

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS



SUPRESION DE LA FORMACION DE CENTROS  $[Li]^{\circ}$  EN  
 $MgO: Li$  TRATADOS TERMICAMENTE EN VAPOR DE  $Mg$ .

T E S I S

Que para obtener el Título de

F I S I C O

P r e s e n t a

ORLANDO PEREZ LOPEZ

México, D. F.

1983



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 esta 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.

# I N D I C E

## INTRODUCCION

### CAPITULO I.

- I.1. Coloración Aditiva
- I.2. Resonancia Paramagnética Electrónica (R.P.E.)
  - I.2.1. Efecto Zeeman
  - I.2.2. Campo Eléctrico Cristalino
  - I.2.3. Estructura Hiperfina
- I.3. Absorción Óptica
  - I.3.1. Ecuación de Smakula
  - I.3.2. Coeficiente de absorción

### CAPITULO II.

- II.1. Centros  $V^-$
- II.2. Centro  $[Li]^\circ$
- II.3. Detección del  $[Li]^\circ$ 
  - II.3.1. R.P.E. (Resonancia paramagnética electrónica)
  - II.3.2. A.O. (Absorción óptica).
- II.4. Detección de Impurezas Inherentes al Cristal

### CAPITULO III.

- III.1. Obtención de las muestras
- III.2. Sistemas para Tratamientos Térmicos
- III.3. Equipos para la Detección

### CAPITULO IV.

- IV.1. Resultados y Discusión
- IV.2. Conclusiones

### BIBLIOGRAFIA

## I N T R O D U C C I O N

Desde épocas muy remotas siempre le intrigó al hombre el cambio de coloración de algunos materiales producidos por su interacción con agentes externos. Esa inquietud condujo a que actualmente se conozcan varios métodos para provocar cambios en la coloración de ciertas sustancias en forma controlada. Algunos ejemplos de éstos métodos son procesos tales como, la irradiación y bombardeos con partículas nucleares; el paso de una corriente a través del material; el calentamiento en vapores de metales ó gases, etc.

El estudio de los defectos formados en cristales ha tenido tal auge en las últimas dos décadas, ya que ha sido posible lograr de hecho materiales con propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas "hechas a la medida" para diversas aplicaciones. Tal es el caso de los cristales halogenuros alcalinos con centros F que son una parte vital en la tecnología actual en la construcción de los laseres (1).

De los diversos mecanismos capaces de provocar defectos en materiales cristalinos, nos avocaremos en éste trabajo, principalmente al estudio del método del calentamiento de los cristales iónicos en vapores metálicos, también conocido con el nombre de coloración aditiva, así como a su contraparte, consistente en el calentamiento en diversos gases no metálicos. Históricamente, el primer caso que se conoce de un cambio de coloración causado por la coloración aditiva, es el de un halogenuro alcalino calentado en el vapor de su constituyente metálico. En éste proceso, un exceso de metal se incorpora en el cristal y esto da lugar a una coloración, la cual se explica mediante la aparición de una banda de absorción óptica en el visible ó en el ultravioleta, mientras que originalmente los cristales eran transparentes en esta región. A esta banda se le conoce como banda F. -- (del alemán "Farbe" que significa color). (2).

Actualmente se considera al centro F como uno de los defectos más simples que se forman en los cristales iónicos, y que en la física y química de los defectos de la red, ocupa un lugar de importancia comparable con la del átomo de hidrógeno en la mecánica cuántica.

En la coloración aditiva, como antes se mencionó, un desbalance estequiométrico debido a un exceso de metal que se difunde al interior del -

crystal da lugar a vacancias de ión negativo, las cuales atrapan electrones, formados así los centros F. Este es precisamente el modelo que J. H. de Boer propuso en 1937. Su modelo físico del centro F se representó como un electrón atrapado en una vacancia de ión negativo, y fue en 1949, C. A. Hutchison quién por primera ocasión los detectó por la técnica de resonancia paramagnética electrónica (R.P.E.) dándole validez experimental al modelo.

En los óxidos alcalinoterreos el método de la coloración aditiva, procede en forma semejante al caso de los halogenuros alcalinos. Asi por ejemplo la coloración aditiva se produce en cristales de  $MgO$  cuando se calientan en vapor de magnesio a altas temperaturas. Sin embargo, existe una complicación aparente, ya que las vacancias del anión divalente pueden, cada una atrapar al menos dos electrones, de tal manera que el estado de carga de un defecto aniónico particular en los óxidos alcalinoterreos es diferente del defecto análogo en los halogenuros alcalinos. En particular, un centro F en los óxidos alcalinoterreos se define como, dos electrones atrapados en una vacancia de ión negativo.

Es importante hacer notar que el desbalance estequiométrico puede ocurrir en ambas direcciones. Esto es, hasta el momento hemos mencionado los defectos atribuibles al exceso de metal en el cristal. Indiscutiblemente, también es posible agregar a los cristales binarios exceso de la contraparte metálica. En los óxidos alcalinoterreos, este proceso resulta muy sencillo, ya que lo único que se requiere es llevar a cabo el proceso en una atmósfera de oxígeno a altas temperaturas.

Este proceso lleva consigo la formación de defectos relacionados con la presencia de vacancias catiónicas, esta otra clase particular de centros son los llamados centros "V", que se pueden formar también, por irradiación con electrones (3), radiación gamma a bajas temperaturas y algunos otros procesos, con el consecuente cambio en el estado de valencia de las impurezas presentes en los cristales (4).

De acuerdo a la nomenclatura de E. Sonder y W. A. Sibley (5) los centros tipo "V" que han sido identificados, incluyen a los siguientes:

El centro  $V^{\cdot}$  es el mas elemental y consiste de una vacancia de catión con un agujero atrapado en un oxígeno adyacente, lo que le da una simetría axial.

Los centros  $V_{OH}$ ,  $V_F$  y  $V_{AL}$  consisten de centros  $V^-$  eléctricamente compensados por las impurezas, como el radical  $OH^{-1}$ , el ión fluor y el ión aluminio, respectivamente. Estas impurezas se encuentran generalmente - - inherentes en el cristal ó, han sido agregadas intencionalmente.

Un tercer tipo de centros  $V^{-1}$  son los formados por impurezas mono-valentes añadidas de manera intencional al cristal, durante el crecimiento de éste como por ejemplo  $[Li]^-0$ ,  $[Na]^-0$  y  $[K]^-0$  que corresponden a iones de litio, sodio y potasio respectivamente, ocupando el lugar del metal alcalinoterreo en forma sustitucional. De forma particular en nuestro caso nos ocuparemos de éste último tipo de centros, ya que el propósito del presente trabajo, es encontrar una respuesta al fenómeno de la supresión en la formación de los centros  $[Li]^-0$  en los cristales de  $MgO:Li$ , (Oxido de magnesio, dopado con litio) después de haber sido coloreados aditivamente en vapor de Mg.

El estudio de los centros  $[Li]^-0$  en  $MgO$  resulta interesante desde el punto de vista tecnológico ya que se ha comprobado que bajo ciertas condiciones de temperatura, el sistema se comporta como un semiconductor de alta impedancia (6).

En la realización de este estudio se emplearon las técnicas espectroscópicas de R.P.E. y de absorción óptica, las cuales nos permiten analizar el sistema en las distintas etapas.

En el primer capítulo de este trabajo se describen de manera somera algunas consideraciones teóricas sobre las técnicas espectroscópicas -- empleadas, y algunos temas afines, en el segundo capítulo lo que respecta a los centros de color en óxidos alcalinoterreos, el tercer capítulo describe el equipo empleado, y los resultados y conclusiones se dan en el -- cuarto capítulo.

## C A P I T U L O I

### I.1. COLORACION ADITIVA.

Como se mencionó en la introducción, el término coloración aditiva es heredado de los trabajos en halogenuros alcalinos y consiste en calentar un cristal iónico en una atmósfera de vapor metálico del material constituyente, donde un exceso de metal es incorporado al seno del cristal. Esto establece un desequilibrio estequiométrico. En algunos cristales el desbalance estequiométrico puede ser en ambas direcciones. Así por ejemplo, se ha demostrado experimentalmente que en los cristales de óxidos alcalinotérreos, al ser calentados en oxígeno, también se logra producirlo. El exceso de oxígeno así introducido en el cristal da como resultado principal la posible formación de vacancias cationicas y el cambio (4) en el estado de valencia de las impurezas presentes en dichos -- cristales.

El exceso de metal alcalinotérreo en los óxidos requiere de la -- incorporación simultánea de un número equivalente de electrones en la -- red, si se impone el requisito de mantener la neutralidad eléctrica. Los electrones pueden ser atrapados por el potencial de los iones en exceso. Lo mas probable es que los cationes en exceso se encuentren sustitucionales en sitios de la red, simultáneamente con la formación de vacancias de ión oxígeno donde los electrones serán atrapados. Las vacancia de anión tiene la posibilidad de atrapar uno, dos y quizá hasta tres electrones y sus diferencias -- pueden ser detectadas por técnicas espectroscópicas.

### I.2. RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA (R.P.E.)

Las técnicas de generación y detección de microondas fueron desarolladas durante la segunda guerra mundial principalmente por motivos -- militares.

La primera aplicación científica de que se tiene constancia fué para el estudio de las separaciones de los niveles de energía que se encuentran en la región del espectro con longitudes de onda de centímetros

y milímetros. Zavoisky (12) aplicó con gran éxito estas técnicas al estudio de los niveles Zeeman en sustancias paramagnéticas en el año 1945. Un año más tarde Cumerow y Halliday reportan los primeros experimentos - en forma, sin embargo, el progreso principal en las técnicas de medición se deben principalmente al grupo de Bleaney y Griffith en Oxford.

La parte teórica para la interpretación de estos resultados fue desarrollada también en Inglaterra por Price y sus colegas Abragam, Stevens, Elliot y Judd, en la misma época.

El uso de R.P.E. (7) en el estudio de los radicales libres orgánicos, iones de metales de transición, moléculas inorgánicas con electrones no apareados y en general otros entes paramagnéticos formados como producto de la radiación, está basado en el hecho de que un electrón no apareado presenta un momento magnético. Dichas sustancias que presentan un momento magnético neto se les denomina "sustancias paramagnéticas". Este momento magnético del electrón incluye al momento orbital y al momento de espín.

La técnica de R.P.E. se conecta con la investigación de los niveles de energía base, de los iones paramagnéticos embebidos en materiales diamagnéticos. De tal manera que para poder interpretar el espectro de absorción medido, se pueden seguir dos caminos diferentes.

El primero sería el considerar el problema más fundamental, de cómo se comportan los electrones magnéticos de un ión libre cuando se sitúan en un ambiente cristalino. Desde luego esto resulta ser un problema difícil, pues se requiere de un conocimiento amplio de espectroscopía atómica y la consiguiente complicación de los efectos producidos por los campos eléctricos que se originan en el ambiente del ión paramagnético.

En la actualidad se han considerado varios modelos del ambiente cristalino, y todos tratan de ajustar los niveles de energía calculados a los parámetros medidos, particularmente al factor de desdoblamiento - espectroscópico "g", a los desdoblamientos iniciales producidos por el campo eléctrico cristalino y a las constantes de estructura hiperfina.

Una segunda posibilidad empleada por muchos experimentadores, - consiste en una descripción experimental de los parámetros medidos en términos de un "Hamiltoniano de espín".



Los niveles base y excitados de energía de un ión libre situado en un cristal de una cierta simetría dada, se ven modificados por el ambiente cristalino. De tal manera que para entender estas modificaciones uno debe tener un conocimiento de estas interacciones con el ión libre. De la teoría de la mecánica cuántica sabemos que el cálculo de las energías electrónicas, se realiza mediante la solución de la ecuación de - - Schrödinger.

$$H\psi = E\psi \quad \text{I.1}$$

donde H es el operador hamiltoniano,  $\psi$  es la función de onda de los electrones considerados y E es el eigen-valor de la energía correspondiente a la eigen-función.

La función  $\psi$  es diferente para cada electrón del ión considerado y está caracterizada por los números cuánticos propios.

El hamiltoniano contiene la suma de todas estas interacciones posibles dadas por

$$H = V_F + V_{LS} + V_{SS} + V_N + V_Q + V_H + V_h \quad \text{I.2.}$$

donde  $V_F$  representa la interacción de los electrones con la carga nuclear Ze, además contiene los términos de la energía cinética y potencial de los electrones y la interacción coulombiana entre ellos mismos.

$V_{LS}$  se refiere a la interacción espín-orbita y en el caso de que nuestras soluciones estén confinadas a L y S definidos, ésta, se puede escribir como:

$$V_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{I.3.}$$

$\lambda$  es una constante de acoplamiento.

El término  $V_{SS}$  representa la interacción espín-espín y clásicamente se considera como una interacción dipolo-dipolo. Básicamente los tres primeros términos de la ecuación I.2. son los dominantes del ión libre.

Si el núcleo tiene un espín I y un momento cuadrupolar Q entonces varios términos son desdoblados nuevamente por dos interacciones adicionales  $V_N$  y  $V_Q$ . Donde  $V_N$  contiene un término que describe la interacción dipolo-dipolo entre el momento nuclear y los momentos magnéticos -- del electrón, además de otro término que describe la interacción anómala de los electrones S con el espín nuclear.  $V_Q$  describe la interacción - electrostática con el momento cuadrupolar Q del núcleo.

