luminiscencia en sólidos se realiza a un ángulo de 45° con la luz incidente. El diagrama de bloques del espectrofotómetro de Fluorescencia Modelo 650-10 que fué utilizado se muestra a continuación en la fig. A.

APENDICE 3

La técnica de corrientes termoiónicas consiste en una despolarización térmicamente estimulada en nuestro caso de un cristal, de KCl:Eu^{2+} donde se desprecia la interacción dipolo-dipolo debido a que el sólido considerado tiene un tipo único de defecto con carácter dipolar en concentración suficientemente baja. Se considera que la relajación de los dipolos está caracterizada por un tiempo $\tau(t)$ y que estos en ausencia de campo eléctrico están orientados al azar. A baja temperatura se aplica un campo eléctrico estático de 15 KV/cm durante 3 minutos con objeto de polarizar la muestra cristalina y orientar los dipolos. Después el cristal se enfría a una temperatura mucho menor que a la que se polarizó de manera que el movimiento iónico sea impedido, la polarización electrónica y atómica se relaja mientras la dipolar permanece "congelada". En seguida se incrementa la temperatura uniformemente a 7K/min y se detecta la corriente de descarga con un electrómetro Keithley modelo 616. Esta señal fue considerada función de la temperatura, graficándose en una graficadora de dos canales x-t. Esquemáticamente se representa un experimento de ITC en la figura A.3.1⁽⁴⁹⁾ con las variaciones que sufren T, E e I en cada paso del proceso. Un termopar de cromel-alumel embebido en una muestra de cristal puro de NaCl fue colocado cerca de la muestra con objeto de conocer la temperatura con mayor precisión. El sistema de detección tiene una sensibilidad de 10^{-16} Amp. y la reproducibilidad de las medidas está dentro de

un $\pm 2\%$.

De las ecuaciones de Debye y en la condición de máximo del pico de Debye se pueden obtener los parámetros de relajación en un sólido E y τ_0 . Al incrementar la temperatura lentamente en el cristal el proceso de relajación es térmicamente activado y si la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura es de tipo Arrhenius, se puede expresar como

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left\{ \frac{E}{kt} \right\} \quad (3.1)$$

Al iniciar el calentamiento de la muestra tendremos una cierta polarización $P(0)$ y al finalizar la depolarización $P(\infty) = 0$, por lo que la ecuación de Debye adquiere la forma

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau} \quad (3.2)$$

cuya solución es de la forma

$$p(t) = p(0) \exp \left\{ - \int_0^t \frac{dt'}{\tau} \right\} \quad (3.3)$$

La densidad de corriente de depolarización viene dada por

$$j = - \frac{dp(t)}{dt} = \frac{p}{\tau} \quad (3.4)$$

es decir

$$j = \left(\frac{p(0)}{\tau} \right) \cdot \exp \left\{ - \int_0^t \frac{dt'}{\tau} \right\} \quad (3.5)$$

si suponemos un ritmo de calentamiento $b = \frac{dt}{dt}$ la ecuación ante-

rior queda como:

$$j(t) = \left(\frac{p(0)}{\tau_0} \right) \cdot \exp \{ -e/kt \} \exp \left\{ - \int_{t_0}^t (b\tau_0)^{-1} \exp \{ -E/kt' \} dt' \right\} \quad (3.6)$$

cuando el ritmo de calentamiento es lineal b=cte.

En el caso de halogenuros alcalinos Dreyfus⁽⁵¹⁾ demostró que la polarización a temperaturas a bajo de 0°C era debida a la orientación de los dipolos iónicos compuestos por impurezas divalentes y vacancias alcalinas. La corriente de depolarización que se incrementa con la temperatura se caracteriza por bandas a temperaturas diferentes.

La banda de corriente termoiónica presenta estas propiedades:

- a) La temperatura a la cual el máximo de la banda ocurre (T_m) está relacionada con el tiempo de relajación y su energía de activación por la expresión

$$T_m^2 = \frac{b E_T (T_m)}{k} \quad \text{donde } b = \frac{dt}{dt}$$

- b) En el límite de baja temperatura la energía de activación está dada por la pendiente inicial de L_{nj}

$$L_{nj} = \text{cte} (- E/kt)$$

- c) A una $t \gg 0^\circ K$ se está lejos de las condiciones de saturación así que la intensidad de corriente es directamente proporcional al campo polarizante y nos viene dada por el área

bajo la curva de ITC.

$$\Lambda_0^\infty = \int_0^\infty I dt = S \int_0^\infty j dt = S \int_0^\infty - \frac{dP}{dt} = S \cdot P(0)$$

siendo S el área de la muestra.

