

24  
25



FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

CORRIENTES DE DESPOLARIZACION TERMICAMENTE  
ESTIMULADAS Y FOTOLUMINISCENCIA EN CRISTALES DE  
NaCl CON IMPUREZAS DE  $Mn^{2+}$  y  $Eu^{2+}$

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE FISICO

ROSA ELENA LOPEZ ESCALERA ROMANO

1984



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.

## Contenido

Introducción	1
I. Impurezas divalentes en cristales de los halogenuros alcalinos	4
I.1 Complejos dipolares impureza-vacante	4
I.2 Agregación	7
I.3 Corrientes de despolarización térmicamente estimuladas	9
I.4 Fotoluminiscencia	11
I.5 Transferencia de energía	15

II. Técnicas	19
II.1 Corrientes de despolarización térmicamente estimuladas	19
II.1.1 Polarización de la muestra	22
II.1.2 Cinética de despolarización	23
II.1.3 Métodos de análisis	27
II.1.4 Procesos de relajación. Borrado de picos	29
II.1.5 Interacción dipolo-dipolo	30
II.2 Fotoluminiscencia	33
III. Sistema experimental	37
III.1 Preparación de las muestras	37
III.2 Descripción del sistema de corrientes de despolarización térmicamente estimuladas	39
III.3 Descripción del sistema de fotoluminiscencia	42
IV. Resultados y discusión	
IV.1 Cristales de NaCl dopados con Mn o Eu	44
IV.2 El sistema NaCl:MnEu	47
IV.2.1 Resultados de corrientes de despolarización térmicamente estimuladas	49
IV.2.2 Resultados de fotoluminiscencia	59
IV.3 Conclusiones	64
Agradecimientos	66
Apéndice I	67
Apéndice II	71
Referencias	72

## Introducción

La teoría y la experimentación desarrolladas en Estado Sólido a principios de este siglo, han puesto de manifiesto la importancia de trazas de impurezas en la determinación de las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas de los sólidos.

En particular, el estudio de los halogenuros alcalinos ha merecido la atención de un amplio sector de investigadores debido fundamentalmente a la posibilidad de crecer monocristales con diferentes concentraciones de diversos tipos de impurezas y a la posibilidad de dar interpretaciones teóricas accesi-

bles basadas en modelos que han sido elaborados con base en la sencillez de su estructura.

En los últimos años las investigaciones en este campo se han enfocado principalmente a la determinación de los estados de carga, agregación y precipitación de impurezas dentro de una matriz cristalina, queriéndose establecer principalmente su influencia en las propiedades ópticas, en los mecanismos de endurecimiento y en los procesos de daños por irradiación. Desde el punto de vista tecnológico esta caracterización es importante debido a que las propiedades que se consiguen son deseables en la fabricación de convertidores de luz, ventanas para láseres de alta energía, filtros, etcétera.

En el Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM se ha venido desarrollando un estudio sistemático de los halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes. Dentro de esta línea de investigación, en el presente trabajo se hace un estudio detallado del sistema  $\text{NaCl:MnEu}$ , usando las técnicas de corrientes de despolarización térmicamente estimuladas y fotoluminiscencia. También se estudiaron, por comparación, aquellos casos en los que sólo se tiene un tipo de impureza (manganeso o europio).

La principal motivación de este trabajo se basa en la observación de que los monocristales de  $\text{NaCl}$  doblemente dopados con  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  pueden ser usados como eficientes convertidores de luz ultravioleta a luz visible en un amplio rango del espectro

electromagnético ( $\sim 360$  a  $700$  nm). Esta conversión de longitud de onda se lleva a cabo mediante un proceso de transferencia de energía, probablemente de tipo resonante, entre los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . Estudios realizados por Rubio *et al* muestran que la eficiencia de transferencia de energía entre  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  se debe a que después de un templado desde temperaturas elevadas, el 99% de los iones de europio se encuentran asociados con los de manganeso formando pares. Se ha observado, además, que estos pares no son afectados por el estado de agregación-precipitación de los iones de manganeso en la red, por lo que la conversión de longitudes de onda es constante en el tiempo. Esto hace al sistema extremadamente valioso en cuanto a su posible aplicación tecnológica.

De estos estudios se desprende la importancia que tiene la caracterización del sistema Eu-Mn como función de diversos tratamientos térmicos y de la proporción de impurezas introducidas en la red. Es precisamente esta caracterización el objetivo central de nuestro trabajo intentando comprender bajo qué circunstancias se puede llevar a cabo la transferencia de energía de Eu  $\rightarrow$  Mn de la manera más eficiente posible y por lo tanto la conversión de luz no visible en visible.

# I. Impurezas divalentes en cristales de los halogenuros alcalinos

## I.1 Complejos dipolares impureza-vacante.

Al introducir impurezas en un cristal iónico se producen, en general, cambios en las propiedades físicas del cristal que dependen tanto del tipo de impureza considerada como de la matriz en la que se introducen. Tradicionalmente se han elegido como matrices los halogenuros alcalinos porque están constituidos por una red muy sencilla y pueden conseguirse en forma monocristalina de manera relativamente fácil, aun con impurezas introducidas intencionalmente.



Al introducir como impureza un catión divalente en un halogenuro alcalino, éste entra a formar parte de la estructura cristalina generalmente en forma sustitucional<sup>(1)</sup>, es decir, ocupando el lugar de uno de los cationes monovalentes de la red. Cabe hacer notar que este fenómeno provocaría un desequilibrio electrostático del cristal si no hubiera una compensación de carga con la creación de una vacante catiónica (lo cual puede verse como la introducción de una carga negativa en el lugar del catión).

El exceso de carga negativa "virtual" asociada con la introducción del catión divalente da lugar a una atracción coulombiana entre ellos que provoca la formación de complejos impureza-vacante (dipolos) con un momento dipolar efectivo distinto de cero.

El momento dipolar asociado con tales complejos está determinado por las posiciones relativas de la impureza y la vacante; se habla así de dipolos a primer vecino (PV) cuando la vacante se coloca a una distancia  $\sqrt{2}a/2$  de la impureza en dirección  $(110)$ ; a segundo vecino (SV) cuando la distancia entre la impureza y la vacante es  $a$ , en la dirección  $(100)$ . Por otro lado, las vacancias pueden alejarse tanto de la impureza que, en el límite, la interacción coulombiana tiende a anularse y se tendría entonces una impureza libre (IL) y una vacante libre (VL). La figura 1 muestra de manera esquemática todos estos complejos sin involucrar ninguna distorsión de la red.

El número de cada uno de los complejos mencionados anteriormente, así como su disposición relativa, están determinados

tanto por la temperatura a la que se somete el cristal como por la energía de enlace de los complejos a través de una ley de acción de masas. A su vez, el grado de estabilidad asociado a cada uno de los complejos, PV o SV está fuertemente determinado por el tamaño del ión impureza. Esto se debe a que las posiciones de los halógenos más cercanos a la impureza están determinadas fundamentalmente por el radio de la misma<sup>(2)</sup>.

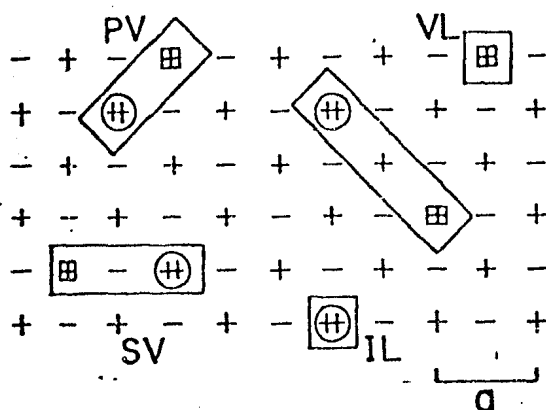


Fig 1. Posibles asociaciones impureza-vacante en un halogenuro alcalino.

Es importante subrayar que los complejos referidos no son estáticos, en general presentan una movilidad mucho menor a la de la vacante aislada, que depende en gran medida de la temperatura. Esta movilidad y la existencia de una interacción dipolar dan lugar a fenómenos de asociación entre los complejos conocidos genéricamente como agregación.

### I.2 Agregación

El fenómeno de agregación se refiere a la unión de dipolos en aglomerados de tamaño reducido que no presentan alguna fase característica y con momento dipolar despreciable. Algunos ejemplos podrían ser la unión de dos dipolos formando dímeros, la unión de tres dipolos formando trímeros, cinco dipolos formando un pentámero, etc (ver figura 2). Estos constituyen los llamados primeros agregados que pueden servir como centros de nucleación de impurezas y dar lugar a fases agregadas más complejas.

Cuando la asociación de complejos dipolares llega a nuclearse en una fase bien definida de tamaño apreciable, se habla de un fenómeno de precipitación.

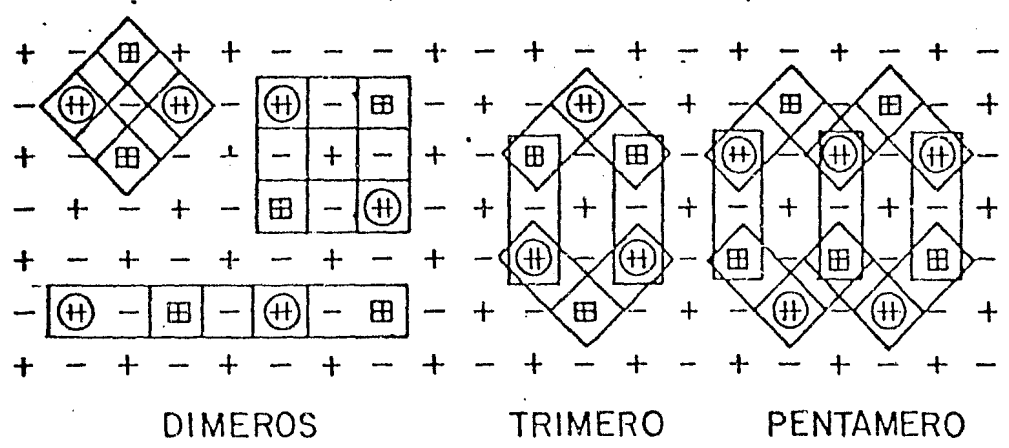


Fig 2. Posibles primeros agregados en un halogenuro alcalino.

Los estados de agregación de impurezas en un cristal dependen en general del tratamiento sufrido por éste, aunque para condiciones externas constantes (temperatura, presión, ...) se tien-

de a estados de equilibrio bien definidos (Fig 3a).

Si el estado de agregación en que se encuentran las impurezas en el cristal no es un estado de equilibrio, se producen cambios en su estructura que hacen tender al sistema hacia configuraciones más estables (envejecimiento). La rapidez con que se alcanzan los estados de equilibrio está determinada por la solubilidad de las impurezas dentro del sólido y ésta a su vez, es función de la temperatura (3).

A una temperatura de envejecimiento  $T_e$  la concentración de dipolos en equilibrio se alcanza, en un tiempo  $t_e$ , de dos posibles maneras: a través de un proceso de agregación o a través de un proceso de disolución.