Los últimos dos términos  $V_H$  y  $V_h$  representan la interacción del campo magnético externo con los momentos magnéticos electrónicos y nucleares, respectivamente.

Los órdenes de magnitud estimados de los espectros atómicos observados, conducen a valores aproximados para cada una de dichas interacciones, a saber: (8)

$$V_F \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_{LS} \sim 10^2 \text{ cm}^{-1} \text{ para el Fe}$$

$$\sim 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ para las tierras raras}$$

$$V_{SS} \sim 1 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_N \sim 10^{-1} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$V_Q \sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

En la técnica de R.P.E. sólo se detectan transiciones entre niveles que estén separados por energías del orden de  $10^{-5}$  eV. ( $\approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ) y esto nos restringe a analizar los niveles de energía del estado base. Además nos permite olvidarnos de interacciones que causen desdoblamientos mucho mayores y solamente tratar con los términos de este orden de magnitud.

Para el caso que nos ocupa, o sea la aplicación de R.P.E. al estudio del óxido de magnesio dopado con litio los términos que nos interesan son los correspondientes a la interacción con el campo magnético externo (efecto Zeeman), el campo eléctrico cristalino, y la interacción hiperfina o interacción entre el núcleo y el momento magnético electrónico. Enseguida describiré con mayor detalle cada una de las interacciones mencionadas.

### 1.2.1. EFECTO ZEEMAN.

El movimiento del electrón en la órbita de un átomo o en una molécula (radical libre) da lugar a la aparición del momento magnético orbital y la rotación alrededor de su propio eje ( $espfn$ ) genera el momento magnético de  $espfn$  (aproximación semiclásica). El momento angular orbi-

tal está relacionado con el número cuántico orbital  $\ell$  por la ecuación:

$$\vec{P} = \ell h = \ell \frac{h}{2\pi} \quad 1.4.$$

donde  $h$  es la constante de Planck, y el momento magnético orbital se relaciona con el momento angular por la siguiente ecuación

$$\vec{\mu} = -\vec{P} \frac{e}{2mc} = -\ell \frac{e\hbar}{2mc} \quad 1.5.$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $m$  la masa del electrón y  $e$  su carga.

La cantidad  $\frac{e\hbar}{2mc}$  se le llama magnetón de Bohr, y es igual al mo-

mento magnético orbital de un electrón si  $\ell = 1$ . Esta cantidad se ha adoptado como una unidad de medición de los momentos magnéticos.

Por otro lado, el momento angular de espín queda definido por:

$$\vec{P}_S = \vec{S} \hbar \quad 1.6.$$

donde  $S$  es el número cuántico de espín.

La ecuación 1.6 se relaciona con el momento magnético de espín del electrón por la ecuación dada por:

$$\vec{\mu}_S = -\vec{P}_S \frac{e}{mc} = -\vec{S} \frac{e\hbar}{mc} \quad 1.7.$$

de la teoría de Dirac y de datos experimentales se concluye que la razón entre el momento magnético de espín de un electrón y su momento angular de espín es el doble de la razón correspondiente para las cantidades orbitales.

El momento magnético del electrón es igual a la suma vectorial expresada por:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad 1.8.$$

y para átomos, moléculas y otras partículas polieletrónicas los números cuánticos orbital y de espín se dan por:

$$\mathbf{L} = \sum_i \ell_i \quad \text{y} \quad \mathbf{S} = \sum_i S_i \quad 1.9.$$

De donde el número cuántico total de la partícula polieletrónica es:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad 1.10.$$

A partir de las ecuaciones (1.5) y (1.7) se deduce que los coeficientes de proporcionalidad entre el momento angular de espín y su momen

to magnético, y las cantidades orbitales correspondientes son distintos para los orbitales, se tiene  $\frac{\mu_L}{P_L} = \frac{-e}{2mc}$  y para las de espín se tiene - -

$\frac{\mu_S}{P_S} = \frac{-e}{mc}$ , por lo que la razón de las cantidades atómicas totales  $\frac{\mu_J}{P_J}$  no pueden ser igual a uno de estos coeficientes de proporcionalidad, por lo -- que se introduce una constante para esta razón dada por:

$$\frac{\mu_J}{P_J} = -g \frac{e}{2mc} \quad \text{I.11.}$$

donde g es conocido como factor de desdoblamiento espectroscópico ó factor de Landé, y en el caso límite en que el momento orbital es cero ( $L=0$ ) el momento magnético total es igual al momento de espín  $g = 2$ . Si el momento de espín es cero ( $S = 0$ ),  $g = 1$ .

Esta relación entre los números cuánticos totales del átomo se da en la ecuación de Landé:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad \text{I.12.}$$

Las partículas con un número par de electrones, tienen un número de espín total cero, pues de acuerdo al principio de Pauli el número de electrones con espín de  $1/2$  y  $-1/2$  son iguales. De donde el momento magnético de espín de tales partículas es también cero.

En partículas con un número impar de electrones su momento magnético de espín total es distinto de cero y estas partículas manifiestan - propiedades magnéticas.

Si no existe un campo magnético externo, los momentos magnéticos de las partículas de cualquier substancia paramagnética se encuentran -- orientados aleatoriamente y el momento magnético resultante del cuerpo - macroscópico es cero, pero si esta substancia es situada en un campo magnético uniforme los dipolos magnéticos individuales de las partículas se orientarán en un cierto ángulo respecto al campo. En ausencia de un campo magnético los niveles de energía del espín se encuentran degenerados, pero la aplicación de un campo magnético externo rompe esta degeneración para ciertos casos. Este desdoblamiento de los niveles de energía de -- una partícula en un campo magnético externo se le conoce como "efecto -- Zeeman".

Dado que la energía de un dipolo magnético en un campo magnético  $H$  en -- forma clásica se da como:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad \text{I.13.}$$

y  $\mu$  se da como:

$$\vec{\mu} = -\beta (\vec{L} + g\vec{S}) \quad \text{I.14.}$$

El hamiltoniano para simetría esférica se define como:

$$= -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = \beta (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{H} \quad \text{I.15.}$$

y a partir de estas ecuaciones se deduce la ecuación para el efecto Zeeman normal

$$E = g \beta H M_S \quad \text{I.16.}$$

que representa los distintos niveles de energía en los cuales se desdoblaba el estado base y donde  $M_S$  es la proyección del número cuántico de espín.

La transición del electrón entre dos niveles magnéticos con  $M_S = 1/2$  y  $M_S = -1/2$  que resulta del desdoblamiento en los estados base de -- un átomo con un solo electrón ( $L = 0$   $M_j = M_s$ ) en un campo magnético uniforme es acompañada por absorción ó emisión de energía, dependiendo de la dirección de la transición para un electrón que pase de un nivel de energía menor a uno mayor, se le debe suministrar una energía dada -- por:

$$h\nu = g \beta H \quad \text{I.17.}$$

a esta energía de absorción se le llama energía resonante, de aquí se deduce que la separación entre los niveles Zeeman, aumenta linealmente con el campo magnético y también el hecho, de que es posible inducir transiciones entre dos niveles Zeeman mediante un campo electromagnético de -- una frecuencia  $\nu$ , siempre que la energía  $h\nu$  sea igual a la separación entre niveles  $\Delta E$ .

### 1.2.2. CAMPO ELECTRICO CRISTALINO.

Lo que interesa en esta sección es entender los fundamentos y no construir el edificio del campo eléctrico cristalino, que ha sido presentado en un sin número de ocasiones (9,11).

Una descripción razonable que se puede dar para la interacción -

que sufre un ión paramagnético en un cristal, es el decir que el cristal produce un campo eléctrico en el sitio del ión, y este campo se origina - de las partículas cargadas que constituyen el cristal. Este medio - cristalino se puede considerar simplemente como un potencial electrostático adicional actuando sobre los electrones del ión paramagnético. Si los efectos del campo eléctrico cristalino se toman en cuenta como una perturbación sobre las funciones de onda apropiadas del ión libre y los niveles de energía, el problema se reduce a encontrar el Hamiltoniano de perturbación y sus elementos de matriz; los niveles de energía en el campo cristalino se pueden hallar mediante la teoría de perturbación normal. En la aplicación de dicha teoría se considera un modelo iónico simple, de una carga puntual de la red cristalina, aunque este modelo simple de carga puntual tiene algunas debilidades, ya que desprecia la extensión finita de las cargas en los iones; el traslape de las funciones de onda de los iones magnéticos con aquellas de los iones vecinos; los efectos de "pantalla" de los electrones magnéticos por las capas electrónicas externas - del ión magnético, etc.

Sin embargo, este modelo sirve como una aproximación e ilustra -- los principios involucrados, ya que se emplea para calcular razones de -- términos del mismo grado en el hamiltoniano para los sitios de la red de alta simetría y estas razones son independientes del modelo empleado y -- son determinadas únicamente por la simetría.

Sobre esta base del modelo iónico simple de carga puntual (11) la determinación del hamiltoniano perturbador principalmente consiste en la evaluación del potencial electrostático  $V(r, \theta, \phi)$  debido a las cargas puntuales que lo rodean, en puntos  $(r_i, \theta_i, \phi_i)$  cerca del origen en el que se encuentra el ión paramagnético en cuestión. Este potencial cristalino se puede calcular en coordenadas cartesianas o directamente en términos de armónicos esféricos. En la actualidad los espectroscopistas han llegado a un acuerdo, y han decidido que al usar los armónicos esféricos, se emplee la herramienta matemática de los operadores de Stevens, los cuales - simplifican los cálculos, pues éstos se encuentran en tablas, y los coeficientes se pueden calcular de forma experimental.

### 1.2.3. ESTRUCTURA HIPERFINA.

Hasta el momento solo se ha considerado la interacción entre el momento magnético del electrón con el campo magnético externo.

La siguiente interacción importante para este trabajo, se da entre el momento magnético del electrón y los campos magnéticos internos, en particular con el momento magnético nuclear. Las interacciones entre los espines del electrón y los espines nucleares producen desdoblamiento en los espectros de R. P. E. que consisten de varias líneas. Este arreglo resultante de líneas en el espectro se le denomina estructura hiperfina del espectro. El momento magnético externo y debido a esto la energía del electrón, se ve afectada por dicha orientación. Si el espín nuclear es  $I$ , entonces en un campo magnético externo fuerte, cada transición fina se desdobra en  $2I + 1$  transiciones permitidas de igual intensidad e igualmente separadas. Esto se debe a que la proyección del momento nuclear tiene  $2I + 1$  valores permitidos, y cada uno es proporcional al número cuántico nuclear  $M_I$ , el cual toma todos los valores entre  $I$  y  $-I$  que difieren en la unidad.

Las líneas se encuentran igualmente espaciadas sólo en el caso de campos externos fuertes, es decir, cuando los niveles de energía varían linealmente con el campo. Pero a bajas frecuencias, cuando el campo magnético aplicado es comparable con el producido por el núcleo, la estructura hiperfina ya no consiste de líneas con igual separación, puesto que los términos de 2º orden de perturbación y mayores se convierten en importantes contribuciones a la energía.

### 1.3. ABSORCIÓN ÓPTICA.

Se le conoce como absorción óptica, a la absorción de fotones que dan lugar a transiciones entre niveles localizados, de tal manera que la diferencia entre estos, se encuentre en el intervalo óptico de frecuencias, entre 185 nm. y 3,000 nm.

Debido a que las impurezas, generalmente introducen niveles discretos de energía en la banda prohibida de un cristal iónico, ésta técnica

ca resulta útil en el estudio de dichos defectos.

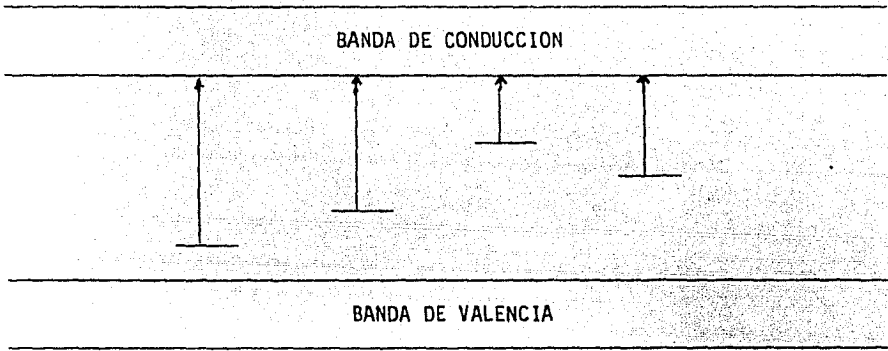


Fig. I.3.1. posibles transiciones ópticas entre niveles de energía de un aislante que contiene niveles debido a defectos.

### I.3.1. ECUACION DE SMAKULA.

En trabajos anteriores (10) donde se ha aplicado la técnica de -- absorción óptica, la ecuación de Smakula ha sido descrita ampliamente, por lo que solo se mencionarán algunas consideraciones importantes, de dicha ecuación.