Si el contenido de impureza es de N dipolos por unidad de volúmen, momento dipolar μ ; $P_0 = N\mu \langle \cos \theta_i \rangle$ donde $\langle \cos \theta_i \rangle$ es el valor medio del coseno del ángulo que forma el momento dipolar $\vec{\mu}_i$ con el campo eléctrico \vec{E}_p . Cada orientación posible es afectada por un factor de Boltzmann $\exp \{ \vec{\mu}_i \cdot \vec{E} / kT_p \}$ con lo que

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\sum \cos \theta_i \exp \{ \mu_i E_p \cos \theta_i / kT_p \}}{\sum \exp \{ \mu_i E_p \cos \theta_i / kT_p \}}$$

En aproximación de campo débil $\vec{\mu} \cdot \vec{E}_p \ll kT_p$ y para cristales cúbicos, se obtiene el mismo valor que para dipolos libres

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu E_p}{3kT_p}$$

con lo que $\frac{\Lambda_0^\infty}{S} = P_0 = \frac{N \mu^2 E_p}{3kT_p}$

que permite evaluar el número de dipolos a partir del pico de ITC supuesto conocido el momento dipolar. En la figura A.3.1 se muestra el espectro de ITC obtenido para muestras templadas de halogenuros de Sodio y Potasio dopadas con Europio (50).