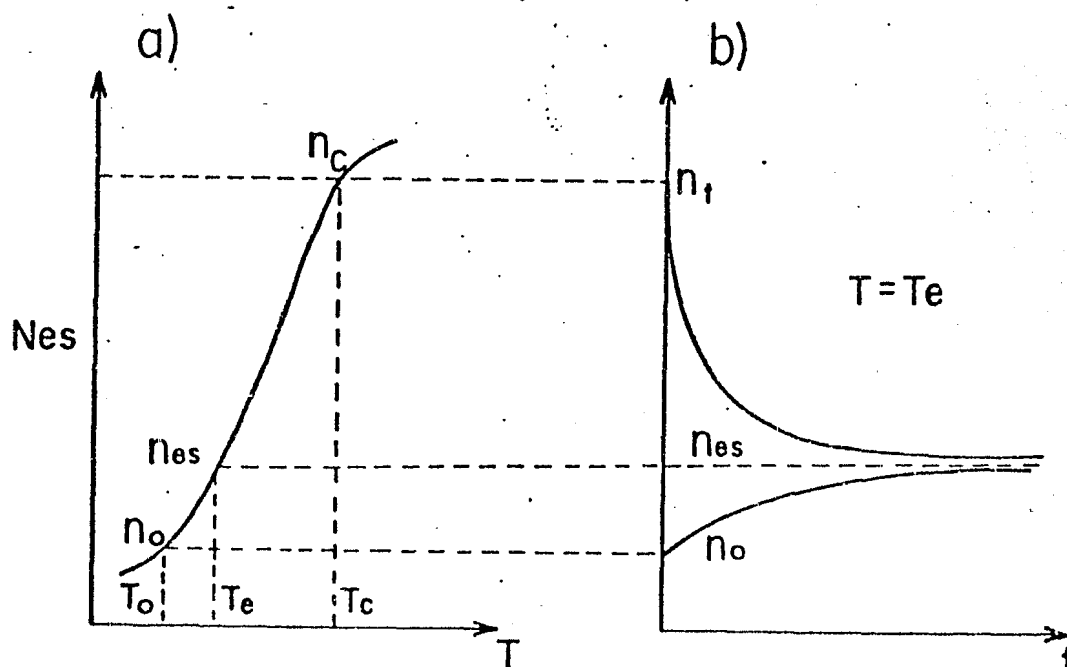


Fig 3 a) Curva de solubilidad contra temperatura de envejecimiento  
 b) Agregación contra tiempo de envejecimiento (curva superior)  
 Disolución contra tiempo de envejecimiento (curva inferior).

En el caso de la agregación (curva superior Fig 3b) el proceso se inicia con la muestra a una temperatura  $T_t$  en la que se tiene una alta concentración de dipolos. Esta concentración puede mantenerse por un tiempo breve al enfriar rápidamente la muestra hasta una temperatura  $T_e$ , a la cual le corresponde, en equilibrio, una concentración menor. Se tiene así una solución sobresaturada a temperatura  $T_e$  en la que los dipolos que aparecen en exceso tienden a producir pequeños agregados hasta alcanzar la concentración correspondiente a dicha temperatura. En el caso de la disolución (curva inferior Fig 3b), el proceso se inicia con la muestra a una temperatura  $T_0$  menor que la de envejecimiento  $T_e$ . Los agregados existentes inicialmente a la temperatura  $T_0$  son consecuentemente disueltos en el proceso de envejecimiento.

Es importante hacer notar, en relación con el crecimiento de los cristales, que si el cristal ha sido crecido con una alta concentración de impurezas, muy por encima del límite de solubilidad a una temperatura cercana al punto de fusión, la formación de agregados es inevitable a temperatura ambiente. Si por el contrario, la concentración es suficientemente baja, la agregación es prácticamente imposible.

### I.3 Corrientes de despolarización térmicamente estimuladas

Una propiedad importante que presentan los complejos dipolares impureza-vacante dentro de un cristal iónico, es la de poder orientarse al aplicar un campo eléctrico estático externo en la

dirección del mismo (polarización dipolar), y relajarse a posiciones al azar cuando el campo externo se anula.

La polarización de un sólido es, en general, el resultado de diversos procesos de polarización: electrónica, atómica<sup>(4)</sup> y dipolar. Las polarizaciones electrónica y atómica tienen tiempos de relajación del orden de  $10^{-15}$  y  $10^{-12}$  s respectivamente, y son independientes de la temperatura. La polarización dipolar, por el contrario presenta tiempos de relajación del orden de  $10^{-2}$  s a temperatura ambiente, mientras que a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K) la relajación puede llevarse más de  $10^{10}$  años.

Se ha encontrado<sup>(5)</sup> que la reorientación de los dipolos es debida principalmente a movimientos de iones positivos de la red, es decir, la vacante brinca alrededor de la impureza divalente que puede considerarse fija, dando lugar a corrientes de despolarización. Este proceso depende críticamente de la temperatura y tiene asociados una energía térmica de activación y un tiempo de relajación. La energía de activación está determinada por el potencial que siente la vacante en su vecindad. El tiempo necesario para la relajación dipolar a una cierta temperatura está dado por una relación del tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E/kT) \quad , \quad (1)$$

aquí  $E$  es la energía de activación,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

Este comportamiento termo-eléctrico puede ser usado como una herramienta muy útil para investigar el movimiento de los defectos en el sólido matriz. Particularmente, la técnica de corrientes de despolarización térmicamente estimuladas, misma que se describirá ampliamente en el capítulo siguiente, permite estudiar la cinética de agregación dipolar mediante el análisis de la corriente de despolarización como función de los diversos tipos de tratamientos de las muestras.

#### I.4 Fotoluminiscencia

La presencia de impurezas en un cristal iónico juega un papel importante en el fenómeno de emisión de luz del cristal. Un material transparente, es decir ópticamente inerte, puede llegar a emitir en diferentes colores dependiendo del tipo de impurezas introducidas durante su crecimiento y de su redistribución en fases agregadas que se presentan en el cristal después de su crecimiento.

Cuando la emisión de luz de un sólido se da como resultado de la excitación con fotones, se habla del fenómeno de fotoluminiscencia. Para ilustrar el fenómeno puede usarse el modelo de coordenada configuracional que ha sido aplicado a diversos tipos de luminiscencia. El modelo se basa en la aproximación adiabática de Born Oppenheimer<sup>(6,7)</sup> en la cual se considera que los electrones responden instantáneamente al potencial creado por el ión impureza y los iones vecinos estáticos. Esta aproximación es un

resultado de que la aceleración de los electrones, dada su pequeña masa, es mucho mayor que las variaciones en la velocidad de los iones. Los iones pueden responder lentamente al cambio de configuración de los electrones, mientras que los electrones responden rápidamente (en forma adiabática) al cambio en posición de los iones. En estados excitados la interacción del ión impureza con los iones vecinos es diferente a la interacción respectiva en el estado base. Por consiguiente, la posición de equilibrio del ión impureza en el estado excitado, relativa a los demás iones de la red, es en general distinta a la posición de equilibrio respectiva en el estado base.

Una manera de describir los cambios ocurridos en la cercanía de la impureza se da con la introducción de la llamada coordenada de configuración; que especifica las posiciones relativas de los iones vecinos respecto a la impureza. Dependiendo de la magnitud de la interacción de la impureza con la red, la coordenada configuracional incluirá los cambios en la posición de los iones situados a primeros vecinos, o se extenderá a un mayor número de iones.

En la figura 4 se representan esquemáticamente las curvas en coordenada configuracional de los estados base y excitado de una impureza hipotética. En el eje vertical se representa la energía total de los estados del sistema en estudio, incluidos tanto los términos fonónicos como los electrónicos, para el estado base y para uno de los estados excitados. Las vibraciones de la red cuando la impureza se encuentra en su estado base tienen fre-



cuencia  $\omega_b$ . Para el estado excitado la frecuencia de oscilación es  $\omega_e$ .

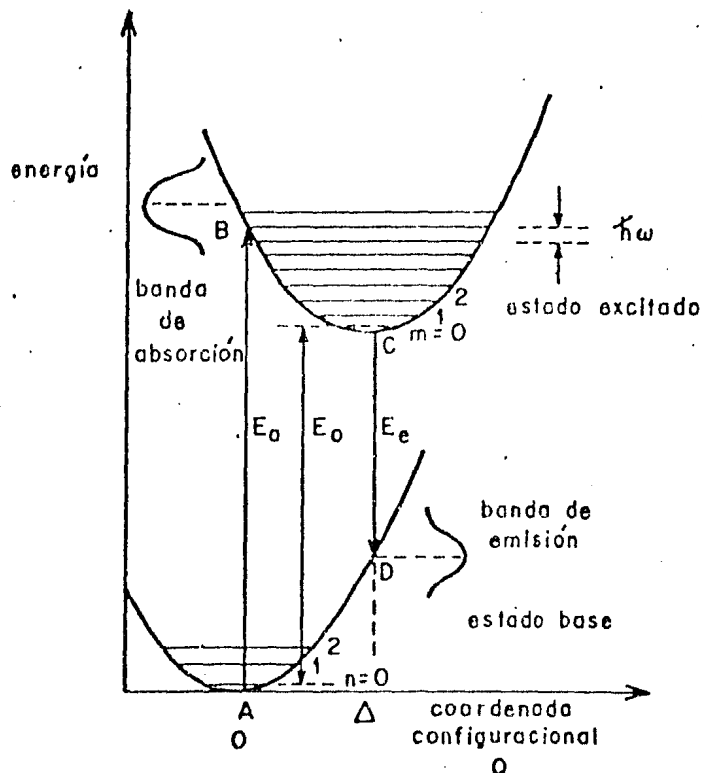


Fig 4. Diagrama de energías en coordenada configuracional de los estados base y excitado de una impureza

Las energías propias del sistema acoplado son  $E_b = (n+1/2)\hbar\omega_b$  y  $E_e = \hbar\omega_b/2 + m\hbar\omega_e + E_0$ , siendo  $n$  y  $m$  números cuánticos vibracionales y  $E_0$  la energía de separación entre los estados vibracionales correspondientes a  $n$  y  $m$  iguales a cero. La posición de equilibrio del estado base se representa en  $Q = 0$ . A 0 K el único nivel vibracional ocupado en el estado base corresponde a  $n = 0$ . Si la impureza absorbe luz, se realiza una transición  $E_a$  al estado excitado en el punto B. La transición es vertical puesto que, de acuerdo al principio de Franck-Condon<sup>(7)</sup>, la transición electrónica ocurre en un tiempo muy corto comparado con el tiempo nece-

sario para que los iones se muevan apreciablemente. Los iones se relajan hasta alcanzar la posición de equilibrio en  $Q = \Delta$  en C, la diferencia de energía entre B y C se cede a la red en forma de fonones. Una vez alcanzada la posición de equilibrio en C, ocurre la emisión luminiscente  $E_e$  de C a D. Los iones se relajan nuevamente a la posición  $Q = 0$  en A y los electrones regresan al estado base con  $n = 0$  en A emitiendo fonones nuevamente. Como  $E_a > E_e$ , existe un corrimiento entre las posiciones relativas en energía de las bandas de absorción y emisión; este desplazamiento es conocido como corrimiento de Stokes<sup>(7)</sup>.