De la ecuación:

$$N_f = \frac{(n^2 + 2)^2}{9} \frac{2}{n} \frac{\pi^2 e^2 h^2}{m^* c} \int \mu(e) dE \quad \text{I.18.}$$

En la cual la integral es reemplazada por un área equivalente dada como (constante) x (coeficiente de absorción máxima) x (anchura a la mitad del máximo) resulta la expresión de Smakula dada por:

$$N_f = (\text{Constante}) \times \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \mu_{\text{max}} W (\text{por cm}^3) \quad \text{I.19.}$$

donde  $n$  = índice de refracción,  $\mu_{\text{max}}$  = coeficiente de absorción máximo - en  $\text{cm}^{-1}$  en el pico y  $W$  es la mitad del ancho de banda en eV y para el caso de una banda Lorentziana.



$$N_f = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \mu \max W \quad \text{I.20.}$$

y para una banda Gaussiana se tiene que  $N_f$  está dada por:

$$N_f = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \mu \max W \quad \text{I.21.}$$

A partir de la ecuación de Smakula es posible estimar la concentración de los defectos en el sólido, que originan las bandas de absorción, siempre que se conozca la intensidad del oscilador correspondiente. En general es posible, obtener la forma de las bandas de absorción aún cuando éstas se traslapen, mediante una descomposición adecuada de la banda de absorción resultante de modo que lo que quedaría por determinar es la intensidad del oscilador. Esto constituye un problema que puede complicarse y en consecuencia el coeficiente de absorción únicamente indica la concentración relativa de un defecto particular.

### I.3.2. COEFICIENTE DE ABSORCIÓN.

En la práctica, lo que se mide no es el coeficiente de absorción, sino la fracción de la luz transmitida por un cristal a una longitud de onda particular.

Para relacionar estas dos cantidades, considérese  $\mu$  como la fracción de energía absorbida por centímetro, de modo que para un espesor  $dx$  de material, el cambio en la intensidad de la luz, al atravesar la distancia  $dx$  es:

$$dI = \mu I dx \quad \text{I.22.}$$

donde  $I_x$  es la fracción de la intensidad del haz incidente a la distancia  $x$ .

Si integramos esta ecuación entre los límites de la muestra, como se indican en la figura obtenemos.

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{I.23.}$$

donde  $x$  es el espesor del cristal.

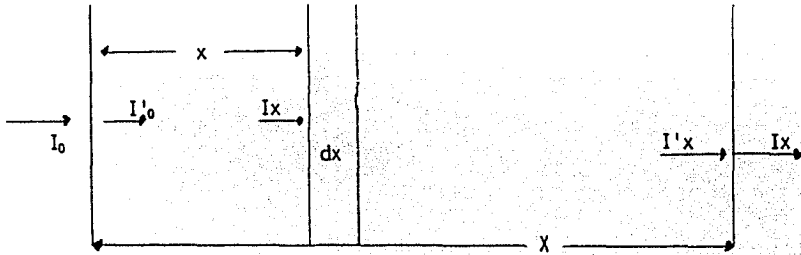


Fig. I.3.2. paso de un rayo de luz a través de un medio absorbente  $I_0$  es la intensidad de haz incidente,  $I_x$  la intensidad del haz transmitido.

Debido a que una fracción  $R$  de la luz es reflejada en cada interfase, la luz transmitida total estaría dada por:

$$I_x = I_0(1-R)^2 e^{-\mu x} + I_0(1-R)^2 e^{-\mu x} R^2 e^{-2\mu x} + \dots \quad \text{I.24.}$$

que es una serie geométrica que converge a

$$I_x = \frac{(1-R)^2}{(1-R^2)} e^{-2\mu x} \quad \text{I.25.}$$

como en el caso de materiales de baja reflectividad  $R \approx 5\%$  se toma como

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{I.26.}$$

tomando logaritmos, obtenemos una cantidad proporcional a  $\mu x$  que se llama "densidad óptica" (O.D.) dada por

$$(\text{O.D.}) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_x} \right) = \mu x \log_{10} e \quad \text{I.27.}$$

que experimentalmente es lo que mide y a partir de ésta, se estima el valor del coeficiente de absorción.

## C A P I T U L O    I I

### II.1. CENTROS $V^-$

Los diversos tipos de radiación ionizante, luz ultravioleta, rayos X, rayos  $\gamma$  ó haces de electrones con energías mayores de 2M eV, dan lugar únicamente a ionización y no a desplazamientos atómicos en los óxidos alcalinoterreos.

La localización de los eventos primarios es sin duda el ión  $O^{2-}$  dado que tiene una afinidad electrónica positiva en el estado gaseoso, - el ión  $O^{2-}$  se estabiliza en el intervalo de aproximadamente 2 eV en el estado sólido iónico. Si el comportamiento de los óxidos -alcalinotérreos subsecuente a la pérdida de un electrón fuera paralelo a los halogenuros alcalinos, uno esperaría la formación de un centro  $V_k$  (hoyo auto atrapado). La formación de un gran número de centros hoyo-atrapado del tipo V en MgO y otros óxidos alcalinotérreos deja poca duda de que un gran número de hoyos son liberados por irradiación y emigran a sitios -- atrapadores cargados negativamente, para los centros tipo V el sitio -- atrapador está en una vacancia de ión positivo. Otros sitios adicionales de trampas de hoyos son iones que deben cambiar del estado divalente al trivalente después de la irradiación, incluyendo al  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y al  $Cr^{2+}$ . La geometría propuesta para el defecto responsable de la banda V se muestra en la figura II.1.1.

Este defecto, aunque nunca se ha observado en los halogenuros -- alcalinos, es el centro "intrínseco" importante en los óxidos alcalinotérreos, y está asociado con el color violeta característico del óxido de magnesio irradiado.

La primera evidencia de la existencia de este centro fue obtenida de su espectro de R.P.E. en MgO. A temperatura ambiente se observaron líneas anchas asociadas con una especie que es inestable al borrado térmico u óptico. A 77 K estas líneas se angostan aproximadamente 30 veces (0.4 - 0.6 G) y dan el espectro mostrado en la figura II.1.2 para  $H // \langle 0,0,1 \rangle$ , la línea en la posición g es dos veces más intensa que la línea g //, porque otros centros V tienen ejes  $\langle 1,0,0 \rangle$   $\langle 0,0,1 \rangle$  ó  $\langle 0,1,0 \rangle$ . El aspecto significativo del espectro es que refleja mejor una simetría

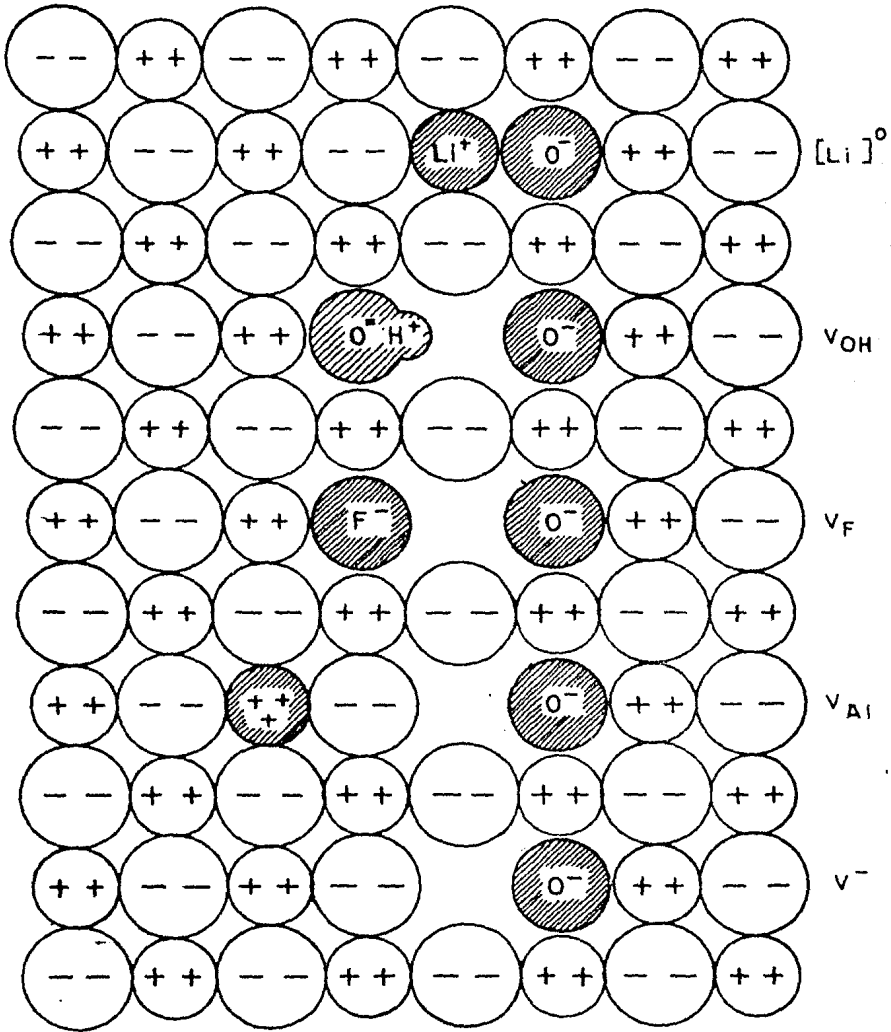


FIGURA II.1.1

REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA ESTRUCTURA DE -  
 $(\text{Li})^\circ$ ,  $\text{V}_{\text{OH}}$ ,  $\text{V}_{\text{F}}$ , Y  $\text{V}^-$  EN OXIDOS ALCALINOTERREOS.

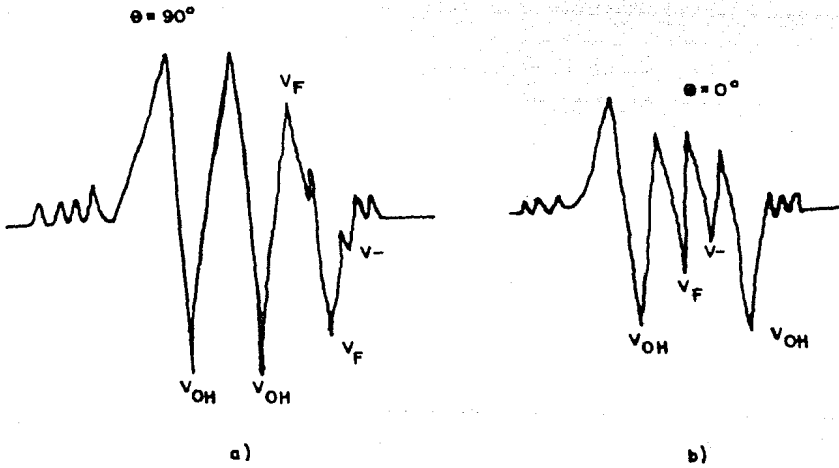


FIGURA II.1.2

EL ESPECTRO DE R.P.E. DE LOS CENTROS  $V^{\bullet}$ ,  $V_F$  Y  $V_{OH}$  EN  $MgO$  CON  
 a)  $H$  PERPENDICULAR AL EJE DEL DEFECTO  
 b)  $H$  PARALELO AL EJE DEL DEFECTO

tetragonal que octaedral. A priori uno debería esperar que el hoyo emigrara rápidamente entre los 6 átomos de oxígeno alrededor de la vacancia que son aparentemente equivalentes. La existencia de un eje tetragonal de simetría requiere que el agujero, si no es completamente localizado - como se muestra en la figura II.1.1. al menos sea preferencialmente localizado a lo largo de un eje.

En la figura II.1.1. observamos otro tipo de centros V asociados con impurezas inherentes al cristal.

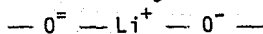
Así por ejemplo, el  $V_{OH}^-$  representa un centro  $V^-$ , eléctricamente compensado por un radical  $O H^\cdot$ , el  $V_f^-$  es el resultado de un centro  $V^-$  -- asociado con un ión fluor ocupando sustitucionalmente el lugar del ión - oxígeno opuesto al agujero atrapado; y el  $V_{AL}$  consiste de la combinación de un  $V^-$  y un ión aluminio colineales y en sustitución de un ión magnesio.

Todos ellos presentan simetría axial y un espectro de R.P.E. similar al del centro  $V^-$  (36). En particular los centros  $V^-$  y  $V_{AL}$  son idénticos desde el punto de vista de la espectroscopia de R.P.E. y sólo pueden diferenciarse mediante la técnica de ENDOR (doble resonancia núcleo electrón) o a través de la técnica del promedio térmico (37).

Otros centros del tipo de hoyo-atrapado son los conformados por un ión alcalino situado sustitucionalmente por un ión Mg y acompañado de un hoyo de los oxígenos adyacentes, estos centros son eléctricamente neutros y también se podrían visualizar como un ión alcalino situado en la vacancia del centro  $V^-$ . En este sentido, tanto el centro  $V^-$  como el centro  $[Li]^\circ$  presentan una geometría equivalente. En la figura II.1.1. se muestra un centro  $[Li]^\circ$  como ejemplo de dichos centros.

## II.2. CENTROS $[Li]^\circ$

El modelo del centro  $[Li]^\circ$  mostrado en la figura II.1.1. en forma abreviada tendría la siguiente configuración lineal.



para el caso particular del cristal de MgO, la configuración lineal de dicho centro se da por:

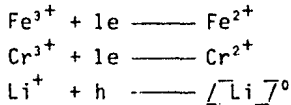
$\text{Mg}^{2+} \text{ --- } \text{O}^{\ominus} \text{ --- } \text{Li}^+ \text{ --- } \text{O}^{\ominus} \text{ --- } \text{Mg}^{2+}$   
 Estos centros  $\text{[Li]}^{\ominus}$  se pueden formar al irradiar el MgO con -  
 electrones ó con radiación gamma a bajas temperaturas, ó por calentamien-  
 to a temperaturas altas en atmósferas oxidantes.