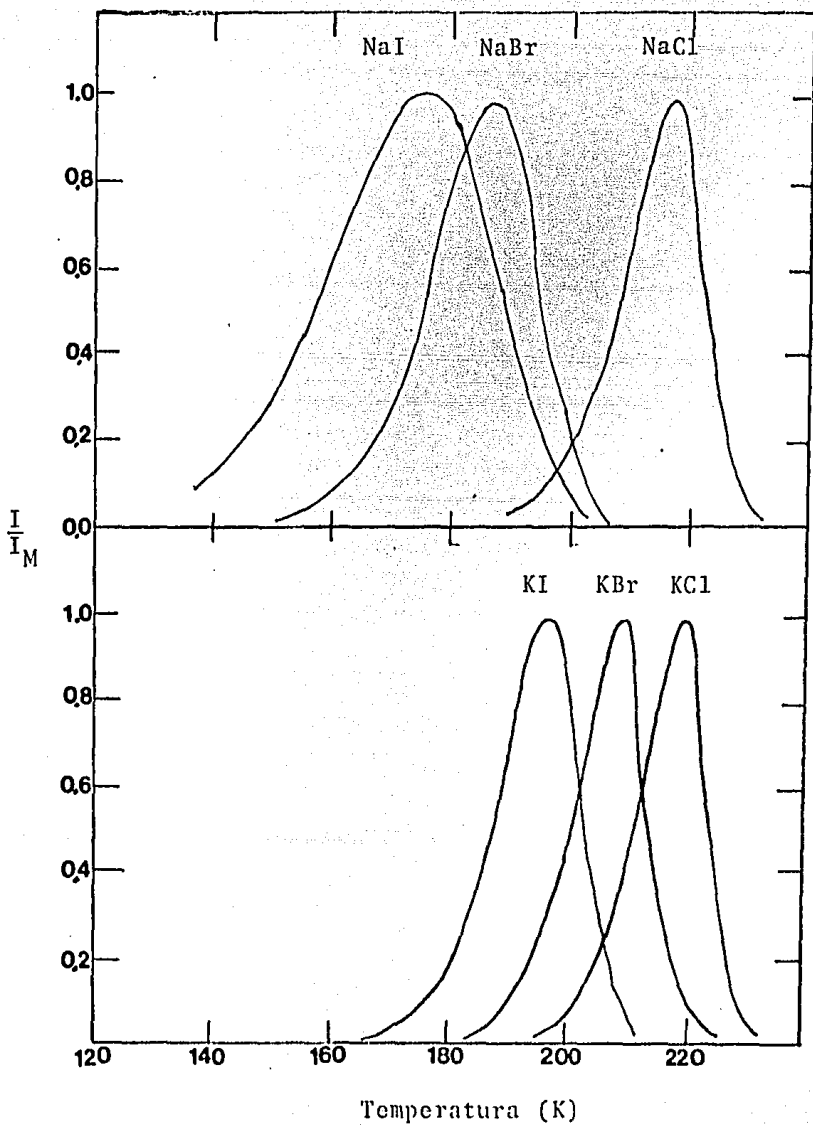
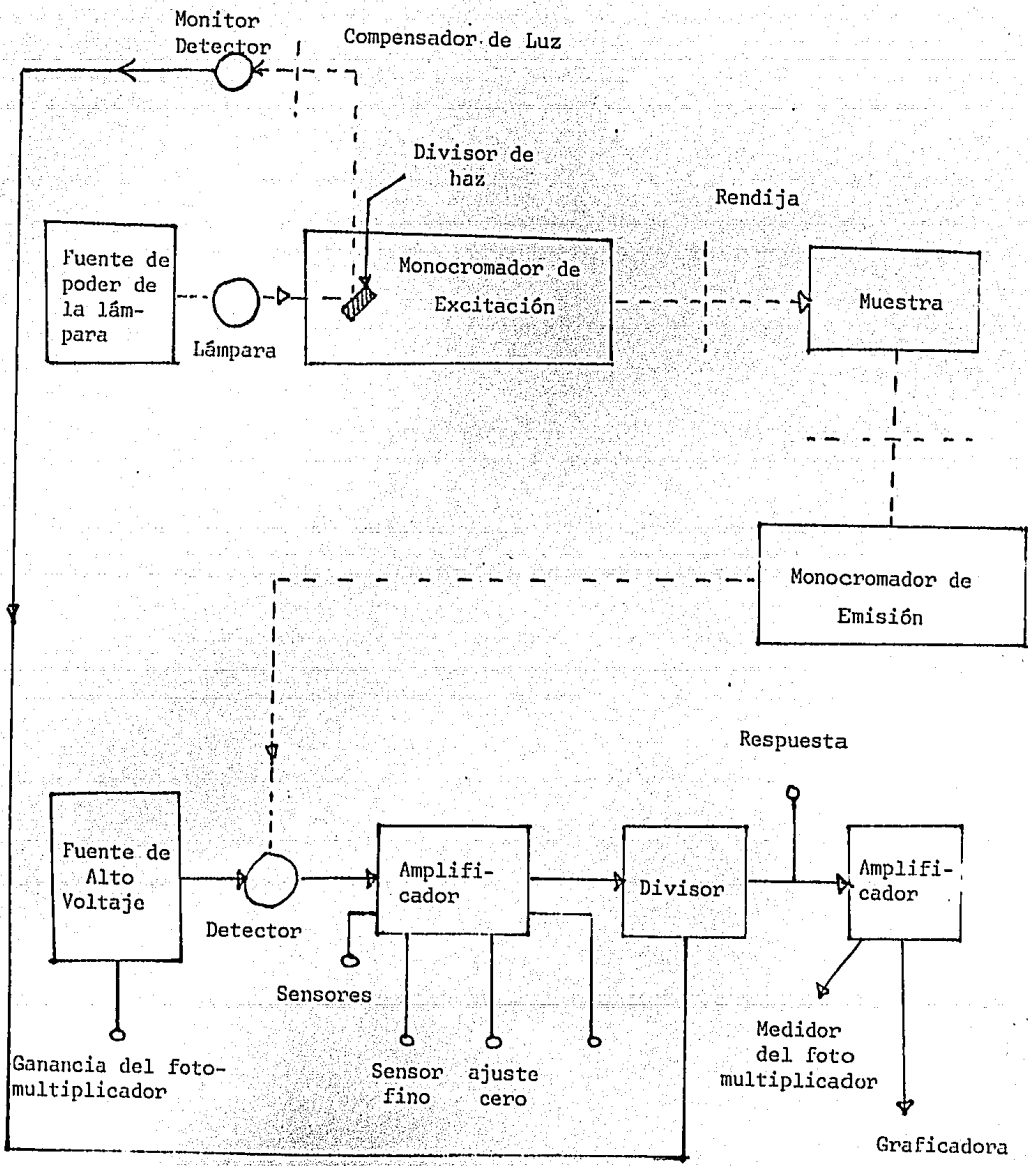