La determinación del diagrama configuracional para una impureza es en general una tarea complicada. Para ello deben determinarse cuatro características: las frecuencias de oscilación de los modos acoplados a los estados base y excitado de la impureza, el corrimiento de Stokes  $\Delta$  y la diferencia de energías  $E_0$  entre los estados vibracionales correspondientes a  $n = m = 0$ . Por otro lado, debe considerarse el diagrama de niveles de energía del ión impureza ocasionados por las interacciones con el campo cristalino. Para la determinación completa de las propiedades ópticas es necesario, además, considerar las probabilidades de transición dipolar que dan directamente las intensidades de las bandas del espectro de emisión.

## I.5 Transferencia de energía

Se ha encontrado empíricamente que al introducir más de una especie de impurezas en un cristal se puede aumentar la eficiencia de fotoluminiscencia. Varios estudios<sup>(8,9)</sup> sobre este comportamiento han permitido identificar este fenómeno como un proceso de transferencia de energía: al exponer un material a radiación electromagnética, la energía es absorbida provocando la creación de estados electrónicos excitados de algunos átomos. La energía absorbida es liberada posteriormente con la emisión de luz o de calor. Durante el tiempo transcurrido entre la formación de estados electrónicos excitados y la disipación de energía, la energía puede ser transferida de un átomo a otro.

Para que el fenómeno de transferencia se lleve a cabo es necesaria la presencia de dos tipos de átomos: aquéllos que absorben la energía de excitación, llamados donadores, y aquéllos que reciben la energía, llamados activadores, mismos que al desexcitarse a su estado base emiten esta energía. El fenómeno se presenta de dos posibles maneras dependiendo del grado de coincidencia entre los niveles excitados del donador y del activador: transferencia de energía resonante o transferencia de energía asistida fonónicamente. (ver figura 5).

En el caso en que estos niveles coinciden, el proceso de transferencia puede ser considerado como un proceso de resonancia que involucra el intercambio de un fotón virtual. Este caso ha sido tratado<sup>(10)</sup> usando teoría de perturbaciones dependiente del

tiempo, encontrándose que la razón de transferencia de energía del donador al activador está descrita por la expresión:

$$\omega_{da} = (2\pi/\hbar) |M_{if}|^2 \rho_f (E_f - E_i) \quad , \quad (2)$$

donde  $M_{if}$  es el elemento de matriz de transferencia entre los posibles estados iniciales y finales del sistema, que involucra el tipo de interacción entre los dos iones, y  $\rho_f$  es la densidad de estados finales.

La interacción entre el donador y el activador responsable de la transferencia de energía es esencialmente de carácter electromagnético. La magnitud de la interacción y consecuentemente la energía transferida está determinada por la distancia donador-activador. Considerando únicamente la interacción dipolo-dipolo, puede verse que la expresión (2) para la razón de transferencia de energía toma la forma

$$\omega_{da} = \left( \tau_d^0 \right)^{-1} \left( \frac{R_0}{R_{da}} \right)^6 \quad , \quad (3)$$

donde  $R_{da}$  es la distancia donador-activador,  $\tau_d^0$  es el tiempo de decaimiento intrínseco del donador y  $R_0$  es la distancia crítica de interacción definida como

$$R_0 = \left[ \frac{3 \delta_a e^2 \Omega \phi_d}{4 (2\pi n \bar{v}_{da})^4 mc^2} \right]^{1/6} \quad , \quad (4)$$

aquí  $\delta_a$  es la intensidad de oscilación del activador,  $\Omega$  es la integral de traslape espectral entre las bandas de emisión del donador y de absorción del activador,  $\phi_d$  es la eficiencia cuántica de absorción del donador y  $\bar{\nu}_{da}$  es la frecuencia promedio de la energía transferida,  $n$  el índice de refracción de la matriz,  $c$  es la velocidad de la luz y,  $e$  y  $m$  son la carga y la masa del electrón respectivamente.

Como puede observarse de la ecuación (3) la máxima eficiencia de transferencia de energía se obtiene cuando la distancia de separación donador-activador coincide con  $R_0$ . En esta situación la razón de transferencia es igual al decaimiento intrínseco del donador.

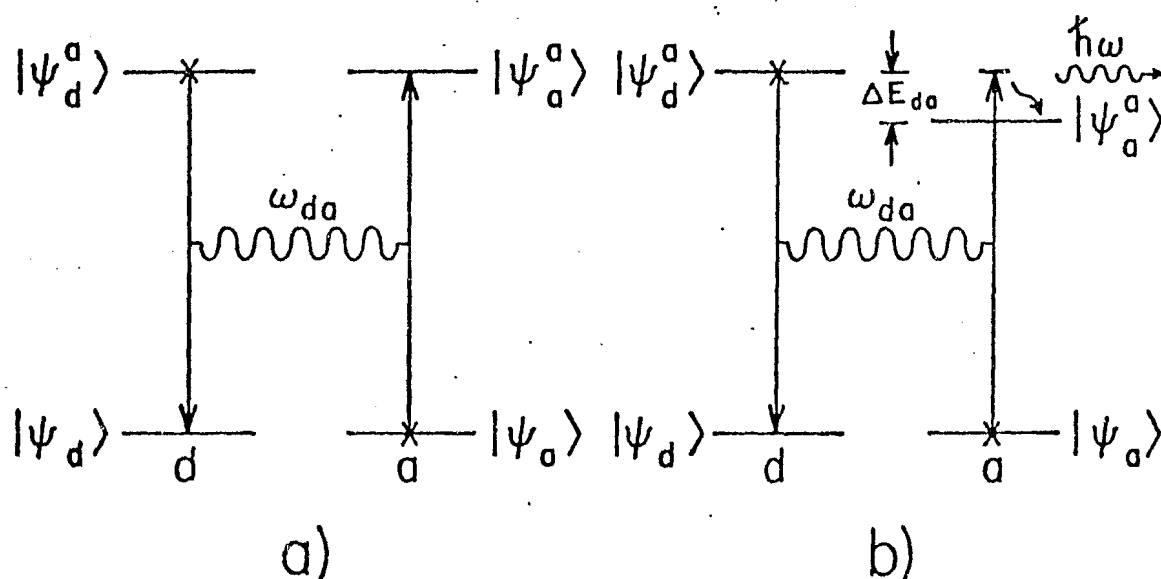


Fig 5. a) Transferencia de energía resonante.  
b) Transferencia de energía asistida fonónicamente.

En el caso en que existe una pequeña diferencia entre el nivel excitado del donador y la transición permitida del activador, la transferencia de energía puede ocurrir mediante la absorción o emisión de un fonón (Fig 5b). En este caso el Hamiltoniano de interacción debe contener un término de interacción electrón-fonón, además del ya considerado que describe la interacción ión-ión. Es importante también la consideración de los posibles estados fonónicos iniciales y finales.

Comúnmente, los experimentos realizados para estudiar el fenómeno de transferencia son las mediciones de intensidades y tiempos de vida luminiscentes. Particularmente, en el presente trabajo la observación del fenómeno se llevó a cabo a través del análisis de los espectros de emisión de cristales sometidos a diferentes condiciones experimentales.

## II. Técnicas

### II.1 Corrientes de despolarización térmicamente estimuladas

Entre los métodos eléctricos más eficientes para el estudio de las impurezas divalentes en cristales de los halogenuros alcalinos, la técnica corrientes de despolarización térmicamente estimuladas (CDTE) se ha convertido en la más útil y popular. Es una técnica relativamente sencilla, introducida por C Bussi y R. Fieschi<sup>(11)</sup> desde el año de 1964, que permite obtener información acerca del número de complejos dipolares contenidos en la muestra, así como de los parámetros de relajación asociados al mismo.

En la presente sección se describirá la técnica de CDTE considerando su aplicación al estudio de un sólido con un tipo único de defecto, los complejos impureza-vacante (dipolos), en una concentración suficientemente baja como para poder despreciar la interacción entre ellos. La figura 6 representa en forma esquemática un experimento de CDTE que a continuación se detalla paso a paso.

Inicialmente [1] se tiene el cristal con impurezas divalentes. La situación más probable es que los dipolos se encuentren orientados al azar.

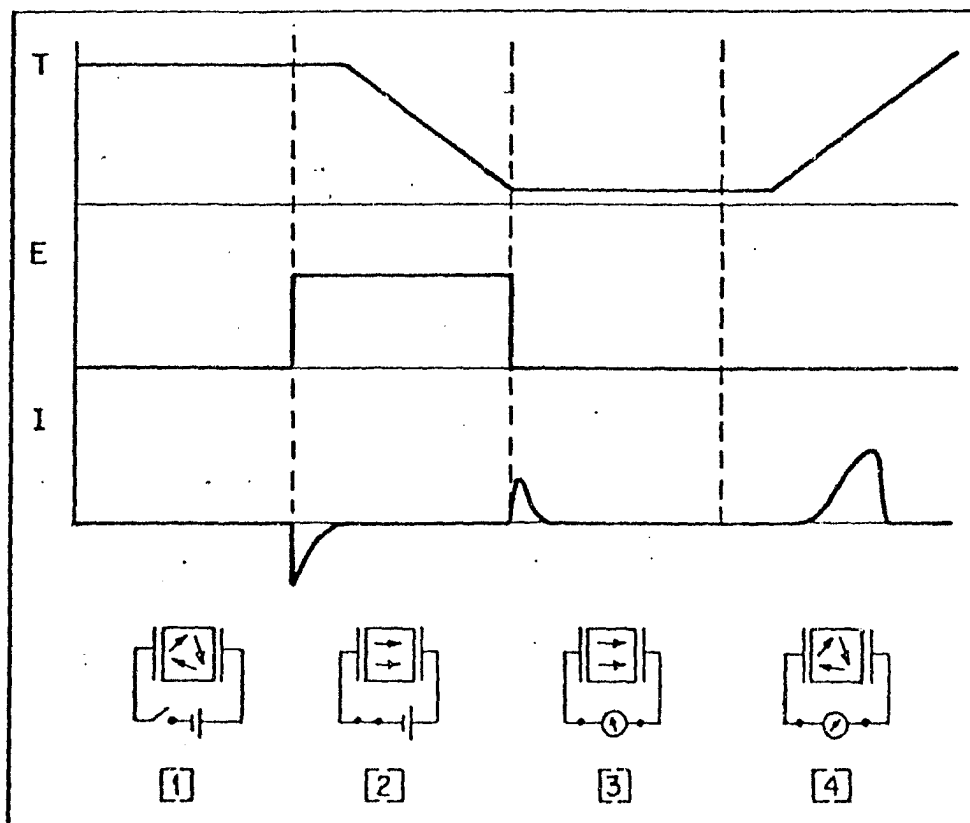


Fig 6. Representación esquemática de un experimento de CDTE .



A continuación [2] se considera la aplicación de un campo eléctrico estático sobre el cristal, provocando la orientación de los dipolos en la dirección del campo. En estas condiciones se enfría bruscamente el cristal, congelando la polarización.

Manteniendo el cristal a baja temperatura se suprime el campo eléctrico [3]. Al anular el campo desaparecen las polarizaciones electrónica y atómica, permaneciendo la polarización dipolar.