Aunque los centros  $\text{[Li]}^{\ominus}$  formados por los métodos anteriormen-  
 te mencionados tienen exactamente la misma configuración (15) resulta --  
 que presentan diferentes estabilidades térmicas. En la figura II.3.1. -  
 se muestra la temperatura del decaimiento de los centros  $\text{[Li]}^{\ominus}$  en MgO:  
 Li. Se puede observar que los formados por irradiación con electrones y  
 por tratamiento térmico en oxígeno son estables a temperatura ambiente y  
 decaen posteriormente a 450° y 840° K.

Con el fin de explicar esta estabilidad contrastante, se ha pro-  
 puesto que la fuente de estos defectos sea diferente.

De acuerdo a este modelo (4) el litio se encuentra principalmen-  
 te en dos fases dentro de la matriz de MgO; como litio iónico en sustitu-  
 ción de los iones de magnesio y como precipitados de  $\text{Li}_2\text{O}$  en segunda fa-  
 se.

El primer caso es el que da cuenta de los centros  $\text{[Li]}^{\ominus}$  forma-  
 dos por irradiación, o sea que el par electrón-agujero ( $e + h$ ) generado  
 por la radiación ionizante estabiliza al ión  $\text{Li}^+$  para formar el centro  
 por un lado y por el otro, el electrón afecta el estado de valencia de -  
 las impurezas trivalentes a saber:



Debido a que la irradiación se lleva a cabo a temperaturas del -  
 nitrógeno líquido, resulta que el proceso es reversible, al regresar a -  
 temperatura ambiente se recombina el par y en consecuencia desaparece el  
 centro  $\text{[Li]}^{\ominus}$ .

El modelo en el que se plantea la existencia de precipitados de  
 $\text{Li}_2\text{O}$  fue comprobado a través de estudios de microscopía de transmisión -  
 electrónica en cristales de MgO: Li los cuales revelaron la presencia de  
 estos precipitados y su identificación se realizó por medio de microdi-  
 fracción (4).

Los precipitados de  $\text{Li}_2\text{O}$  son estables a temperatura ambiente, --

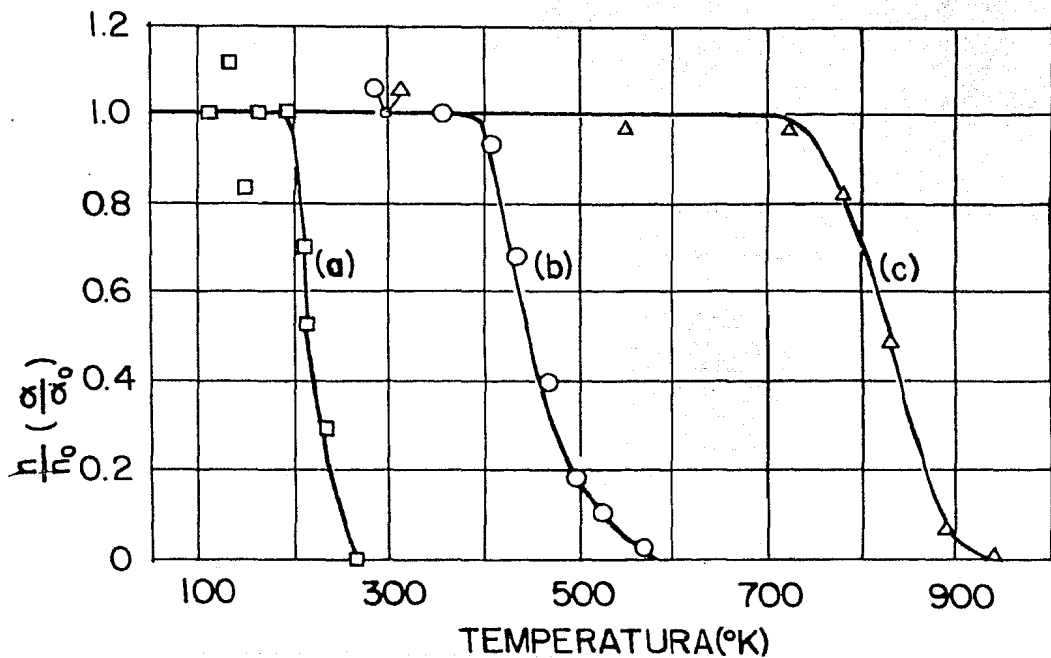


FIGURA II. 3.1.

BORRADO DE CENTROS (Li)<sup>0</sup> EN CRISTALES DE MgO:Li

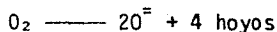
a) ENFRIADO LENTAMENTE E IRRADIADO CON  $\gamma$  A 78°K

b) IRRADIADO CON ELECTRONES A  $5 \times 10^{18}$  e/cm<sup>2</sup>

c) TEMPLADO HASTA 1450K



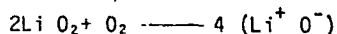
sin embargo, al ser calentados en presencia de una atmósfera oxidante se favorece la dispersión de los iones  $\text{Li}^+$  desde el precipitado; que aunado a una reacción de superficie del tipo:



daría lugar a centros  $\text{Li}^0$  muy estables, dado que la disociación de oxígeno molecular en la superficie, en oxígeno iónico nos provee la fuente requerida de agujeros.

Sin embargo al calentar un cristal de MgO en atmósferas inertes o reductoras, se comprobó que los centros  $\text{Li}^0$  no se forman, de donde podemos afirmar que el oxígeno es necesario para satisfacer ambos requisitos electrónicos y iónicos para la formación de los centros  $\text{Li}^0$  estables.

La reacción neta que se llevaría a cabo estaría dada por:



donde  $(\text{Li}^+ \text{O}^-)$  es el centro  $\text{Li}^0$ .

Se han llevado a cabo varios intentos por explicar la estabilidad térmica que presentan los centros  $\text{Li}^0$  formados por irradiación con electrones. Hasta el momento permanece como una incógnita, aunque se puede mencionar, que la eficiencia en la producción de estos defectos es muy baja, ya que una dosis de  $2 \times 10^{18}$  electrones produce alrededor de  $1 \times 10^{16}$  centros  $\text{Li}^0$  (J.L. BOLDU, no publicado).

### II.3. DETECCIÓN DE CENTROS $\text{Li}^0$

#### II.3.1. R.P.E.

El espectro de R.P.E. del  $\text{Li}^0$  es muy semejante al del resto de los centros del tipo V. Su estructura axial deriva en seis sitios - equivalentes. Cuando el campo magnético externo se alinea a lo largo de una dirección  $[1,0,0]$ , se presentan dos sitios paralelos y cuatro perpendiculares a dicho campo (1:2). Los valores "g" correspondientes han sido medidos como  $(30) g_{\parallel} = 2.0049 \pm 0.0001$  y  $g_{\perp} = 2.0545 \pm 0.0001$ .

El Li presenta un espín nuclear 3/2. Esto provoca que cada una

de las líneas se vea desdoblada en cuatro componentes hiperfinas que solamente logran observarse a temperaturas por debajo de la del nitrógeno líquido.

La mayor parte de los centros V generados por métodos de radiación X ó  $\gamma$ , tienden a decaer cuando la muestra regresa a temperatura ambiente. La localización del agujero en uno de los sitios es finalmente lo que le da la propiedad axial al centro, y se disipa en cuanto la temperatura de la muestra supera aquélla en la cual el agujero empieza a "saltar" alrededor del ión litio.

Este salto ocurre a una frecuencia mayor que la de observación, lo que le otorga una simetría centrosimétrica al centro. Para una temperatura cercana a la ambiente (ver figura II.3.1.) el agujero abandona finalmente al ión litio lo que implica la desintegración del centro.

En el caso de los centros  $[Li]^{0}$  formados por un tratamiento termoquímico, los agujeros no están en la posibilidad de abandonar al ión litio cuando la temperatura se iguala con la ambiente. Sin embargo, también se observa el proceso de promedio térmico, en el cual el agujero se mueve a alta frecuencia alrededor del ión litio. En este caso la señal de R.P.E. se mueve isotrópicamente y ocupa el lugar en campo magnético correspondiente al promedio aritmético de las señales observadas a bajas temperaturas.

### II.3.2. ABSORCIÓN ÓPTICA.

El centro  $[Li]^{0}$  al igual que otros centros V, representan al igual de los llamados centros de color. Esto indica que la coloración de la muestra que contiene a los centros es distinta a simple vista, del color original que presentaba la muestra. Este cambio en coloración puede ser calificado y cuantificado a través de la absorción óptica.

En el caso del  $[Li]^{0}$  se observa en paralelo con su existencia, una banda de absorción localizada en 680 mm. Dicha banda da una apariencia azul oscuro a la muestra.

Para temperaturas de tratamiento de la muestra superiores a 1300 °K, se hace notoria la aparición de una banda en 5,3 eV. El defecto res-

ponsable de la existencia de dicha banda parece ser diamagnético y aun no ha sido identificado, pero debido a que sólo aparece en muestras que han sido dopadas con litio, se considera que debe estar asociado con la presencia de dicha impureza.

#### II.4. DETECCION DE IMPUREZAS POR R.P.E. EN MgO.

Los iones de la serie  $3d^n$  (grupo del hierro) entran en los sitios de la red de los óxidos alcalinotérreos en forma sustitucional.

En la actualidad ninguna persona ha conseguido obtener un monocristal de MgO, que no muestre el espectro de R.P.E. de uno o más iones de impurezas no deseables, pertenecientes a dicho grupo.

En MgO dopado, se han observado varios estados de valencia de casi todos los elementos del grupo del hierro, excepto el  $Se^{2+}$ . También se han observado unos cuantos iones  $4d$ . No es necesario que el catión sustituido sea divalente; en MgO los iones trivalentes  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , y los iones tetravalentes  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{4+}$ , representan sustituyentes estables. Algunos estados de valencia pueden ser alterados por tratamientos térmicos. Los iones monovalentes inestables formados por irradiación son el  $Fe^{1+}$ , y  $Co^{1+}$ , iones divalentes menos estables formados por irradiación, incluyen a los iones  $V^{2+}$  y  $Cr^{2+}$ . Iones trivalentes creados por el procedimiento anterior son el  $Fe^{3+}$ , y el  $Ni^{3+}$ .

La mayor parte de las líneas del espectro de R.P.E. debidas al grupo del hierro están asociadas con iones que se encuentran esencialmente en un ambiente octaédral. Esto último implica que no hay otra impureza o vacancia dentro de una esfera circunscrita de radio igual a dos longitudes de la celda unitaria.

De otra manera el espectro de R.P.E. se desviaría del comportamiento simple que comúnmente se observa. Ese sería el caso del  $Mn^{4+}$ , -- (17) que ha sido observado en una simetría más baja que la cúbica.

A fin de tener una referencia de la técnica de R.P.E. aplicada a impurezas, a continuación describimos algunas de ellas.

#### ESPECTRO DEL $Cr^{3+}$ .

El espectro del cromo obtenido por R.P.E. depende de su concentración en los cristales de MgO. Para cristales que contienen cromo con una concentración de 0.01 % ó mayor muestran un espectro muy complicado.

En la figura II.4.1. se muestra un registro del espectro de R.P.E. del  $\text{Cr}^{3+}$  en MgO de un cristal que contiene menos que 0.005 % de cromo. Hay solamente una línea intensa en  $g=1.9800 + 0.0006$  y 4 líneas hiperfinas de una intensidad  $\frac{1}{42} + 5\%$ , igualmente espaciadas con separaciones de  $A=16.0 + 0.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Los anchos de línea de la línea central y las componentes son aproximadamente iguales y alrededor de 1.5 gauss. El espectro es isotrópico. Esto es, las líneas no varían en posición, para distintas orientaciones del cristal con respecto al campo magnético externo.

El ión  $\text{Cr}^{3+}$  en monocristales de MgO ocurre en sitios sustitucionales; y al menos la mitad de ellos tienen esencialmente una simetría octaédrica.

El  $\text{Cr}^{3+}$  tiene una configuración electrónica de  $3d^3$  y su estado base  $4F_3/2$ . Como ión libre tendría una degeneración de momento angular de siete, que al ser colocado en un campo cristalino cúbico se romperá en dos tripletes y un singulete. Este singulete se comporta como un nivel de estado base  $4S$ , pues el triplete inmediato superior está separado por  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  y el campo eléctrico cristalino resulta ser cero, por lo que las tres transiciones coinciden con  $h\nu = g \beta H$  y debido a esto, el espectro del Cr consiste de una sola línea.