Fig. A.3.1.- Curva de ITC para muestras recién templadas de halogenuros de potasio y sodio dopados con europio. (50)



_____ Conexiones Eléctricas
 - - - - - Trayectoria Óptica

Diagrama funcional del Modelo 650-10 Espectrofotómetro de Fluorescencia

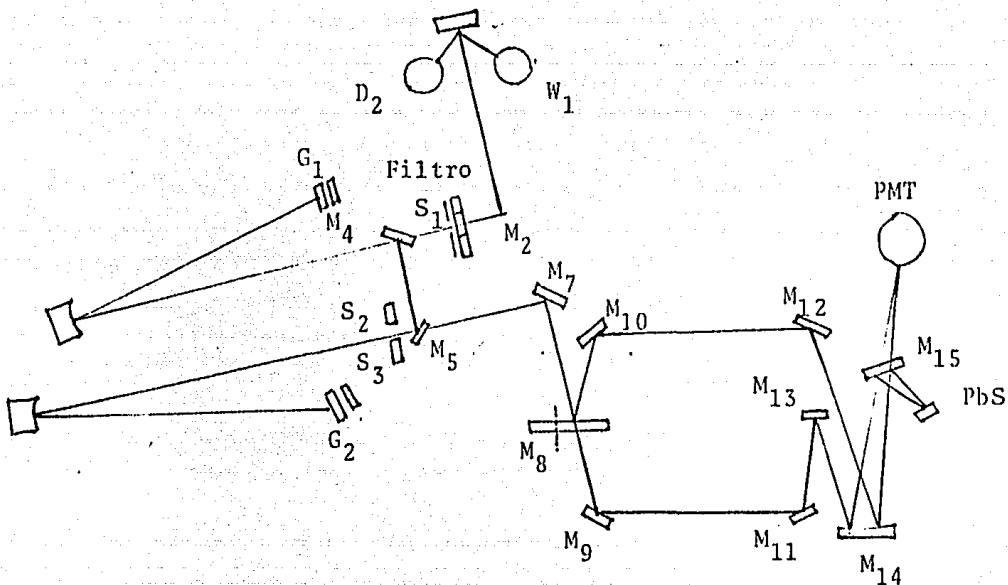
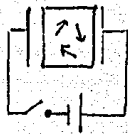
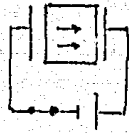


Fig. A.2.1.- Trayectoria Optica de los haces en el Espectrómetro 330 P-E

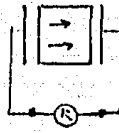
- D_2 y W_1 .- Lámpara de Deuterio y Tungsteno respectivamente
- S_1, S_2, S_3 .- Rejillas
- $M_1, M_2, M_3 \dots M_{15}$.- Recolectores
- PbS .- Celda preamplificadora
- G_1, G_2 .- Rejillas reflectoras
- PMT .- Tubo fotomultiplicador



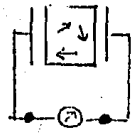
(a)



(b)



(d)



(e)