Finalmente [4] se incrementa la temperatura del cristal, en forma lineal, provocando la despolarización de los dipolos, lo que da origen a una corriente de despolarización. El registro obtenido de la intensidad de corriente como función del tiempo y de la temperatura, es la llamada curva de CDTE.

Una de las grandes ventajas de esta técnica radica en el hecho de realizar la detección de corriente en ausencia de campo eléctrico externo, lo que permite obtener bajos ruidos y aumentar considerablemente la sensibilidad.

Para lograr corrientes apreciables de despolarización es importante polarizar inicialmente la muestra a saturación. Esto se logra mediante un balance adecuado entre la temperatura y el tiempo de polarización,  $T_p$  y  $t_p$  respectivamente. Desde el punto de vista práctico, el tiempo de relajación correspondiente a la temperatura de polarización se escoge lo suficientemente pequeño, a fin de que cuando se aplique el campo por un tiempo

$t_p \gg \tau(T_p)$  pueda asegurarse que la muestra se encuentra polarizada a saturación.

Por otro lado, para mantener congelada la polarización a saturación debe enfriarse la muestra en presencia del campo hasta una temperatura  $T_0$ , tal que  $\tau(T_0)$  sea grande, prácticamente infinito. Un pico de CDFE característico de las impurezas introducidas se consigue cuando al aumentar con cierta rapidez la temperatura (típicamente de 4 a 8 K/min), el tiempo de relajación para la despolarización va haciéndose más pequeño (como puede verse de la ecuación 1), de manera que los dipolos se desorientan cada vez con más facilidad, dando lugar a una corriente de despolarización medible y un pico cuya forma e intensidad están asociadas a los parámetros de activación  $E$  y  $\tau_0$  de las impurezas estudiadas.

### II.1.1. Polarización de la muestra

Se mencionó anteriormente que en presencia de campo eléctrico los dipolos tienden a ser alineados en la dirección del campo. Si el momento dipolar de los dipolos es  $\mu$ , y su número por unidad de volumen es  $N$ , la polarización está dada por

$$P(0) = N \mu \langle \cos \theta \rangle, \quad (5)$$

donde  $\langle \cos \theta \rangle$  es el valor medio de la componente de  $\mu$  en la dirección del campo.

Considerando un modelo de dipolo independiente, la probabilidad para cada orientación posible de los dipolos es proporcional al factor de Boltzmann  $[\exp(\mu E_p/kT_p)]$ , donde  $E_p$  es el campo eléctrico de polarización y  $T_p$  la temperatura de polarización. Se sigue entonces que:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\sum_i \cos \theta_i \exp(\mu_i E_p \cos \theta_i / kT)}{\sum_i \exp(\mu_i E_p \cos \theta_i / kT)} \quad (6)$$

En la aproximación de campo débil,  $\mu E_p \ll kT_p$ , de tal manera que entonces la relación (6) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\langle \cos \theta \rangle \approx \frac{\mu E_p \alpha}{kT_p}, \quad (7)$$

donde  $\alpha$  es un factor geométrico que depende de las orientaciones permitidas en la red. Para un cristal cúbico  $\alpha = 1/3$ , y por lo tanto la polarización a saturación está dada por

$$P(0) = \frac{N\mu^2 E_p}{3kT_p} \quad (8)$$

### II.1.2 Cinética de despolarización

Consideremos una situación en la que un cristal ha sido polarizado hasta adquirir una polarización  $P$ . Suponiendo una cinética de primer orden<sup>(1)</sup> la ecuación que rige el cambio de polarización en ausencia de un campo eléctrico es:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} \quad (9)$$

Si a  $t=0$  la polarización está dada por la ecuación (8), la solución de la ecuación anterior para la polarización está dada por

$$P(t) = P(0) \exp \left[ -\int_0^t \frac{1}{\tau(t)} dt \right] \quad (10)$$

Por otro lado, la densidad de corriente de despolarización está dada por

$$j(t) = -\frac{dP}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(t)} = I(t)/S \quad (\text{área de la muestra}). \quad (11)$$

Sustituyendo en esta ecuación la expresión (10) para  $P(t)$  se obtiene:

$$j(t) = \frac{P(0)}{\tau(t)} \exp \left[ -\int_0^t \frac{1}{\tau(t)} dt \right] \quad (12)$$

El tiempo de relajación  $\tau$  es función de la temperatura y ésta a su vez es función del tiempo en un experimento de CDTE. Si se introduce explícitamente la dependencia de la temperatura, suponiendo un ritmo de calentamiento lineal,  $b = dT/dt$ , la ecuación (10) toma la forma:

$$P(T) = P(0) \exp \left[ -\int_{T_0}^T \frac{1}{\tau(T)} \frac{1}{b} dT \right] \quad (13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1) y (13) en (12), la expresión final para la densidad de corriente puede escribirse como:

$$j(T) = \frac{P(T)}{\tau(T)} = \frac{P(0)}{\tau_0} \exp(-E/kT) \exp \left[ - \int_{T_0}^T \frac{dT}{\tau_0 b} \exp(-E/kT) \right]. \quad (14)$$

Esta ecuación describe la densidad de corriente de despolarización en función de la temperatura para un experimento de CDTE, su gráfica es, en general, un pico asimétrico de caída rápida en la zona de alta temperatura. Para una razón de calentamiento  $b = \text{cte}$ , el pico presenta su máximo en  $T_{\text{máx}} = [Eb\tau(T_{\text{máx}})/k]^{1/2}$ . Nótese que la temperatura del máximo es independiente tanto del campo aplicado como de la temperatura a la que se polariza la muestra.

En un experimento de CDTE las cantidades medidas directamente son la corriente, la temperatura y el tiempo de despolarización. Resulta de interés fundamental, sin embargo, conocer la polarización para cada tiempo. Esta puede obtenerse del área bajo la curva de  $I(t)$  como función de la temperatura.

Definamos  $A_t^\infty$  como el área bajo la curva desde el instante  $t$  hasta un tiempo grande (final del pico). Entonces

$$\begin{aligned} A_t^\infty &= \int_t^\infty I(t) dt = S \int_t^\infty j(t) dt \\ &= S [P(t) - P(\infty)] = S P(t) \end{aligned} \quad (15)$$

Se observa que  $A_t^\infty$  es directamente proporcional a la polarización

que permanece en la muestra en el instante  $t$  y se denomina carga de polarización residual al tiempo  $t$ .

Consideremos el área completa bajo el pico, es decir

$$A_0^\infty = S P(0) ,$$

de la expresión (8) se obtiene

$$\frac{A_0^\infty}{S} = P(0) = \frac{N\mu^2 E_p}{3 kT_p} \quad (16)$$

Esta ecuación permite evaluar el número de dipolos a partir del pico de CDTE si se conoce el momento dipolar asociado al dipolo (I-V) en consideración. En el caso particular de dipolos (PV) en un halogenuro alcalino  $\mu = \sqrt{2}ae/2$  donde  $a$  es el parámetro de red y  $e$  es la carga del electrón.

Recordemos que la expresión (16) para  $P(0)$  es válida sólo en la aproximación de campo débil;  $\mu E_p \ll kT_p$ , es decir,  $E_p \ll kT_p/\mu$ . Para valores típicos de  $\mu$  ( $\sim 4 \times 10^{-8}$  cm) y  $T_p$  ( $\sim 250$  K), un campo eléctrico de polarización  $E_p \sim 5 \times 10^5$  V/cm es suficiente para trabajar con la aproximación de campo débil. En nuestros experimentos los valores del campo de polarización se mantuvieron a un valor aproximado de  $2 \times 10^4$  V/cm y por lo tanto resultó siempre válida la aproximación de campo débil.

### II.1.3 Métodos de análisis

Existe una gran variedad de métodos para la estimación de los parámetros de relajación<sup>(12)</sup>. Uno de ellos es el conocido como el de pendiente inicial, propuesto por Garlik y Gibson<sup>(13)</sup> que consiste en tomar el límite para bajas temperaturas de la densidad de corriente expresada en la ecuación (14). En dicho intervalo de temperatura se tiene

$$j(T) \approx \frac{P(0)}{\tau_0} \exp(-E/kT), \quad (17)$$

que puede expresarse como

$$\ln j(T) \sim \ln \left( \frac{P(0)}{\tau_0} \right) - E/kT,$$

o equivalentemente,

$$\ln I(T) \sim \ln \left( \frac{P(0)S}{\tau_0} \right) - E/kT. \quad (18)$$

Una gráfica del logaritmo natural de la corriente de despolarización en función del inverso de la temperatura permite obtener, en la zona de baja temperatura, la energía de activación  $E$  y el tiempo de relajación  $\tau_0$ . Este método tiene el inconveniente de estar basado en una zona del pico en que la intensidad de corriente es pequeña; de esta manera la relación señal-ruido es también pequeña y la estimación de los parámetros de relajación es poco confiable.

Comúnmente el análisis de los parámetros de relajación se hace mediante el método de áreas<sup>(14,15)</sup>, el cual se basa en la evaluación de la polarización de la muestra considerando el área completa debajo de la curva de CDTE. Como se estableció anteriormente (ecuación 15), el área bajo la curva o carga residual al tiempo  $t$  está dada por la expresión:

$$A_t^\infty = S P(t) .$$

De aquí y de la ecuación (11), puede reescribirse

$$A_t^\infty = S P(t) = S j(t) \tau(t) = I(t) \tau(t) ,$$

esto es,

$$\frac{A_t^\infty}{I(t)} = \tau(t) .$$

Sustituyendo  $\tau(t)$  de la ecuación (1), puede reescribirse

$$\frac{A_t^\infty}{I(t)} = \tau_0 \exp(E/kT) ,$$

de donde

$$\ln \frac{A_t^\infty}{I(t)} = \ln \tau_0 + E/kT . \quad (19)$$

De esta expresión se obtienen, con bastante precisión, los parámetros de relajación  $E$  y  $\tau_0$  asociados a la impureza dentro de una matriz específica.



Para la aplicación práctica de este método se mide  $I$ ,  $T$  y  $t$  directamente de la gráfica del pico de CDTE obtenido. Se calcula  $A_t^\infty$  por integración numérica de la intensidad de corriente desde el instante  $t = 0$  hasta el final del pico. Para cada valor de  $t$  considerado, se encuentra  $\ln[A_t^\infty/I(t)]$  y se representa frente  $1/T$ , obteniendo una serie de puntos que se ajustan a una recta por el método de mínimos cuadrados. De este ajuste se obtienen directamente  $E$  y  $\tau_0$  de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente.

#### II.1.4 Procesos de relajación. Borrado de picos

Una de las ventajas de la técnica CDTE radica en la capacidad de separación de procesos de relajación parcialmente superpuestos.

Supongamos que al realizar un experimento de CDTE aparecen picos superpuestos debido a la presencia de dos complejos dipolares distintos en la muestra (la figura 14 es un ejemplo de esta situación). Para lograr la separación de los picos y de ahí obtener los parámetros de relajación asociados a cada tipo de complejo, se procede a hacer dos experimentos que permitan la obtención del pico de baja temperatura (pico 1) aislado del pico de alta temperatura (pico 2).