#### ESPECTRO DEL $\text{Ni}^{2+}$ .

El  $\text{Ni}^{2+}$  tiene 8 electrones d y un estado base  $3F_4$ . En un campo cúbico octaédrico, el desdoblamiento es similar al ejemplo anterior, o sea dejando únicamente un singulete. El estado presenta una triple degeneración de espín y se ha observado que no se desdobla por un acoplamiento espín-órbita. Por lo tanto el estado base actúa como si fuera un estado  $3S$ , por medio del espectro de R.P.E. se midió el factor "g" dando distintos valores en función de la temperatura. i. e.

$$g=2.225 + 0.005 \quad \text{a} \quad T=290^\circ\text{K} \quad \text{y} \quad g=2.227 + 0.005 \quad \text{a} \quad T=70^\circ\text{K}$$

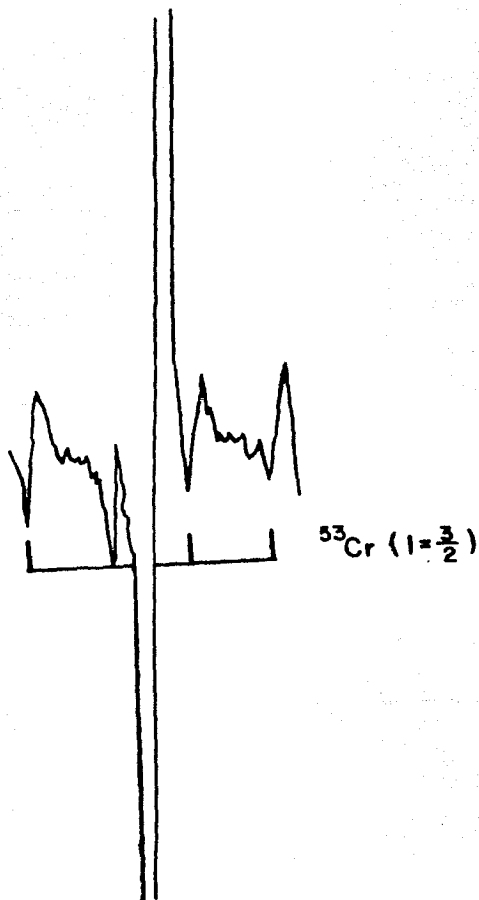


FIGURA No. II- 4.1

EL ESPECTRO PARAMAGNETICO DEL  $\text{Cr}^{3+}$  EN  $\text{MgO}$ . LAS CUATRO LINEAS PEQUENAS SON LAS COMPONENTES HIPERFINAS DEL  $^{53}\text{Cr}$  QUE CONFIRMAN EL ESPIN DE  $\frac{3}{2}$ .

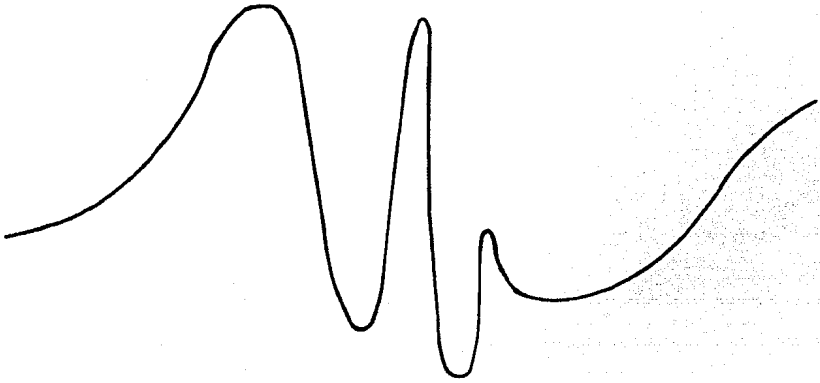


FIGURA II.4.2.

LINEA DE ABSORCION PARAMAGNETICA DEL  $\text{Ni}^{2+}$  EN  $\text{MgO}$  A LA TEMPERATURA DEL NI TROGENO LIQUIDO. LA LINEA ANGOSTA CENTRAL CORRESPONDE A UN DOBLE SALTO CUANTICO.

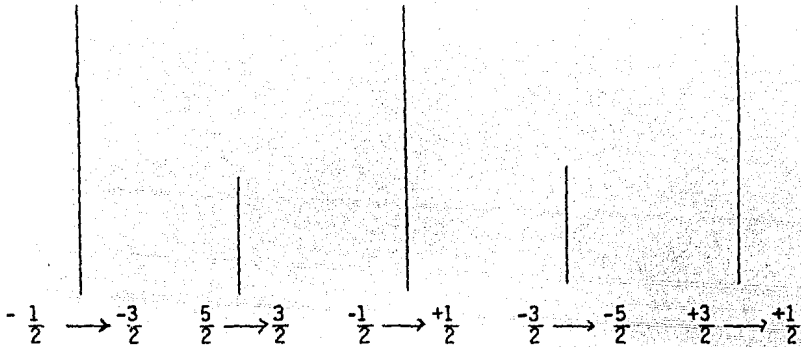
#### ESPECTRO DEL $\text{Fe}^{3+}$ .

El ión  $\text{Fe}^{3+}$  tiene una configuración electrónica  $3d^5$  y un estado base de  $6s \ 5/2$ .

En el estado base presenta una degeneración de seis pero el campo eléctrico cristalino cúbico, desdobra este nivel en un doblete y un -cuadruplete. La aplicación de un campo magnético externo  $H$ , rompe esta degeneración restante, y aparecen las cinco líneas finas.

El átomo de hierro tiene dos isótopos el  $^{56}\text{Fe}$  ( $I = 0$ ) con abundancia natural de 88 % y el  $^{57}\text{Fe}$  ( $I = 1/2$ ) tiene 12 % de abundancia natural.

El valor de  $g$  medido y reportado en la bibliografía es  $g=2.0036+0.008$  y la constante hiperfina para el  $\text{Fe}^{57}$  es  $A=2$  gauss; la constante -de campo eléctrico cristalino es de  $a=200$  gauss.



FIGURA

LAS CINCO LINEAS DEL ESPECTRO TENDRIAN ESTA DISTRIBUCION CUANDO EL CAMPO MAGNETICO APLICADO COINCIDIERA CON LA DIRECCION  $\langle 100 \rangle$ .

#### ESPECTRO DEL $Mn^{4+}$

El  $Mn^{4+}$  es al igual que el  $Cr^{3+}$ , un estado base  ${}^4F\ 3/2$ . Su comportamiento en una simetría cristalina octaédrica es equivalente a la -- del  $Cr^{3+}$  descrita anteriormente, excepto por el hecho de que el  $Mn^{55}$ , -- con abundancia natural del 100 % presenta un espín nuclear  $5/2$ , que provoca que cada una de las tres transiciones finas se desdoble en seis hiperfinas. La constante hiperfina es del orden de 70 gauss, mientras -- que las constantes de campo cristalino son muy pequeñas. El valor de  $g$  es 1.9937 a la temperatura de 100 K.

En el caso de que el ión  $Mn^{4+}$  ocupe una simetría axial, lo que se observa es el desdoblamiento de las líneas en componentes provenientes -- de los sitios paralelos y de los sitios perpendiculares con relación de intensidades 1: 2 y valores  $g_{//} = 1.9931$  (2) y  $g_{\perp} = 1.9940$  (2) respectivamente.

## C A P I T U L O    I I I

### III.1. OBTENCION DE LAS MUESTRAS.

Los cristales de MgO dopados con litio se obtuvieron de Oak Ridge National Laboratory (\*). Estos fueron crecidos por la técnica de fusión por arco usando MgO en polvo de Kanto Chemical Co, Tokyo. Debido a los altos puntos de fusión de los óxidos, se emplea la técnica de fusión por arco para su crecimiento y ésta consiste en situar una masa de material en polvo compactado alrededor de electrodos de grafito y se establece un arco entre ellos. La alta temperatura en el arco es suficiente para fundir el polvo, mismo que en su parte no fundida actúa como contenedor y garantiza que la mezcla se enfríe lentamente obteniéndose de ésta manera cristales de varios tamaños y purezas. (19).

Los tamaños de los cristales se incrementan cuando el polvo es compactado aproximadamente al 80% de su densidad teórica y se utiliza un sistema con tres ó cuatro electrodos.

En nuestro caso, MgO inicialmente en polvo, fue dopado con LiCO<sub>3</sub>, a una concentración de aproximadamente 5 % por peso, pero la concentración del litio medida en los monocristales resultantes fue determinada por análisis espectrográficos y resultó de 0.03 a 0.05 %. Estos monocristales presentan un aspecto transparente después de crecidos, y una coloración ambar.

De un pequeño lingote monocristalino, se cortaron las muestras por Clivaje.

Dos de ellas de dimensiones 8 x 5 x 3 mm<sup>3</sup> y las otras de 8 x 8 x 1 mm<sup>3</sup>, las cuales se etiquetaron A, B, y C, D respectivamente.

---

\* Agradezco a los Dres. Y. CHEN y M.M. ABRAHAM el haber obsequiado los cristales.



### III.2., SISTEMAS PARA TRATAMIENTOS TERMICOS.

#### a) OXIGENO

Se dispuso de un horno de resistencia cuya temperatura máxima alcanzable es de alrededor de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Dicho horno contiene inserto un tubo de cuarzo con posibilidad de ser sellado en ambos extremos. La muestra es introducida al interior del tubo mediante una varilla de cuarzo, y retirada en forma similar, para retornar a temperatura ambiente en la parte fría del tubo.

El control de temperatura se llevó a cabo mediante un termopar de Chromel-Alumel (10). El tiempo de tratamiento fue de 10 minutos para cada una de las muestras. En uno de los extremos del tubo se introdujo oxígeno durante todo el tratamiento.

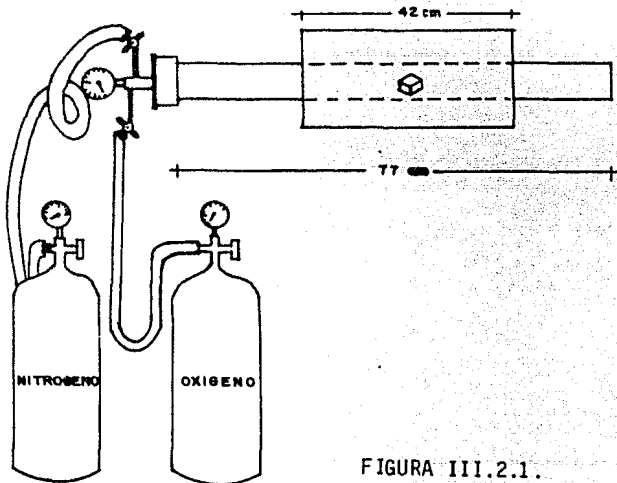


FIGURA III.2.1.

#### b) COLORACION ADITIVA

Para los tratamientos de las muestras en vapor de magnesio se hizo uso de un horno de alta temperatura marca Centorr, con un elemento calefactor de grafito y un intervalo efectivo de operación de  $1200$  a  $2400^{\circ}\text{C}$ .

La parte del horno y el transformador de potencia se enfrían con un flujo de agua y el elemento calefactor de grafito se protege de la oxidación mediante una sobrepresión de gas argón. El gradiente de temperatura promedio a lo largo de la línea central del horno medido desde el centro excede a los  $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ .

La máxima temperatura (en el eje central) se obtiene de la tabla de calibración de potencia Vs. Temperatura, que a su vez es comprobada -- con un pirómetro óptico, las lecturas se someten a un error de  $\pm 40^{\circ}\text{C}$ .

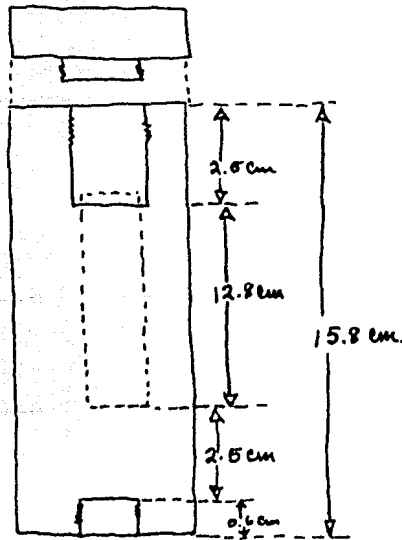


FIGURA III.2.2.

DIAGRAMA DEL PORTAMUESTRAS PARA TRATAMIENTO TERMICO EN EL HORNO CENTORR.

Los portamuestras utilizados fueron construidos de grafito de alta pureza. Un esquema del portamuestras utilizado se muestra en la figura III.2.2. Su propósito es colocar a la muestra en el centro del horno y además proveer al depósito de metal, la temperatura adecuada para sostener una presión de vapor de metal constante. Dado que el magnesio hierve a  $1110^{\circ}\text{C}$  fue necesario usar un portamuestras con un depósito pro-

fundo que colocara al metal a fundir en una región en la cual el punto de ebullición fuera cercano mas no sobrepasado. Dado que el magnesio fundido, no ataca al graffito, no se requirió ninguna protección adicional al portamuestras. Las muestras a tratar fueron colocadas sobre un sostenedor de tantalio, y durante los 90 minutos del proceso a 1800°C se mantuvo un flujo de argón de 4 pies cúbicos por hora.

### III.3. EQUIPOS PARA LA DETECCION

El equipo para obtener los espéctros de los cristales por R.P.E es un espectrómetro VARIAN E-102 línea CENTURY, que opera en la banda X.

La cavidad empleada es rectangular, operando en el modo TE<sub>102</sub>. En otros trabajos (9,10) se ha descrito con mayor detalle éste equipo, por lo que solo mencionaré algunos rasgos generales, además del equipo de bajas temperaturas empleado en este trabajo.

Para variar la temperatura se utilizó un accesorio modelo V-4557 que provee un control automático y preciso de la temperatura del gas nitrógeno alrededor de la muestra, mientras ésta es observada por R.P.E.

Las partes que componen una unidad V-4557 son, un tubo de cobre y un intercambiador de calor de vidrio; un recipiente refrigerante abierto Dewar de 4.5 l de capacidad colocado en un soporte; un tubo de doble pared y un controlador de temperatura V-4540. Este último es un instrumento electrónico de estado sólido, que contiene los elementos controladores de temperatura en el sistema V-4557.