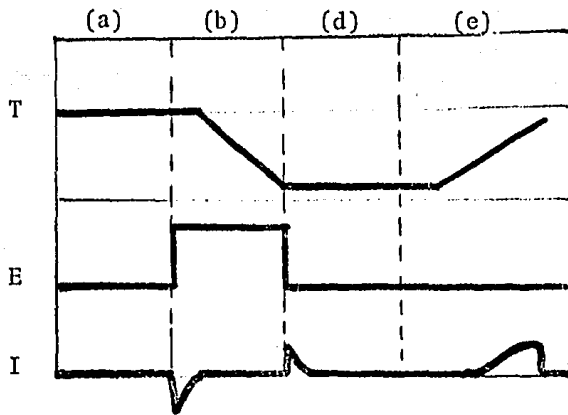


Fig. 3.1.2.- Representación esquemática de un experimento de ITC

REFERENCIAS

- 1.- Barry S. Gourary and Frank J. Adrian
Solid State Physics Vol. 10 p. 130
Academic Press
- 2.- H. F. Ivey: Phys. Rev. 72, 341 (1947), Fröhlich y Mollwo
citado en esta referencia
- 3.- W. A. Sibley y Derek Pooley
Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 5, (1974). Academic Press
- 4.- Hernández Alcantara José Manuel
Estudio por Absorción Óptica de Europio Divalente
en los Halogenuros Alcalinos (1980). Tesis Doctoral U.N.A.M.
- 5.- Stockmann F. (1952)
Naturwissenschaften 39, 230 Van Doorn (1962)
Philips Res. Rept. Suppl. 4
Referidos en: W.B. Fowler Physics of Color Centers
(1968) Academic Press
- 6.- Klick. C.C. Patterson, D.A. Knox R. S.
Phys. Rev. 133, A 1717 (1964)
- 7.- J. H. Crawford y C. M. Nelson
Physical Review Letters Vol. 5 No. 7 Oct. (1960)
- 8.- W. Hayes and G. M. Nichols
Phys. Rev. 117, 993 (1960) No. 4
- 9.- B. J. Faraday y W. D. Compton
Phys. Rev. 138 (1965) A 893
- 10.- N. Itoh y M. Ikeya: Journal of the Physical Society of
Japan, Vol. 22 No. 5 May 1967
- 11.- H. Rabin y C. C. Klick
Phys. Rev. 117 (1960) 1005

- 12.- T. Ishi and J. Rolfe
Phys. Rev. 141 (1966) 758
- 13.- J. N. Marat-Mendes y J. D. Comins
 - (a) Crystal Lattice Defects 1975 Vol. 6 p. 141-153
 - (b) J. Phys. Chem. Solids 38 (1977) 1003
 - (c) J. Phys. C. Solid State Phys. 10 (1977) 4425
- 14.- N. Kristianpoller, Israel Katz
Crystal Lattice Defects 1971, Vol. 2 p. 93-99
- 15.- R. Voszka, T. Horrath y A. Watterich
Phys. Stat. Sol. 23, K71 (1967)
- 16.- J. D. Comins y B. O. Carragher
Physical Review B Vol. 24 No. 1 (1981)
- 17.- J. H. Crawford Jr.
Adv. Phys. 17, 93 (1968)
- 18.- E. Sonder y W. A. Sibley Point Defects in Solids
Plenum, New York (1972) Vol. 1, p. 201
- 19.- E. Sonder y D. Walton, Phys. Lett. 25A, 222 (1967)
- 20.- L. W. Hobbs, A. E. Hughes y D. Pooley
Proc. R. Soc. London Ser. A 332, 167(1973)
- 21.- Hodgson E. R., A. Delgado y J. L. Alvarez Rivas
Solid State Commun. 16, 785 (1975)
Phys. Rev. B 18, 2911 (1978)
- 22.- Hoshi, J. Saidoh M. Itoh N.
Cryst. Lattice Defects 6(1975) 15
- 23.- M. Aguilar, F. Jaque, F. Aguiló-López
J. Phys. (Paris) 41, C6-341 (1980)

- 24.- R. A. Cooley and D. M. Yost
Inorg. Synth 2, 71 (1946)
- 25.- J. Hernández A., W. K. Cory y J. Rubio O.
Japanese Journal of Applied Physics
Vol. 18, No. 3, March 1979, p. 533-538
- 26.- B. S. Gourary y P. J. Luke
Phys. Rev. 107, 960 (1957)
108, 647 (1957)
- 27.- J. H. Shulman y W. D. Compton
Color Centers in Solids (Mac Millan Co. N.Y. 1962)
- 28.- J. W. Mathews, W. C. Mallard y W. A. Sibley ,
Phys. Rev. 146, 611 (1966)
- 29.- Alvarez Rivas J. L.
J. Phys. C. Solid State Phys 3, 1242 (1970)
- 30.- F. Agulló-López y F. Jaque
J. Phys. Chem. Solids 34 p. 949-196, (1973)
- 31.- Sibley W. A., Nelson C. M. y Crawford J. H.
Phys. Rev. 139, A 1328 (1965)
- 32.- Cabrera J. M. y Agulló López F.
Cryst. Latt. Defects 3, 41 (1972)
- 33.- P. V. Mitchell, D. A. Wiegand y R. Smoluchowski
Physical Review Vol. 121, No. 2 p. 484 (1961)
- 34.- Sonder E., Sibley W.A., Rowe J. E. y Nelson C. M.
Phys. Rev. 153, 1000 (1967)
- 35.- Sánchez C. y Agulló López F.
Phys. Status Solidi 29, 217 (1968)