Para obtener el pico 1 se procede a polarizar la muestra a una temperatura de polarización  $T_p$  tal, que  $\tau_1(T_p) \ll \tau_2(T_p)$  durante un tiempo  $t_p \sim \tau_1(T_p)$ . En estas condiciones los dipolos asociados al pico 1 se polarizan a saturación mientras que los dipolos asociados al pico 2 permanecen prácticamente al azar

dentro de la muestra. Al efectuar el calentamiento se tendrá únicamente la contribución de los dipolos que integran el pico 1.

La obtención del pico 2 puede hacerse simplemente polarizando la muestra a una temperatura  $T_{ptal}$ , que permita polarizar ambos complejos. Se procede a dar un calentamiento lineal pero una vez obtenida una temperatura a la cual se despolarizan los dipolos asociados al pico 1, pero no los correspondientes al pico 2, se mantiene esta temperatura el tiempo suficiente para despolarizar totalmente la primera componente. Entonces, puede enfriarse el cristal para iniciar una nueva curva de CDTE o continuar el calentamiento. En ambos casos la curva consistirá exclusivamente del pico 2.

#### II.1.5 Interacción dipolo-dipolo

Algunos autores<sup>(16-18)</sup> han observado cambios en la forma del pico de CDTE al aumentar la concentración de dipolos, después de cierto límite. Se sabe que dichos cambios obedecen a efectos de interacción entre dipolos. Royce y Mascarenhas<sup>(18)</sup>, entre otros, han observado que para altas concentraciones la expresión (14) ya no ajusta la curva experimental. El efecto aparente es un ensanchamiento del pico de CDTE, sin embargo, la temperatura del máximo no se ve afectada. Han observado también que la energía de activación correspondiente disminuye y el tiempo de relajación aumenta.

Van Weperen *et al.*<sup>(19,20)</sup> han presentado un modelo en el que incluyen un nuevo parámetro  $p$ , para caracterizar la interac-

ción dipolo-dipolo: proponen que dicha interacción modifica la energía de activación relacionada con la relajación dipolar, de forma tal que la energía no presenta un valor fijo, sino una distribución de valores alrededor de un valor central  $E_0$ . Proponen que esta distribución puede tomarse, en primera aproximación, como una gaussiana de la forma:

$$N(E) = \frac{N}{p\sqrt{\pi}} \exp \left[ - \frac{(E - E_0)^2}{p^2} \right] . \quad (20)$$

Aquí  $E_0$  representa la energía de activación a bajas concentraciones cuando la interacción dipolo-dipolo puede despreciarse y  $p$  es el ancho de la distribución. Bajo la hipótesis considerada, la rapidez de despolarización no será la misma para dipolos diferentes. En este caso la curva de CDTE puede considerarse como la superposición de curvas de un solo dipolo que se determinan por la ecuación (11). Introduciendo la dependencia explícita de  $E$  :

$$\frac{dP(E,T)}{dt} = - \frac{1}{\tau_0} \exp(-E/kT) P(E,T) . \quad (21)$$

Integrando esta ecuación e introduciendo explícitamente una dependencia lineal entre la temperatura y el tiempo se obtiene:

$$P(E,T) = P_{0E} \exp \left[ - \int_0^T \frac{dT}{b\tau_0} e^{-E/kT} \right] , \quad (22)$$

donde  $b = dT/dt$ .

Como en el caso ya considerado, la contribución a la co-

corriente para dipolos con energía de activación  $E$  está dada por:

$$I(E, T) = \frac{dP}{dt} = - \frac{P(E, T)}{\tau(T)} \quad (23)$$

Sumando cada una de estas contribuciones se obtiene para la corriente total:

$$I = \int_0^{\infty} N(E) I(E, T) dE \quad (24)$$

donde  $N(E)$  representa la distribución propuesta para las energías de activación de los dipolos. Sustituyendo la ecuación (17) en la ecuación anterior e integrando se obtiene

$$I = \frac{N}{p\sqrt{\pi}\tau_0} \left\{ e^{-E/kT} \exp \left[ - \int_0^T \frac{dT}{b\tau_0} e^{-E/kT} \right] \right\} \left\{ \int_0^{\infty} dE \exp \left[ - \frac{(E - E_0)^2}{p^2} - \frac{E - E_0}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{dT}{b\tau_0} \left( e^{-E/kT} - e^{E_0/kT} \right) \right] \right\} \quad (25)$$

Esta expresión indica que para altas concentraciones de impurezas, la corriente de despolarización está dada por

$$I(T) = I_0(T) F(E_0, \tau_0, p, T) \quad ,$$

donde  $I_0$  es la corriente de despolarización asociada al sistema en el cual la interacción dipolo-dipolo no se considera (ecuación 14) y  $F$  es un factor correctivo que incluye los parámetros de distribución de energías.

Se ha comprobado <sup>(19)</sup> que para altas concentraciones, la expresión (25) ajusta mejor la curva obtenida experimentalmente.

## II.2 Fotoluminiscencia

La influencia más evidente de la presencia de impurezas dentro de un cristal es, en general, sobre sus propiedades ópticas. Es por esto que el estudio de las impurezas se ha venido realizando principalmente a través de técnicas ópticas. En particular la técnica de fotoluminiscencia destaca por su alta sensibilidad para detectar aspectos dinámicos y estructurales de los sólidos.

La técnica consiste en la excitación de la muestra con una longitud de onda específica y en el subsecuente análisis espectral de la luz emitida en todas direcciones.

La excitación se lleva a cabo con una longitud de onda elegida previamente del espectro de absorción de la muestra. El registro de la intensidad emitida para cada longitud de onda de emisión dentro de un determinado intervalo es lo que constituye el espectro de emisión de la impureza dentro de esa matriz.

Es posible también, fijar una longitud de onda de emisión y registrar la intensidad emitida en esa longitud de onda, como función de las diferentes longitudes de onda con que se va excitando la muestra. Este registro constituye el espectro de excitación y, en general, reproduce el espectro de absorción de la

impureza y es empleado como un discriminador de los diferentes sitios de emisión.

La importancia de los espectros de emisión es que son la manifiestación más directa de los diversos mecanismos de desexcitación, los cuales a su vez son regidos por la posición de los iones cercanos a la impureza. Así, de examinar y comparar diferentes espectros de emisión de una muestra que ha sido sometida a diferentes tratamientos, es posible obtener información acerca del estado de agregación de las impurezas y de la eficiencia emisora asociada a cada estado de agregación.

Particularmente, las propiedades ópticas del ión  $\text{Eu}^{2+}$  en forma dipolar en la matriz de NaCl han sido caracterizadas por Murrieta *et al*<sup>(21)</sup>, encontrando que el espectro de absorción del  $\text{Eu}^{2+}$  consiste de dos bandas anchas en la región ultravioleta; la banda de baja energía que se extiende de aproximadamente 320 a 400 nm, debida a la transición del estado base  $^8\text{S}_{7/2}$  a la componente  $t_{2g}$  de la configuración  $4f^65d$ ; y la banda de alta energía que aparece en 240 nm, debida a la transición del estado base a la componente  $e_g$  de la misma configuración. La banda de alta energía presenta un corrimiento hacia 260 nm en muestras que contienen al  $\text{Eu}^{2+}$  formando algún tipo de precipitado. Además han encontrado que para estas transiciones la probabilidad de absorción es alta, con una intensidad de oscilación del orden de  $10^{-2}$ .

En el caso de Mn, la probabilidad de transición entre el

estado base y los estados excitados es muy pequeña (intensidad de oscilación del orden de  $10^{-7}$ ) debido a que son transiciones prohibidas tanto de spín como de paridad y por lo tanto las intensidades de absorción y emisión son tan débiles que resulta extremadamente difícil detectarlas con un espectrofotómetro convencional.

Rodríguez y Moreno<sup>(22)</sup> haciendo uso de cristales de NaCl con una alta concentración de Mn (hasta 1400 ppm), han encontrado una emisión ancha centrada en 633 nm que es excitada por las energías correspondientes a transiciones del estado base  $6S(3d^5)$  a los niveles excitados producidos por el desdoblamiento<sup>(7)</sup> en un campo octahedral de los términos  $4G$ ,  $4P$ ,  $4D$  de la configuración  $3d^5$  de  $Mn^{2+}$ . Además, para cristales que no han sido sometidos a tratamiento térmico se observa una doble excitación del estado base a los niveles  $4T_1(G)$  y  $4A_1(G)$  ó  $4E_1(G)$  asociada a la formación de la fase precipitada de Suzuki.

De los estudios sobre los espectros de emisión de este tipo de cristales sometidos a diferentes condiciones térmicas, se ha establecido la caracterización que se resume en la tabla I.

Tabla I. Caracterización de las emisiones de cristales de NaCl:Mn y NaCl:Eu

posición del pico de la banda de emisión	caracterización	referencia
430 nm	Eu en forma dipolar simple, así como primeros agregados	Murrieta <i>et al</i> <sup>(21)</sup>
410 nm	fase estable de $\text{EuCl}_2$	"
439 nm	precipitados metaestables de la plateleta de Eu, paralela al plano {111}	"
485 nm	precipitados metaestables de la plateleta de Eu, paralela al plano {310}	"
633 nm	Mn en forma dipolar simple o formando la fase de Suzuki	Rodríguez y Moreno <sup>(22)</sup>



### III. Sistema experimental

#### III.1 Preparación de las muestras

Los monocristales de  $\text{NaCl:MnEu}$  estudiados en el presente trabajo fueron crecidos por el Sr Ricardo Guerrero del Instituto de Física de la UNAM. El crecimiento de los monocristales a partir del fundente de  $\text{NaCl}$ , al cual se le agregó polvo de  $\text{MnCl}_2$  y  $\text{EuCl}_2$  en diferentes concentraciones para lograr su dopaje, se realizó siguiendo el método de Czochralski<sup>(23)</sup> en una atmósfera controlada de argón seco. Con este método se minimiza la contaminación por moléculas de agua, oxígeno y  $\text{OH}$  que están presentes en el aire evitando así posibles efectos sobre la solubilidad y la precipitación de impurezas.

De los cristales obtenidos se cortaron muestras de aproximadamente  $0.8 \text{ cm}^2$  de área y 1 mm o menos, de espesor. Se optó por estas dimensiones pretendiendo conseguir tanto homogeneidad en la temperatura como fiabilidad en la medida de la misma. Esto es importante porque los gradientes térmicos producen tensiones mecánicas que pueden dar lugar a movimientos de dislocaciones y éstos a su vez pueden provocar una corriente<sup>(24)</sup> de despolarización.

Debido a la forma en que son enfriados los cristales después de su crecimiento, así como el tiempo transcurrido después del crecido, resulta muy probable que las impurezas presentes en las muestras estudiadas se encuentren formando agregados. Por esta razón se hace necesario efectuar un tratamiento térmico en el que se disuelvan las impurezas antes de su análisis. De esta manera es posible caracterizar el estado de las impurezas en la matriz. El tratamiento de las muestras consiste en introducir las a un horno a  $500^\circ\text{C}$  por aproximadamente 30 min seguido inmediatamente por un templado al dejarlas caer sobre una placa de cobre a temperatura ambiente. Una vez templado el cristal se inicia un nuevo proceso de agregación de las impurezas (envejecimiento). Este puede presentarse teniendo la muestra a temperatura ambiente, o puede favorecerse si la muestra se mantiene a una temperatura mayor sin llegar a la temperatura en la que se alcanza la solubilidad de la impureza en la matriz cristalina.