La temperatura en la muestra es controlada haciendo pasar una corriente controlada a través de un calentador eléctrico en el flujo de gas dirigido a la muestra en la cavidad de R.P.E. Un sensor de temperatura tipo resistencia, cerca de la muestra, monitorea la temperatura del flujo de gas con una precisión de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

La modulación del campo externo se realizó a 25 K HZ. y a 60 HZ. para la presentación de la señal de resonancia en el osciloscopio. El campo magnético externo fue medido a través de un gaussmetro Magnion mod. G-502 y utilizando sondas de protones.

Las muestras fueron orientadas en el campo magnético externo con la

ayuda de un goniómetro que da la posibilidad de girar en el plano horizontal.

Se empleó un frecuencímetro digital H P 5046-L con un módulo extra Mod. 5256 A para medir con precisión la frecuencia de microondas.

Los espectros ópticos fueron obtenidos en dos tipos de espectrofotómetros, uno marca Perkin Elmer 330, cuya región de barrido es de 2500-210nm y emplea dos lámparas, una de tungsteno cuya potencia es de 30 watts que barre entre 2500 y 350 nm. y la de deuterio cuyo intervalo de barrido es de 350-210 nm y el otro Cary 14 R cuyas características son similares a las anteriores.

Todos los espectros fueron medidos a temperatura ambiente. En el caso de los cristales de MgO: Li tratados en oxígeno el espectro de absorción óptica se barrió desde 1600 a 200 nm y en los demás casos solo se barrió en el intervalo de 700 a 210 nm.

El cristal fué colocado en el portamuestras, de tal manera que toda la luz del haz colimado pasará a través del cristal, cubriendo con máscara de cinta adhesiva negra todas las regiones en donde el cristal no se extendiese.

## C A P I T U L O   I V

### IV.1. RESULTADOS Y DISCUSION.

La figura IV.1. nos muestra el espectro correspondiente a la muestra A, representando al cristal en su estado después de crecido, obtenido por R.P.E. a la temperatura de 100 K. Todos los cristales de MgO, incluyen los nominalmente puros, contienen normalmente Fe, Cr, y Mn como impurezas inevitables (20). Asi es como el espectro de absorción de R.P.E. con el campo magnético orientado paralelo a la dirección Z, muestra la presencia de el espectro característico de varias impurezas a decir:  $\text{Fe}^{3+}$  en simetría cúbica (21),  $\text{Cr}^{3+}$  en simetría cúbica (22),  $\text{Mn}^{4+}$  en simetría cúbica (23) y axil (17), así como una señal isotrópica ubicada en  $g = 2.1685 + 0.0005$  que fué originalmente identificada como  $\text{Ni}^+$  (24) y posteriormente reidentificada en forma más adecuada como  $\text{Ni}^{3+}$  en simetría cúbica (25). Esta última identificación ha sido corroborada irradiando cristales de MgO: Ni con radiación (26).

El espectro de absorción óptica de esta muestra absorbe muy intensamente en la región ultravioleta, y en particular se distingue la región de 5.7 a 5.8 e.v. en donde se han identificado al menos dos tipos de defectos. El primer tipo se debe a la presencia de fierro en valencia 3+ (4). El segundo ha sido atribuido a un conjunto de bandas compuestas, debidas a la presencia de deformaciones plasticas (27). Estas deformaciones se derivan del enfriamiento durante el proceso de crecimiento y también pueden generarse durante el proceso de cortado de las muestras.

En la región de 4.3. e.v. se observa una absorción que corresponde también al  $\text{Fe}^{3+}$  (28). El resto del espectro resulta transparente a la radiación electromagnética correspondiente al visible.

Cuando una muestra virgen como la descrita anteriormente es sometida a un tratamiento termoquímico, como por ejemplo calentarla a 1373°K en atmósfera de oxígeno, varios cambios importantes se producen en ella. En la figura IV.2. podemos observar el espectro de R.P.E. correspondiente a la (muestra B). En él se aprecia una disminución en la concentración original del  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , y  $\text{Ni}^{3+}$ , mientras que el  $\text{Mn}^{4+}$  no se afecta visiblemente. Un conjunto de nuevas señales muy intensas aparecen, las cua--

les han sido identificadas en forma definitiva como debidas al centro  $\overline{Li}^{\circ}$  en sus componentes paralela y perpendicular al campo magnético aplicado.

La presencia de estos centros  $\overline{Li}^{\circ}$  se evidencia aún mas desde el punto de vista de la absorción óptica ya que dichos centros absorben muy intensamente en la región visible como se puede observar en la figura (3) (a) y a simple vista, puesto que la muestra toma una coloración azul.

La banda de absorción asociada al  $\overline{Li}^{\circ}$  se localiza en 1.83 eV -- (29, 30) y su intensidad es directamente proporcional a la concentración de dichos centros, con una intensidad de oscilador de alrededor de 0.1.

La figura IV.3. (a) muestra una reducción en la absorción de la región ultravioleta. Esto puede ser debido a la reducción observada en la concentración de  $Fe^{3+}$  (banda en 5.7 e.v.) ó a la liberación de los esfuerzos a los que se encontraba sometido el cristal a través del calentamiento lo cual reduciría a su vez a la banda correspondiente localizada en 5.8 e.v.

Los cambios más bruscos comparativamente con la muestra A, se observan en el caso de la muestra C, que fue coloreada aditivamente en vapor de magnesio a 2100 K. Esto se puede observar en la figura IV.4. en donde el espectro de R.P.E. sufre cambios fuertes.

En particular, lo más notable es la desaparición del espectro debido a el  $Mn^{4+}$  en sus simetrías cúbicas y axil, así como el del  $Ni^{3+}$  en simetría cúbica.

En su lugar aparecen los espectros de Mn en estado divalente (31), así como los del níquel, también en estado divalente (32) en simetrías cúbicas respectivamente. Este efecto se podría considerar como una reducción en los estados de valencia de estas impurezas. Sin embargo, la concentración de  $Cr^{3+}$  en sitios cúbicos se ve aumentada como lo muestra la aparición de las componentes hiperfinas del  $^{53}Cr$  (abundancia natural 9.55 %) no observadas en las muestras A ó B. La concentración relativa del  $Fe^{3+}$  en simetría cúbica también se ve aumentada. Es decir, si se considera que hay una reducción de valencia, esto implica la presencia de  $Fe^{4+}$  y  $Cr^{4+}$ , previo al tratamiento, lo cual no ha sido verificado.

El espectro debido a  $Ni^{2+}$  en simetría cúbica resulta fácilmente identificable a través del doble salto cuántico,  $\langle 1 | \rightleftharpoons \langle -1 |$  situado en  $g \text{ isot} = 2.2145$  (36) acompañado de las dos transiciones coincidentes debidas a  $\langle \pm 1 | \rightleftharpoons \langle 0 |$  (37).

El proceso de la coloración aditiva también provoca cambios en el espectro de absorción óptica como se observa en la figura IV.3. (b). El principal cambio consiste en la aparición de dos bandas en la región del ultravioleta. La primera en 5.3 e.v. ha sido plenamente relacionada con la presencia del litio en el cristal (4). El origen de la segunda en 5.5 eV permanece aún desconocido. La banda en 4.3 eV debida al  $\text{Fe}^{3+}$  se mantiene presente en forma consistente con los resultados de R.P.E. y la correspondiente en 5.7 eV puede encontrarse oculta bajo la banda de 5.5 eV. La correspondiente a los esfuerzos contenidos en la muestra (5.8 eV) decreció significativamente.

Con el propósito de indagar la capacidad de formación de centros  $\text{Li}^{\circ}$  en la muestra C que había sido coloreada aditivamente, se procedió a darle un tratamiento similar al llevado a cabo sobre la muestra B.

El espectro de R.P.E. mostrado en la figura IV.5. no contiene trazas de las señales esperadas para el centro  $\text{Li}^{\circ}$ .

Se observa la aparición de las señales de  $\text{Ni}^{3+}$  en simetrías cúbicas así como de las correspondientes al  $\text{Mn}^{4+}$  en simetrías cúbicas y axil, simultáneamente con la presencia de las señales de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  observadas previamente.

Desde el punto de vista de la absorción óptica se observa una clara disminución de las bandas presentes en la región ultravioleta (fig. IV.3. (c)). La banda esperada para el centro  $\text{Li}^{\circ}$  no se hace presente en 1.83 eV, y la región visible del espectro permanece transparente.

La banda en 4.3 eV se mantiene inalterada.

La figura IV.6. muestra una secuencia de tratamientos térmicos a los que fué sometida la muestra D, después de haber sido coloreada aditivamente.

En la figura IV.6 (a) las bandas correspondientes a 5.3 y 5.5 eV se encuentran presentes.

Después de calentar en oxígeno a 1150°K la banda en 5.5 eV disminuye (IV.6 (b)) para 1400 K la banda alcanza un mínimo (IV.6 (c)) y la región ultravioleta se vuelve parcialmente transparente.

A partir de esa temperatura, la banda en 5.3 eV es la más prominente lo cual resulta consistente con lo observado anteriormente (4) para garantizar que el estado en el cual se encuentra la muestra, después del tra-

tamiento en vapor de magnesio a alta temperatura es estable, se hizo uso de una muestra que había sido tratada en esa forma con un año de anterioridad. Dado que el hecho más significativo en estas muestras es el de la inhibición en la formación de centros  $\text{[Li]}^\circ$ , se procedió al tratamiento en  $\text{O}_2$  a alta temperatura, para asegurar que no se presentarían dichos centros.

La figura IV.7 (b) muestra el espectro de absorción óptica de dicha muestra, en el cual se observa la aparición de una prominencia centrada en 1.83 eV. Dicha banda es sin duda debida a los centros  $\text{[Li]}^\circ$ ; y da pruebas de que la condición en que encuentra la muestra después del tratamiento de coloración aditiva no es estable. Su intensidad comparada con la de la muestra B (fig. IV.7 (a)), demuestra que el proceso es parcialmente "reversible".

#### IV.2. CONCLUSIONES.

Los resultados del presente trabajo, en general están de acuerdo -- con el objetivo planteado. Como se mencionó en el capítulo II, para formar centros  $\text{[Li]}^\circ$  estables se requiere principalmente de dos factores:

- a) La presencia de precipitados de  $\text{Li}_2\text{O}$
- b) Una reacción de superficie del tipo  $\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O}^\ominus + 4 \text{ hoyos}$ .

El hecho de que los centros  $\text{[Li]}^\circ$  no se formen en una muestra de  $\text{MgO:Li}$  aditivamente coloreada, puede ser atribuido tentativamente a que la reacción de superficie sea inhibida o que los precipitados de  $\text{Li}_2\text{O}$  han desaparecido.

En un estudio previo empleando difracción de electrones y la técnica de TEM (4) se estableció que los precipitados de  $\text{Li}_2\text{O}$  están presentes en los cristales de  $\text{MgO:Li}$  recién crecidos y como un resultado del tratamiento en aire estático, estos precipitados disminuyen en tamaño. Las regiones previamente ocupadas por la pérdida de  $\text{Li}_2\text{O}$  son reemplazadas por  $\text{MgO}$ , pues no se detectó ningún vacío alrededor de los precipitados. Como antes se -- mencionó, los precipitados contribuyen con iones de litio sustitucionales en la matriz de  $\text{MgO}$ . De manera efectiva para cada dos iones de  $\text{Li}^+$  que deja -- al precipitado de  $\text{Li}_2\text{O}$  debido a una disociación térmica, sólo un ión de  $\text{Mg}^{2+}$  entra para formar  $\text{MgO}$ .



En el caso de no formarse los centros  $[Li]^\circ$ , el litio de los precipitados constituye la formación de otro tipo de defectos (ó precipitados) que podrían ser los responsables de la banda de 5.3 eV.

Que la reacción de superficie sea inhibida implicaría suponer que a través de una reacción de superficie el magnesio se incorpora al cristal en forma semejante a como lo hace el oxígeno en el caso de la formación de centros  $[Li]^\circ$ . Lo que constituiría la presencia de vacancias de ión negativo y la subsecuente formación de centros F, cuya presencia se haría evidente en una banda óptica centrada en 5.0 eV, (35) así como la correspondiente señal de resonancia paramagnética para el centro  $F^+$  (36). Sin embargo ninguna de ellas ha sido observada en el estudio de las muestras de este trabajo. Además con el fin de demostrar que el proceso no depende exclusivamente de la superficie, una muestra coloreada aditivamente fue seccionada en tres partes (para retirar las superficies) repitiéndose el mismo proceso -- termoquímico en atmósfera de oxígeno, dando los mismos resultados.

Para dar una explicación de la inestabilidad del proceso, con respecto al envejecimiento de la muestra se tendría que realizar estudios más cuidadosos de la banda en 5.3 eV comparativamente con la banda en 1.83 eV, y observar como afecta la temperatura de incubación a dicho proceso. Además sería conveniente estudiar por microscopía electrónica las muestras aditivamente coloreadas para investigar si los precipitados de  $Li_2O$ , se mantienen o adoptan una nueva fase.