- 36.- Agulló López F. y Sánchez C.
J. Phys. C. Solid State Phys. 4, 1660 (1971)
- 37.- Sonder E.
Phys. Rev. 2B, 418, 9 (1978)
- 38.- L. W. Hobbs, A. E. Hughes y D. Pooley
Phys. Rev. Letter 29, 234 (1972)
- 39.- G. Aguilar S., E. Muñoz P., H. Murrieta S., R. W. Geynolds
y L. A. Boatner: J. Chem. Phys. 60, 4665 (1974)
G. Aguilar S., H. Murrieta S., J. Rubio O. y E. Muñoz P.
J. Chem. Phys. 62, 1197 (1975)
- 40.- J. Rubio O., E. Muñoz P., y G. Aguilar S.
J. Chem. Phys. 61, 5273 (1974)
E. Muñoz P., J. Rubio O., H. Murrieta S., G. Aguilar S. y
J. Boldú O.; J. Chem. Phys. 62, 3416 (1975)
J. Rubio O., H. Murrieta S., E. Muñoz P., J. Boldú O. y
G. Aguilar S.; J. Chem. Phys. 63, 4222 (1975)
- 41.- P. G. Nair, K. V. Lingman y B. Venkataraman J.
Phys. Chem. Solids 29, 2183 (1968)
- 42.- F. J. López, H. Murrieta S., J. Hernández A y J. Rubio O.
Phys. Rev. B22; 6428 (1980)
- 43.- J. Rubio O., H. Murrieta S., J. Hernández A. y F. J. López
Phys. Rev. B24, 4847 (1981)
- 44.- K. J. Kao y M. M. Perlman
Phys. Rev. B 19, 1196 (1979)
- 45.- K. Suzuki; J. Phys. Soc. Jpn. 13, 179 (1958)

- 46.- J. García M., J. Hernández A., B. Carrillo H., y J. Rubio O.
Phys. Rev. B 21, 5012 (1980)
- 47.- R. Mucillo y J. Rolfe
Phys. Status Solidi B 61, 579 (1974)
- 48.- J. Hernández A., F. J. López, H. Murrieta S., y J. Rubio O.
J. Phys. Soc. Jpn. 50, 225 (1981)
- 49.- Cussó Pérez Fernando. Fenómenos de Relajación Dieléctrica
en Cristales Iónicos. Tesis Doctoral
Universidad Autónoma de Madrid (1980)
- 50.- J. Hernández A., H. Murrieta S., F. Jaque y J. Rubio O.
Solid State Communications Vol. 39, p. 1061-1064 (1981)
- 51.- R. W. Dreyfus
Phys. Rev. 121, 1650 (1961)
- 52.- K. Suzuki
J. Phys. Soc. Jpn. 10, 794 (1955)
J. Phys. Soc. Jpn. 13, 179 (1958)
J. Phys. Soc. Jpn. 16, 67 (1961)
- 53.- H. A. Weaklien
Physical Review B Vol. 6 No. 7, 1 October 1972
- 54.- S. J. Rothman, L. W. Barra, A. H. Rowe y P. G. Selwood,
Phil. Mag. 14, 501 (1965)
- 55.- R. Cappelletti y R. Fieschi
Crystal Lattice Defects 1969, Vol. 1, pp. 69-81
- 56.- M. Hartmanová, I. Thurzo y S. Besedicová
J. Phys. Chem. Solids 38, 587 (1977)
- 57.- R. Cappelletti y E. Okuno
J. Electrochem. Soc. 120, 565 (1973)

- 58.- F. Seitz, Revs. Modern Physics 18, 384 (1946)
- 59.- F. Seitz, Revs. Modern Physics 26, 7 (1954)
- 60.- A. Smakula, Z. Physik, 59, 603 (1930)
- 61.- N. Itoh, J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 197.
- 62.- W. W. White y A. C. Green, Cryst. Lattice Defects, 1, 83 (1969)
- 63.- N. Itoh, J. Phys. Colloque C 7, suppl. 12, tomo 37, pág. C 7-27 (1976).
- 64.- C. Z. Van Doorn, Philips Res. Rept. Suppl. 4 (1962)
- 65.- C. Z. Van Doorn, Haven y Pick, Philips Res. Rept. 11, 479 (1956)