### III.2 Descripción del sistema de CDTE

Para el desarrollo experimental de la técnica de CDTE se ha diseñado un sistema que consiste de un criostato y de un sistema de vacío, contruidos en el Instituto de Física de la UNAM, de una fuente de poder DC Hewlett Packard modelo 6515 A, de un electrómetro digital Keithley 616 y de una graficadora Perkin-Elmer 56 (ver figura 7).

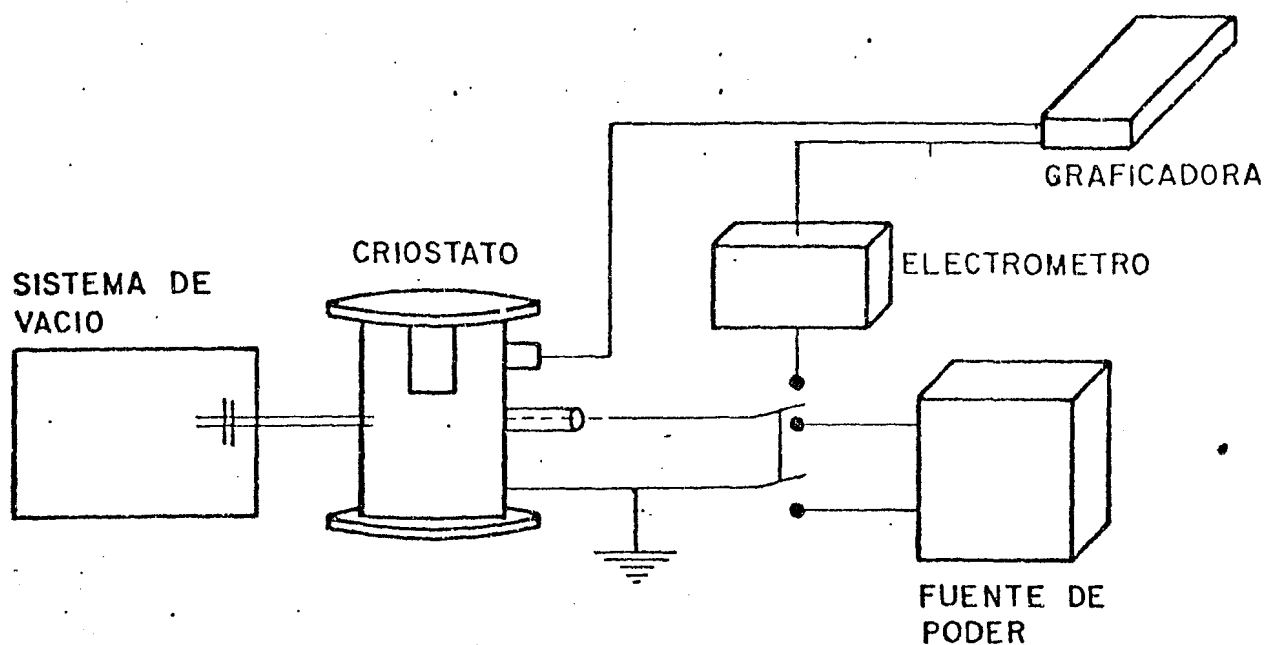


Fig 7. Representación esquemática del sistema experimental de CDTE diseñado en el Laboratorio de Propiedades Ópticas del IFUNAM.

El criostato está hecho de acero inoxidable y tiene un dedo frío cuya base es de cobre para lograr un contacto térmico adecuado con la muestra. Esto es importante porque los cambios de temperatura en la muestra se efectúan precisamente por contacto térmico entre ésta y la base del dedo frío. Como puede apreciarse de la figura 8, la muestra se coloca en la base del dedo frío sujeta por una placa de cobre, que junto con la base del de-

do frío, juegan el papel de electrodos y constituyen con la muestra un condensador de placas paralelas. En la base del dedo se coloca también un cristal de aproximadamente las mismas dimensiones que la muestra, conectado a un termopar de Chromel Alumel que se usa como referencia para conocer la temperatura a la que se encuentra la muestra.

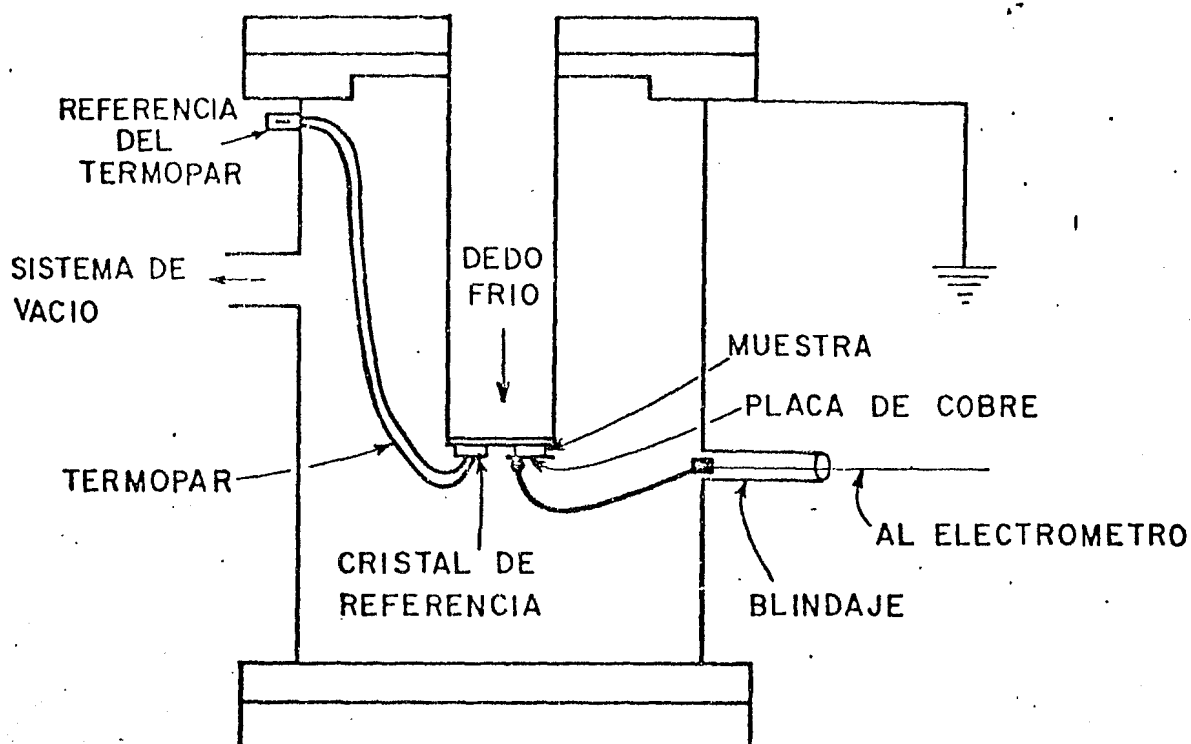


Fig 8. Representación esquemática del criostato empleado en CDTE.

Como se ha comentado anteriormente, la información que proporciona la técnica de CDTE acerca de las impurezas se obtiene directamente de mediciones de las corrientes provocadas por la despolarización térmicamente estimulada de las impurezas. Es por tanto importante evitar la presencia de vapor de agua o de algún otro contaminante que pudiera polarizarse y alterar la po-

larización de interés. Resulta pues necesario trabajar con las muestras en un buen vacío (del orden de  $10^{-5}$  Torr).

El sistema de vacío empleado consta de una bomba mecánica, una bomba difusora y un medidor de ionización Varian modelo 845, y permite alcanzar un vacío de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr. Una vez colocada la muestra se bombea el criostato hasta alcanzar una presión de aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  Torr. Entonces se gotea nitrógeno líquido en el dedo frío para enfriar la muestra y mantenerla a la temperatura de polarización. En estas condiciones se conecta la fuente de poder a los electrodos que contienen la muestra y se aplica un voltaje por un tiempo adecuado para polarizar la muestra a saturación. Una vez polarizada la muestra, se llena el dedo frío con nitrógeno líquido para congelar la polarización, se desconecta la fuente de poder y se conecta a los electrodos un electrómetro de alta sensibilidad. El tiempo que le lleva al nitrógeno líquido evaporarse antes de iniciar el calentamiento es suficiente para que el ruido de fondo desaparezca y las polarizaciones atómica, electrónica o de algún otro contaminante se relajen. Cuando el ruido de fondo (aproximadamente  $0.15 \times 10^{-13}$  A) ha desaparecido se introduce un cautín en el dedo frío y se inicia el calentamiento que origina la corriente de despolarización, la cual se detecta en el electrómetro y junto con la señal del termopar se registran en la graficadora.

El rango de temperaturas dentro del cual se lleva a cabo el experimento es de la temperatura de nitrógeno líquido a tempe-

ratura ambiente (77 a 300 K). Típicamente los picos dipolares aparecen aproximadamente a los 200 K a una rapidez de calentamiento de 4 K/min.

### III.3 Descripción del sistema de fotoluminiscencia

Para el desarrollo experimental de la técnica de fotoluminiscencia se empleó un espectrofotómetro de luminiscencia Perkin Elmer modelo 650-10 S. Este se encuentra integrado básicamente por una fuente de xenón de 150 W, un monocromador de excitación, un monocromador de emisión, un fotomultiplicador tipo R372F y una graficadora modelo 56.

En la figura 9 se ilustra en forma esquemática un equipo experimental de fotoluminiscencia. El monocromador de excitación se mantiene fijo y selecciona, de la luz proveniente de la lámpara de Xe, un haz monocromático que corresponde a la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ). Los espectros obtenidos se tomaron al excitar la muestra con una longitud de onda de 360 nm, que corresponde a la banda de absorción de baja energía del Eu. La emisión de luz es analizada por el monocromador de emisión que selecciona una longitud de onda ( $\lambda_{em}$ ) dentro de un intervalo de 220 a 830 nm. El haz a la salida pasa al fotomultiplicador, después del cual se amplifica y mide su intensidad. Posteriormente se envía a la graficadora una señal proporcional a la intensidad de la luz analizada que se grafica contra su longitud de onda.

Para la obtención de los espectros de emisión de los cristales en estudio, la muestra se colocó siempre procurando una orientación de  $90^\circ$  con respecto al haz de excitación incidente. Esto elimina el problema de detectar luz directa o proveniente de algún haz reflejado. Se efectuaron mediciones del cristal sin haber sido sometido a tratamiento térmico, después de haber sido templado y a diferentes tiempos siguiendo su envejecimiento a temperatura ambiente.