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- L. F. Mollonauer y D. H. Olson J. Appl. Phys. 46, 3109 (1975)
- 2.- A. J. Dekker Solid state physics pagina 380 edit. prentice-Hall. Inc. (1957)
- 3.- Y. Chen y W. A. Sibley Phys. Rev. 154 # 3, 842 (1967)
- 4.- J. B. Lacy M. M. Abraham J. L. Boldú Y. Chen J. Na rayan y H. T. Tohver. Phys. Rev. B 18, # 8, 4136 (1978)
- 5.- E. Sonder y W. A. Sibley Point Defects in Solids - Editado por: J. H. Crawford y L. Slifkin. (Plenum. N. Y.) (1971)
- 6.- Y. Chen, Abraham, J. L. Boldú y V. Orera. JOURNAL de physique collo que c 6, supplement an # 7 tome 41 page c 6-398. (1980)
- 7.- S. Ya. Pscheztskii A. G. Kotov. E.P.R. of radicals in radiations chemistry, Edit. (1974)
- 8.- W. Low. Paramagnetic Resonance in solids, academic press N. Y. (1960)
- 9.- Jose Luis Boldú O. Tesis profesional. (1973)
- 10.- Ma. Antonieta Mondragón. Tesis Profesional (1979)

- 11.- M. T. Hutchings                      Solid State physics 16, 227  
Academic press. Inc.                      (1964)
- 12.- E. Zavoisky                              J. Phys U.S.R.R. 9, 247                      (1945)
- 13.- H. T. Tohver B. HENDER  
SON, Y. Chen y M. M. --  
Abraham.                                      Phys. Rev. B. 5 # 8, 3276                      (1972)
- 14.- M. M. Abraham Y. Chen y  
W. P. Unruh.                                  Phys. Rev. B. 9, 4, 1842                      (1974)
- 15.- M. M. Abraham Y. Chen,  
L. A. Boatner R. W. -  
Reynolds.                                      Phys. Rev. Lett. 37 # 13,  
849    (1976)
- 16.- M. M. Abraham W. P. Un-  
ruh y Y. Chen.                                  Phys. Rev. B. 10 # 8, 3540  
y referencias citadas.                      (1974)
- 17.- J. Rubio, y Chen, M.M.  
Abraham.                                      J. Chen Phys. 64 # 11,  
4804    (1976)
- 18.- W. Low.                                      Bull An Phys. Soc. Ser II,  
1, 283    (1956)
- 19.- M. M. Abraham C. T. Bu-  
tler y Y. Chen.                                  J. Chen Phys, 55, # 8,  
3752    (1971)
- 20.- J. L. Boldú, M. M.  
Abraham y Y. Chen                              Phys. Rev. B. 19  
9,4421.    (1979)
- 21.- W. Low                                      Proc. Phys. Sec. B.69,  
1169.    (1956)

- 22.- W. Low. Phys. Rev. 105, 801 (1957)
- 23.- B. Henderson, T.P.P. Hall. Proc. Phys. Soc. Lond 90, 511 (1967)
- 24.- J. W. Orton J. E. Wertz y P. Auzims. Phys. Rev. Letters 6, 339 (1963)
- 25.- U. Hochli, K. A. Muller y P. Wyslimg. Phys. Letters 15, 5 (1965)
- 26.- J. L. Boldú, E. Muñoz, Y. Chen M. M. Abraham J. Chem. Phys. (en prensa)
- 27.- R. D. Newton, W. A. Sibley. Phys State. Sol. 41, 569 (1977)
- 28.- H. Weber Z. Physik 130, 392 (1951)
- 29.- F. A. Modine Solid State Commun 20, 1097 (1976)
- 30.- M. M. Abraham, Y. Chen L. A. Boatner y W. A. Reynolds Phys. Rev. Lett 37, 849 (1976)
- 31.- W. Low Phys. Rev. 105, 793 (1956)
- 32.- J. W. Ortom, P. Auzims J. H. E. Griffiths y J. E. Wertz. Proc. Phys. Soc. Lond 78, 554 (1961)
- 33.- B. Bleaney A. Abragam Electrón paramagnetic Resonance of transition ions - (texto) pag. 208 Clarendon press. (1970)

- 34.- J. E. Wertz y J. R. Bolton  
Electrom Spin Resonance  
(texto) Edit. Mc. Grau-  
Hill Inc. Pagina 292. (1972)
- 35.- W. A. Sibley y Y. Chen  
Phys. Rev. 160, 712 (1967)
- 36.- B. Henderson, J. E. Wertz  
Adv. Phys. 17, 749 (1968)
- 37.- Larry E. Halliburton  
Laurence A. Kappers,  
David L. Cowan, Fricis  
Draynieks y J. E. Werte  
Phys. Rev. Lett 30, 13,  
607 (1973)

FIG. IV. 1

MgO:Li  
 $T_0 = 100\text{ K}$

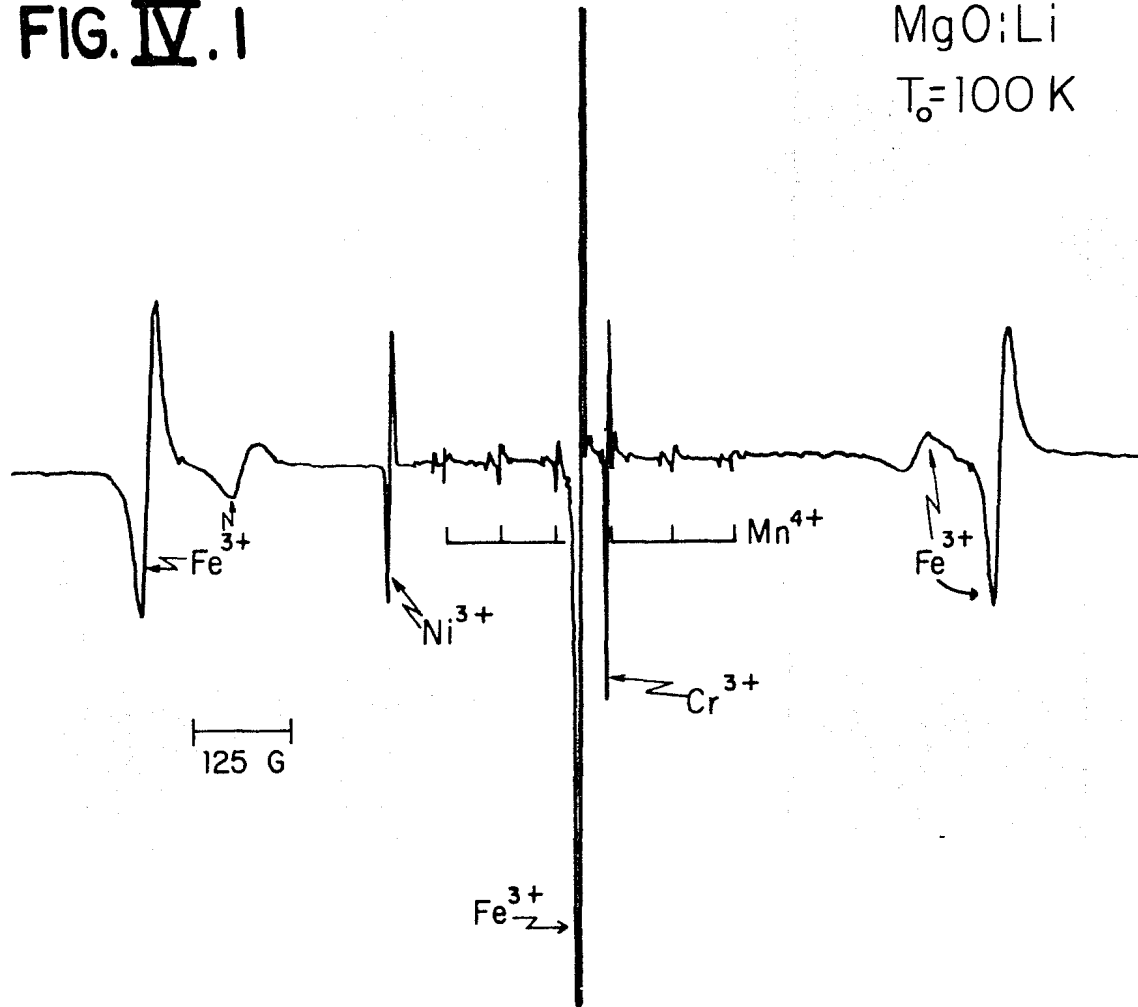
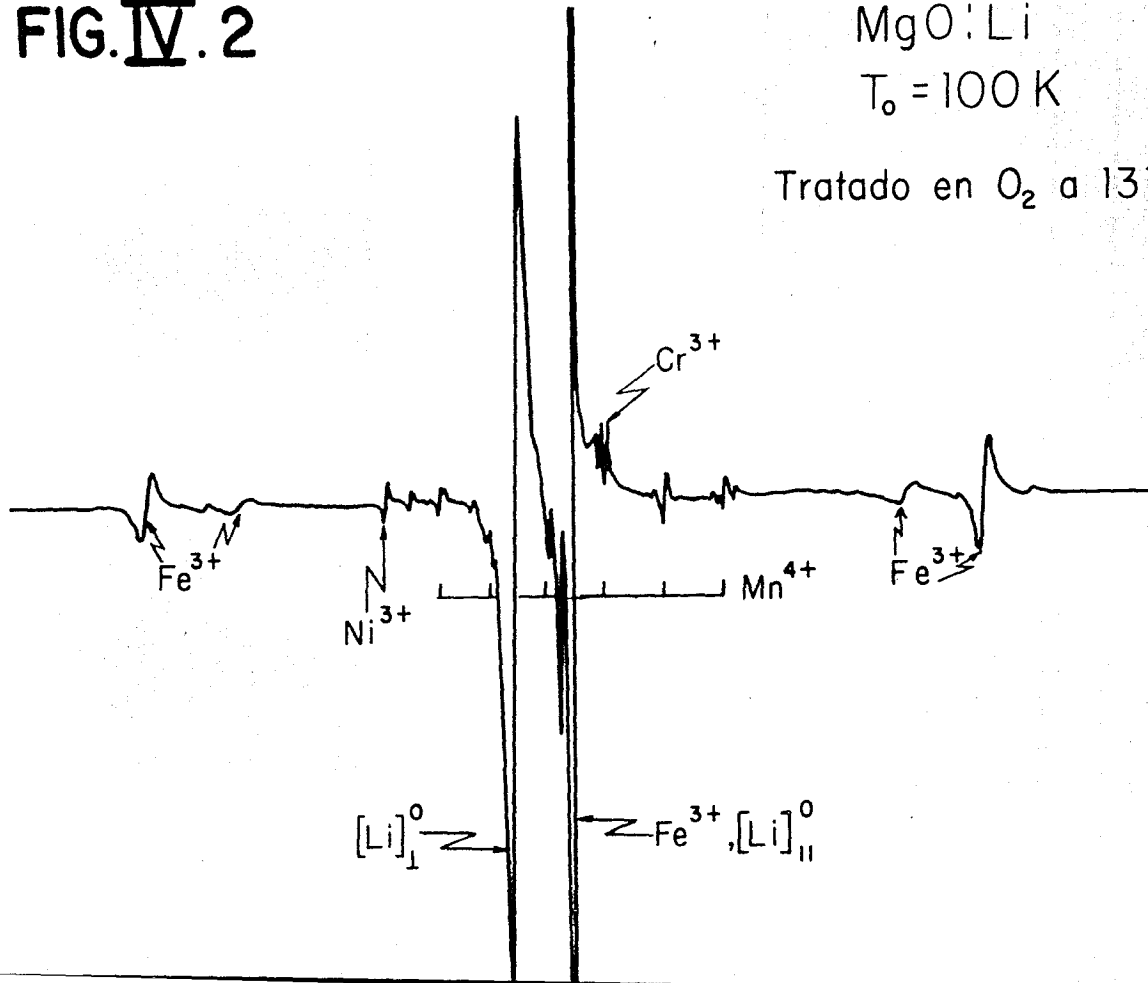


FIG. IV. 2

MgO:Li

$T_0 = 100\text{ K}$

Tratado en  $\text{O}_2$  a  $1373\text{ K}$



COEFICIENTE DE ABSORCION (U.A.)