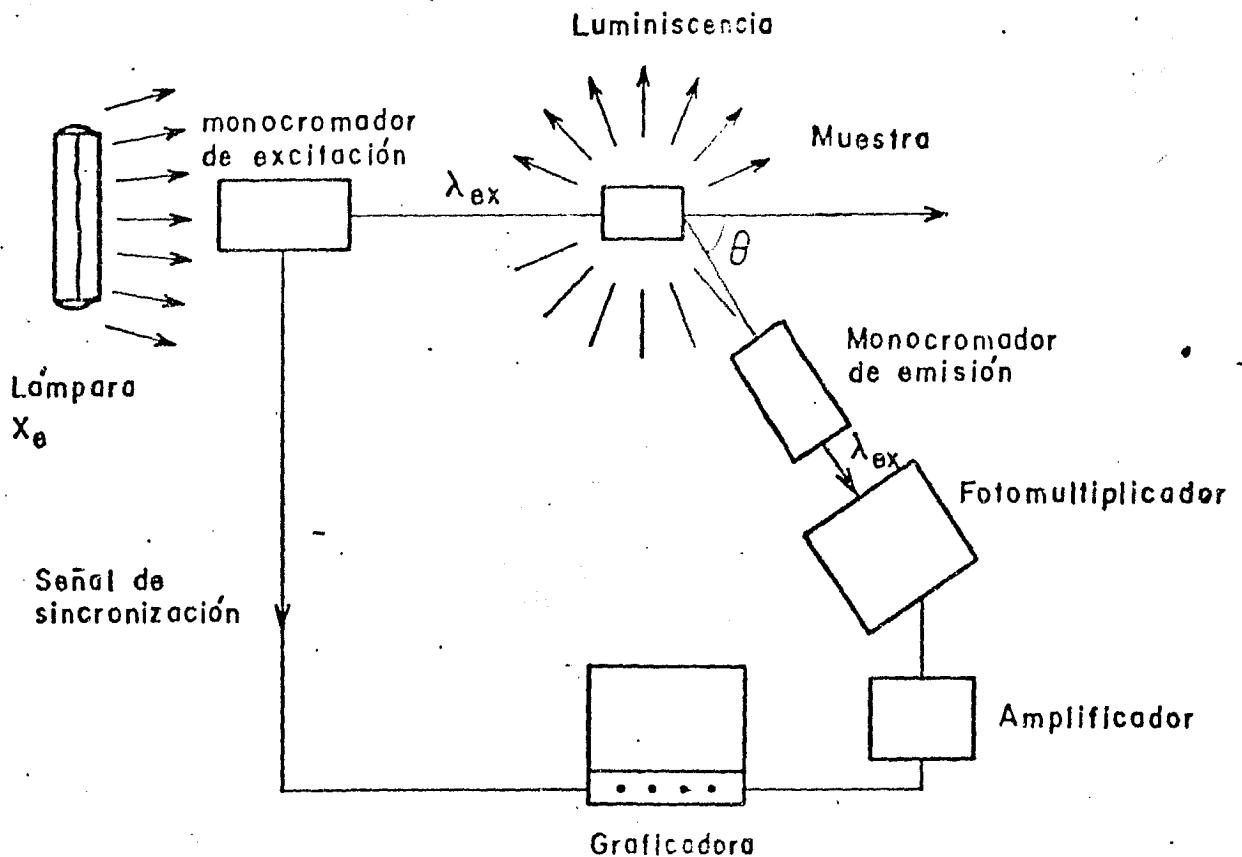


Fig 9. Representación esquemática del sistema experimental de fotoluminiscencia.

## IV. Resultados y discusión

### IV.1 Cristales de NaCl dopados con Mn o Eu

Se ha observado<sup>(22,25)</sup> que los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  forman en general fases precipitadas dentro de matrices de halogenuros alcalinos. Sin embargo, es posible disolver los agregados hasta obtener dipolos simples de ambas impurezas. En estas condiciones es posible explicar los procesos de relajación dipolar con base en el modelo de dipolo independiente introducido en el capítulo II. Un envejecimiento a temperaturas menores a aquélla en la que se alcanza la solubilidad de las impurezas da lugar a la agregación de dipolos con la consecuente formación de diversos tipos de complejos.



En el presente trabajo se escogieron concentraciones de Mn y Eu en el rango de (60 á 1000 ppm) para realizar un estudio exhaustivo del sistema NaCl:MnEu mediante las técnicas de CDTE y fotoluminiscencia. Además se han repetido estudios de CDTE utilizando cristales con un sólo tipo de impureza. Los parámetros de relajación correspondientes se reportan en la tabla II.

El análisis de los datos para la obtención de estos parámetros se realizó de acuerdo con el método de áreas descrito en la sección I.1.3. En la figura 10 se muestra el ajuste obtenido de los datos experimentales mediante un programa de cómputo elaborado con anterioridad en el Grupo de Propiedades Ópticas del IFUNAM. En el apéndice I se detalla este programa y se presenta el listado del mismo. Es importante hacer notar que los resultados obtenidos se comparan bien con los reportados anteriormente.

Tabla II. Resultados obtenidos por CDTE en cristales recién templados.

cristal	$T_{\text{máx}}(\text{K})$	$E$ (eV)	$\tau_0$ (s)	referencia
NaCl:Mn	209	$0.56 \pm .02$	$2.41 \times 10^{-12}$	presente trabajo*
NaCl:Mn		0.58	$3.2 \times 10^{-12}$	Cussó <sup>(26)</sup>
NaCl:Mn		$0.58 \pm .02$	$5 \times 10^{-11}$	Laj y Berje <sup>(27)</sup>
NaCl:Eu	221	$0.62 \pm .02$	$2.7 \times 10^{-13}$	presente trabajo*
NaCl:Eu	217	$0.58 \pm .01$	$2.5 \times 10^{-12 \pm .2}$	Hernández <i>et al</i> <sup>(25)</sup>

\* Tiempo de polarización  $\approx$  3 min, voltaje de polarización  $\approx$  1500 V, razón de calentamiento  $\approx$  4 K/min

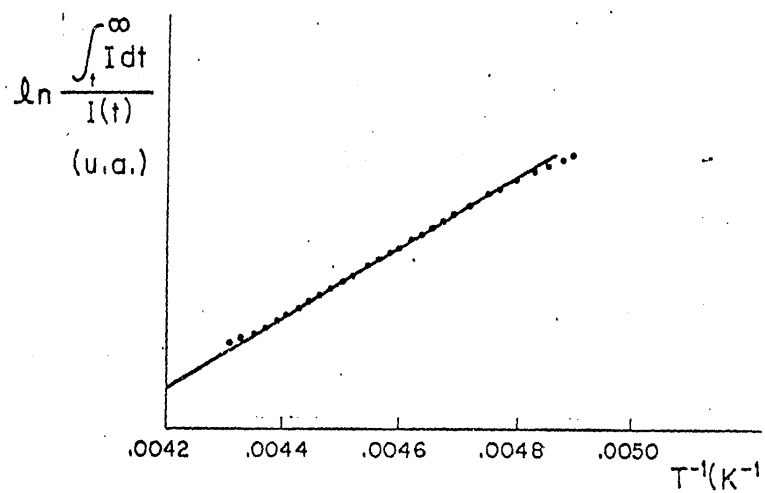
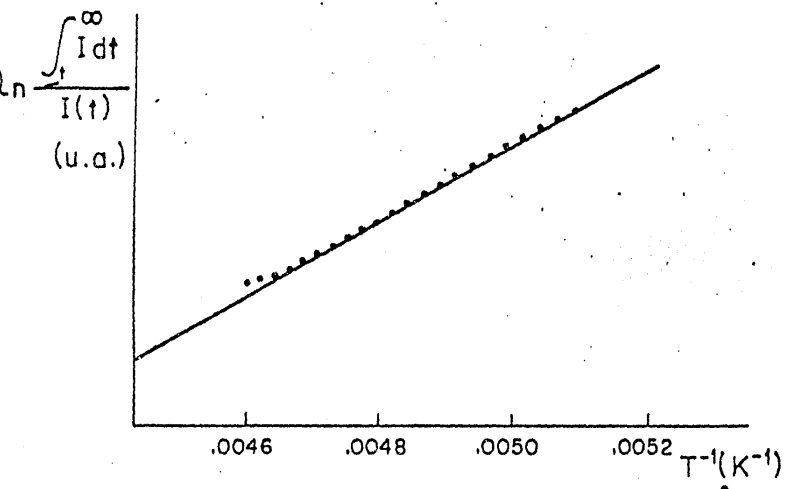
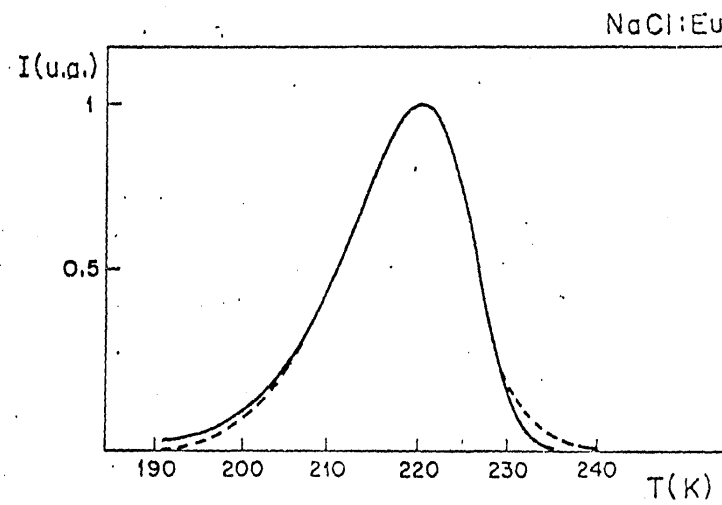
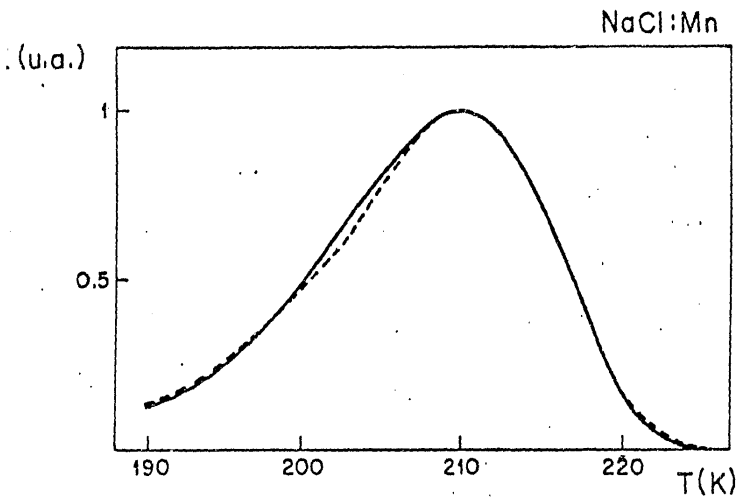


Fig. 10. Curvas experimentales (- - -) y teóricas (—) de CDTE de muestras recién templadas. Gráficas de  $\ln\{\int I dt / I(t)\}$  vs  $1/T$  para obtener el ajuste por el método de áreas.