FIG. IV. 3

- a)--- Tratada en  $O_2$  a  $1273$  K
- b)—— Aditivamente coloreada en Mg a  $2050$  K
- c)-.-.- Aditivamente coloreada en Mg a  $2050$  K y tratada en  $O_2$  a  $1273$  K

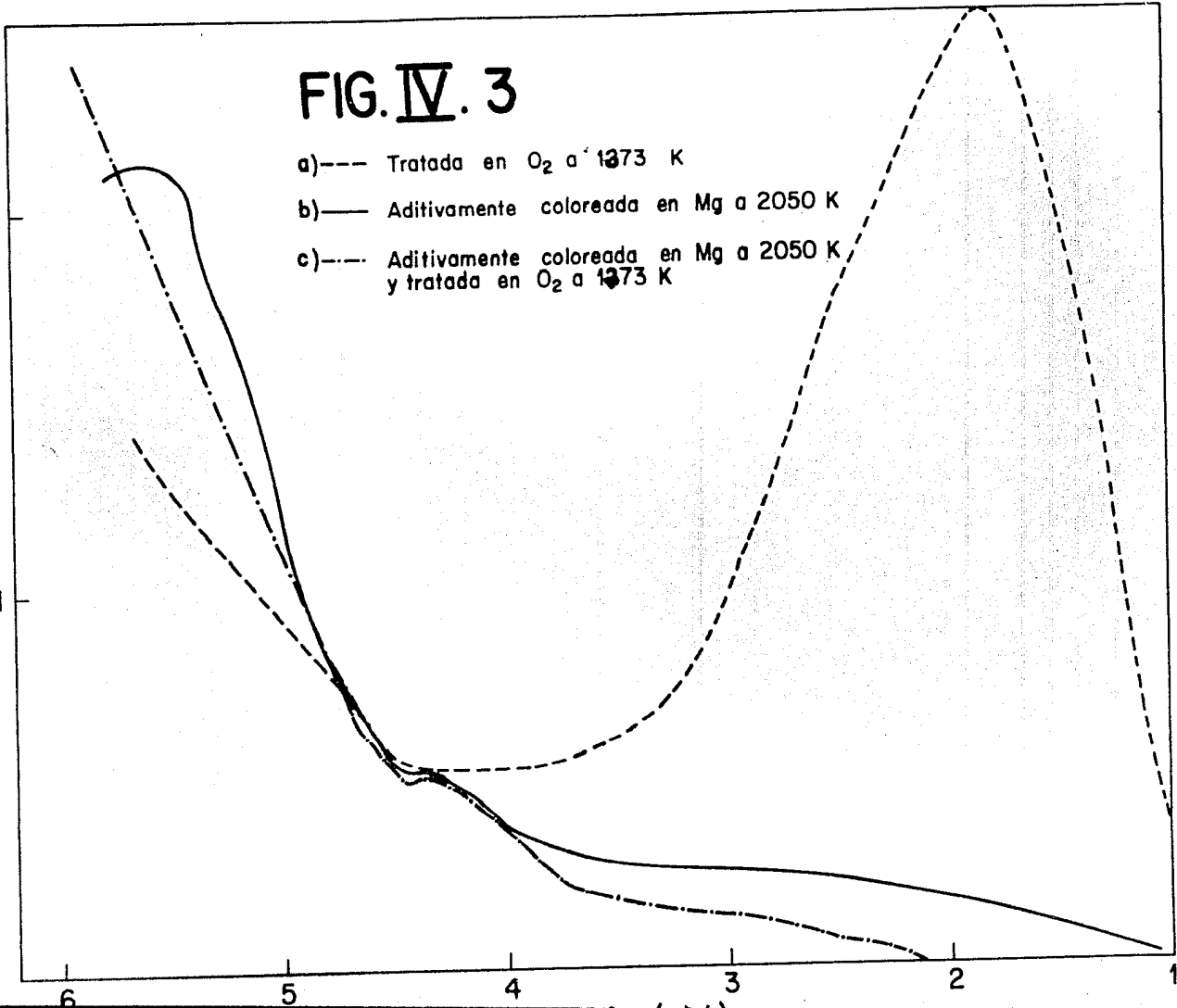




FIG. IV. 4

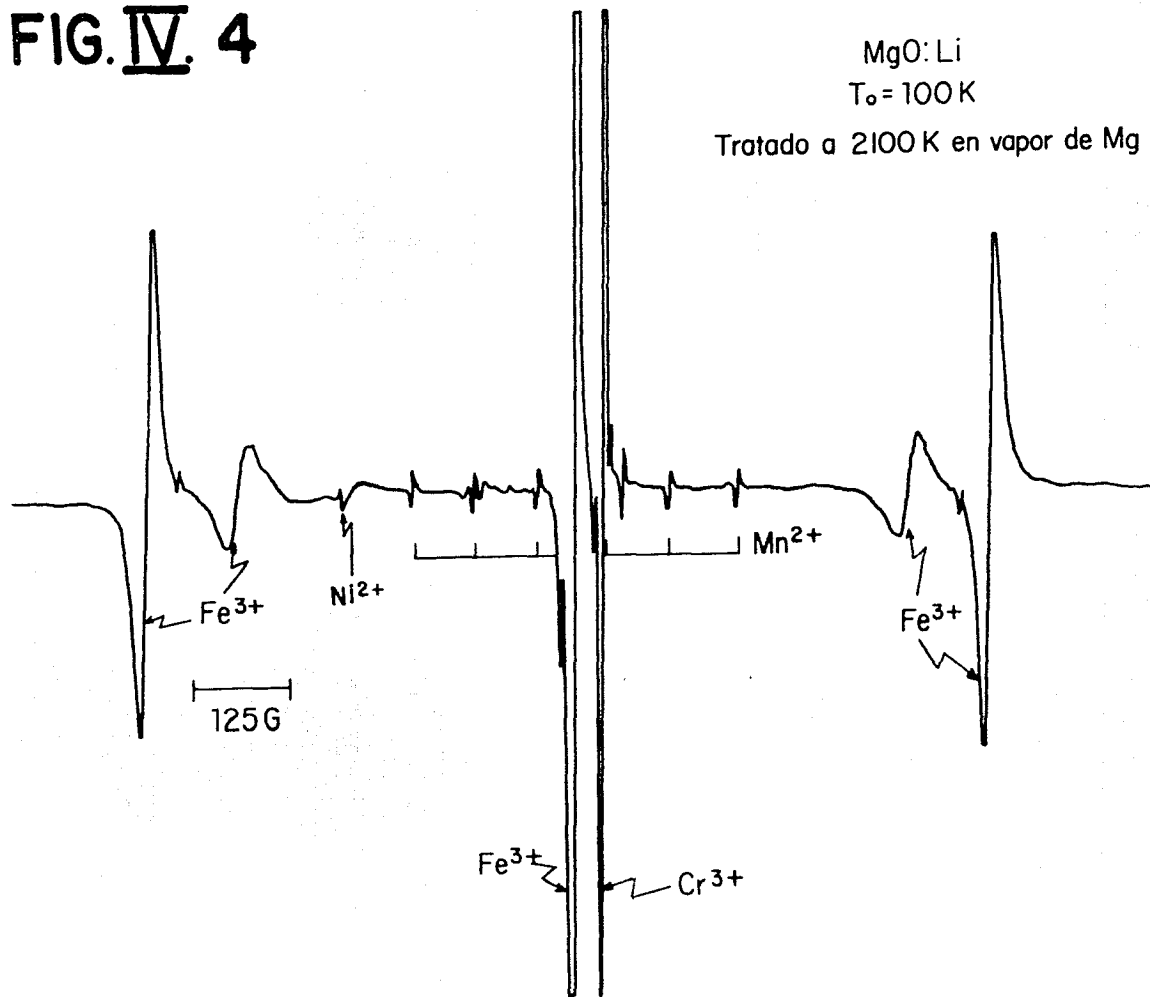
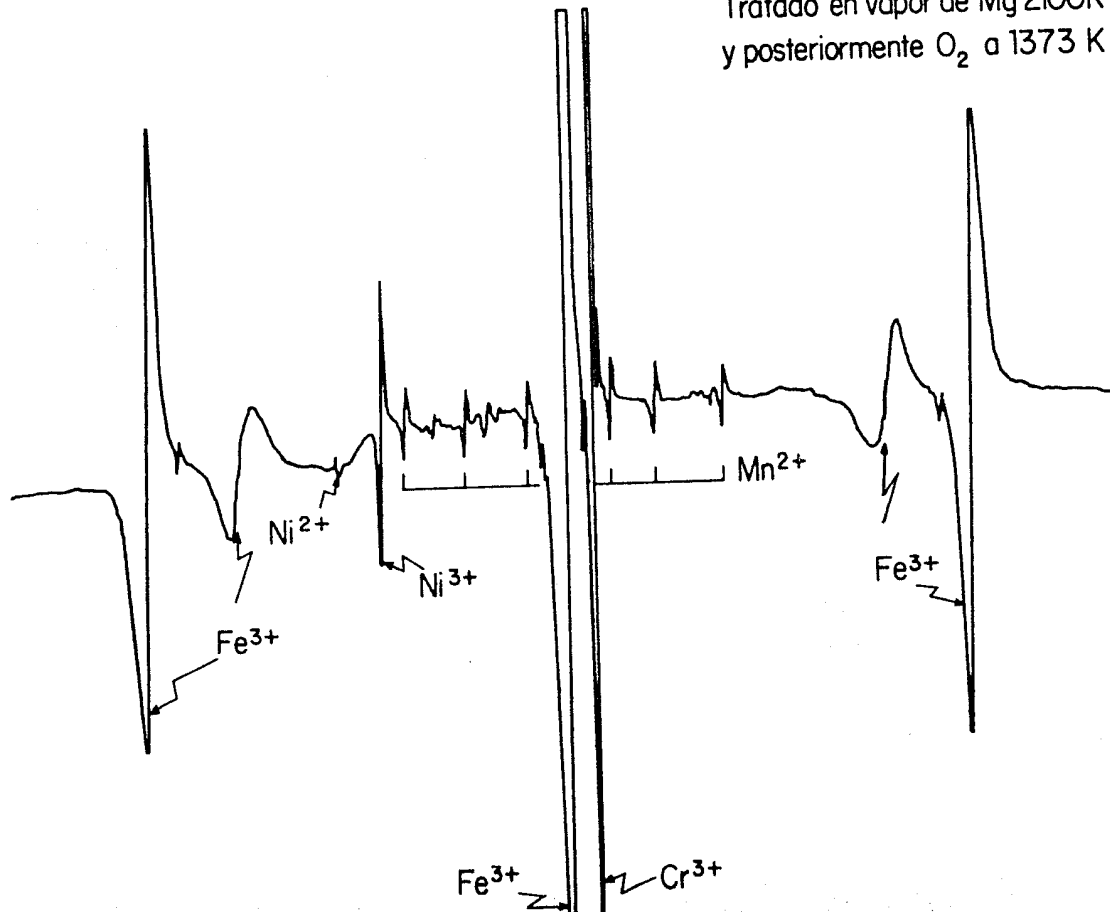


FIG. IV 5

MgO : Li

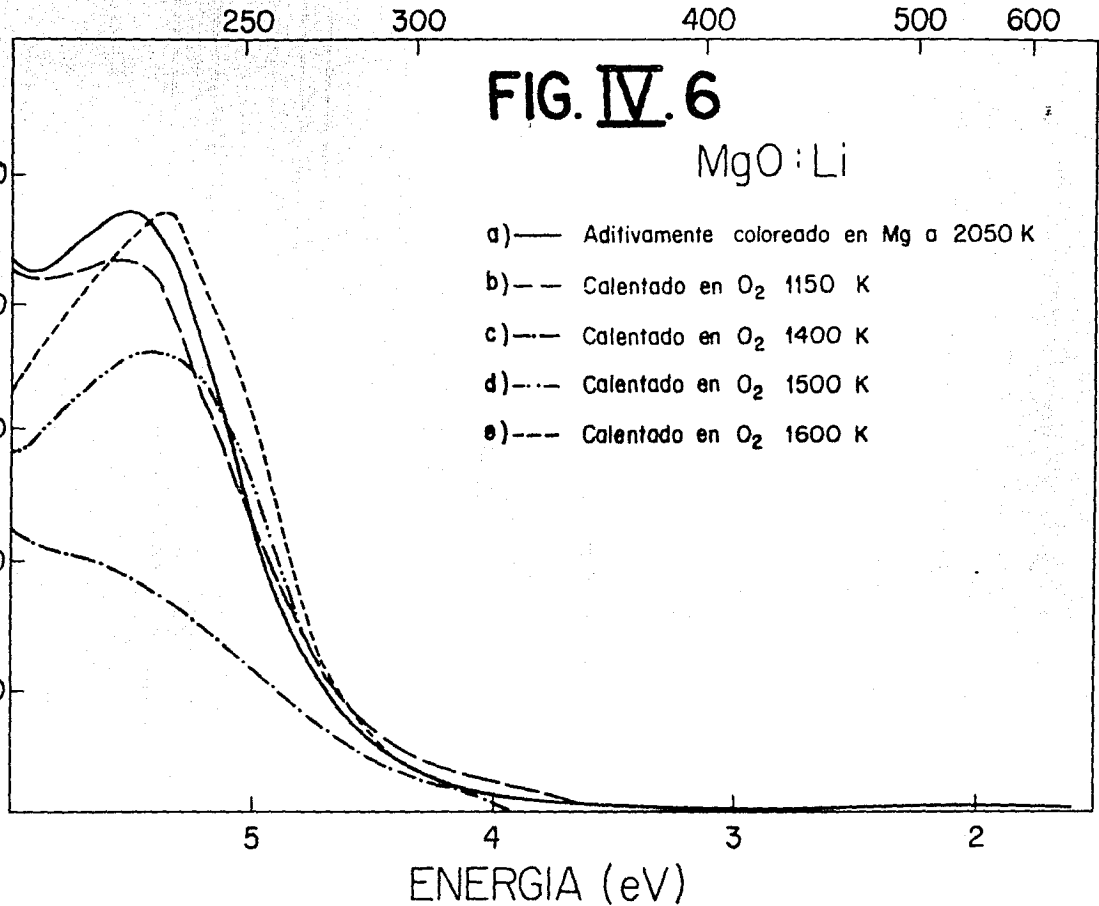
$T_0 = 100\text{K}$

Tratado en vapor de Mg 2100K  
y posteriormente  $\text{O}_2$  a 1373 K



LONGITUD DE ONDA (n.m.)

$\alpha$ , COEFICIENTE DE ABSORCION ( $\text{cm}^{-1}$ )



**FIG. IV. 7**

a)--- Tratada en  $O_2$  a 1373 K

b) — Aditivamente coloreada en Mg a 2050 K  
envejecida durante un año y tratada en  
 $O_2$  a 1373 K

COEFICIENTE DE ABSORCION (U.A.)