Las propiedades ópticas de este tipo de cristales han sido reportadas por Murrieta *et al*<sup>(21)</sup> y por Rodríguez y Moreno<sup>(22)</sup> con base en experimentos de absorción óptica y fotoluminiscencia. Las emisiones características obtenidas por ellos se muestran en la tabla I de la sección II.2. Es importante notar de esa tabla que mientras el  $\text{Eu}^{2+}$  es un buen absorbedor en el ultravioleta, el Mn prácticamente no absorbe. Esto último está asociado, naturalmente, con una baja probabilidad de transición entre el estado base y los estados excitados del Mn en la matriz de NaCl, lo cual es consecuencia de la simetría de dichos estados.

#### IV.2 El sistema NaCl:MnEu

En los experimentos realizados con cristales doblemente dopados se emplearon cristales de NaCl con diferentes concentraciones de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ .

Es importante observar que las diferentes proporciones de las impurezas en la matriz se obtienen variando la concentración de  $\text{MnCl}_2$  y  $\text{EuCl}_2$  en el fundente de NaCl. Sin embargo, la concentración final de las impurezas en el cristal no son necesariamente las mismas que las empleadas durante el proceso de crecimiento. Esto se debe a que la matriz tiene un límite para aceptar impurezas que es, en general, función del radio iónico de las mismas y de las condiciones de crecimiento del cristal.

En la tabla III se presentan datos sobre la concentración de  $Mn^{2+}$  y  $Eu^{2+}$  medidas por diferentes técnicas en los cristales estudiados.

Tabla III. Concentración de impurezas de $Mn^{2+}$ y $Eu^{2+}$ medidas por tres diferentes técnicas en los cristales estudiados			
concentración en peso de los contaminantes durante el crecimiento	técnica	Mn (ppm)	Eu (ppm)
$MnCl_2$ .5%, $EuCl_2$ .002%	absorción atómica*	195	27
	absorción óptica	-	22
	CDTE	53	-
$MnCl_2$ 1%, $EuCl_2$ .006%	absorción atómica*	387	25
	absorción óptica	-	20
	CDTE	55	-
$MnCl_2$ .2%, $EuCl_2$ .01%	absorción atómica*	216	53
	absorción óptica	-	30
	CDTE	34	**
$MnCl_2$ .3%, $EuCl_2$ 1%	absorción atómica*	81	1093
	absorción óptica	-	1123
	CDTE	24	186

\* concentraciones medidas en el Laboratorio de Análisis del IFUNAM.  
 \*\* como podrá observarse al analizar los resultados, existe una contribución dipolar en la zona de alta temperatura que no podemos necesariamente asociar a la presencia de Eu.

De esta tabla se observa que las concentraciones medidas por las diferentes técnicas coinciden al tomar en cuenta la precisión asignada a cada una de ellas (CDTE  $\sim$  10%, absorción atómica  $\sim$  3% y absorción óptica  $\sim$  8%). Sólo en el caso en que las mediciones se efectuaron por CDTE, las concentraciones difieren bas-

tante. Esto refleja los fundamentos físicos de la técnica que únicamente mide el número de dipolos (I-V) y es por tanto muy sensible al grado de agregación. En particular, las diferentes concentraciones obtenidas al medir la concentración por CDTE parecen indicar que los dipolos de  $Mn^{2+}$  pueden encontrarse apareados con dipolos de  $Eu^{2+}$  o formando precipitados de  $Mn^{2+}$ , como ha sido reportado recientemente<sup>(28)</sup>. Por otro lado, se observó que a pesar de un templado severo de los cristales desde una temperatura cercana a la del punto de fusión, no se consigue una disolución completa de las impurezas.

Al medir la concentración de impurezas por absorción óptica, la probabilidad de excitación asociada con la componente que se quiere medir regula la aplicación precisa de la técnica, particularmente en el caso de  $Mn^{2+}$  resulta imposible cuantificar la concentración debido a que las transiciones dipolares consideradas son prohibidas.

#### V.2.1 Resultados de corrientes de despolarización térmicamente estimuladas

A continuación se detallan los experimentos de CDTE realizados con cuatro concentraciones diferentes, así como los resultados obtenidos. Los tiempos de polarización son  $\sim 4$  min, a un voltaje de 1500 V y a una temperatura  $\sim 273$  K. Las velocidades de calentamiento empleadas fueron aproximadamente las mismas en todos los experimentos ( $\sim 4.2$  K/min).

Para cristales que no fueron sometidos a un tratamiento térmico después de su crecimiento, no se observó ningún pico que pudiera ser atribuido a los dipolos. Esto mismo ya había sido observado en los experimentos de CDTE realizados con cristales en los que sólo se presenta un tipo de impureza, e indica que los complejos dipolares se encuentran formando agregados que no dan lugar a la relajación dipolar. Hay que hacer notar, sin embargo, que para cristales de NaCl:MnEu (.3%, 1%) se presenta un pico de alta temperatura que se piensa, con base en experimentos de RPE y fotoluminiscencia<sup>(28)</sup> está asociado con una fase precipitada que se forma alrededor de un par Eu-Mn del tipo mostrado en la figura 11.

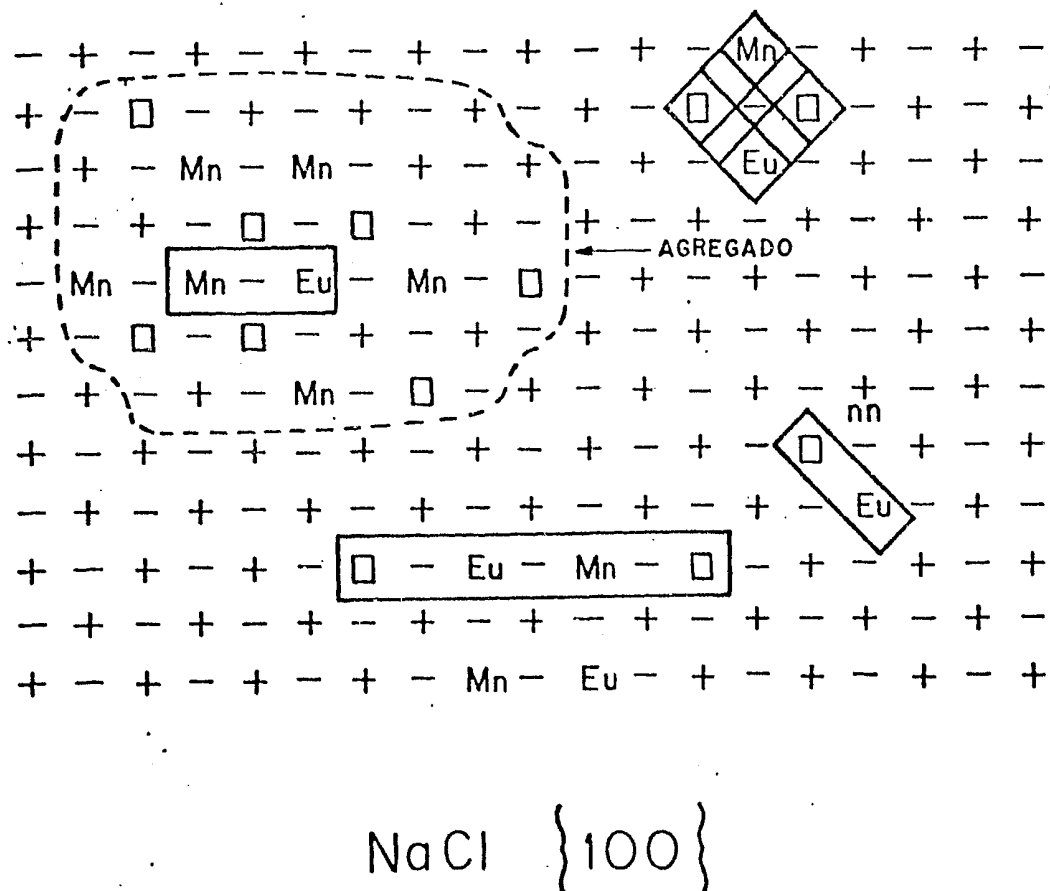


Fig 11. Formación de pares Eu-Mn en la matriz de NaCl con impurezas divalentes de ambos elementos.

Después de someter los cristales a una temperatura de 500°C por 30 min y templarlos en una placa de cobre a temperatura ambiente, aparecen picos de dipolos en todos los casos estudiados. En el caso (.3%, 1%) el pico de alta temperatura desaparece después del templado. La figura 12 muestra las curvas de CDTE para cada uno de los casos estudiados. Se sabe que la aparición de los picos de dipolos después del templado es consecuencia de la disolución de los agregados en la matriz.

Como puede apreciarse en la parte superior de la figura 12, para concentraciones donde la proporción de  $\text{Eu}^{2+}$  es suficientemente baja (.5%, .002%) y (1%, .006%) la posición y forma del pico son muy parecidas a las asociadas con cristales dopados exclusivamente con  $\text{Mn}^{2+}$ . Se comprobó, de hecho, que el pico se debía únicamente a dipolos de  $\text{Mn}^{2+}$ , cuando al polarizar estos cristales a una temperatura de 202 K se logró un buen ajuste de la expresión (14) a los datos experimentales, con los parámetros de relajación que coinciden con los correspondientes al sistema  $\text{BaCl}:\text{Mn}$ , como se muestra en la figura 13. Creemos que el  $\text{Eu}^{2+}$  no se manifiesta debido a que la concentración de  $\text{Eu}^{2+}$  en forma dipolar es muy baja; la mayor parte se encuentra apareada con Mn formando los pares Eu-Mn que por otro lado, fueron detectados por fotoluminiscencia.

El par Eu-Mn no puede ser detectado directamente por la técnica de CDTE debido a que, como puede observarse en la figura 11, la estructura del complejo es tal que presenta un momento dipolar asociado igual a cero.

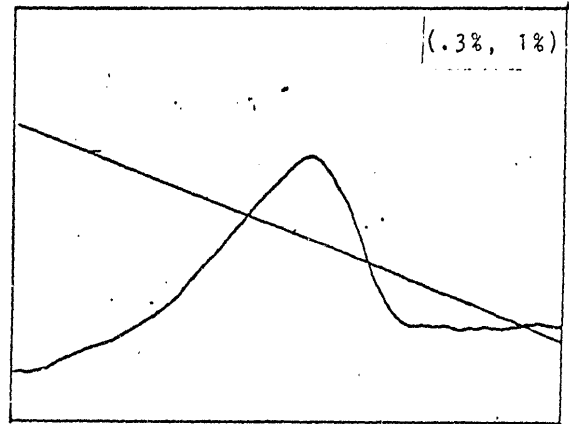
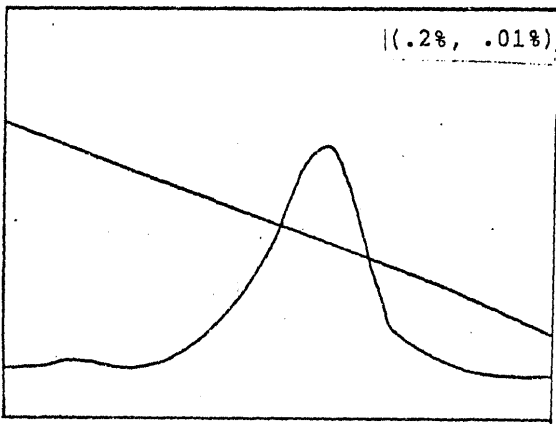
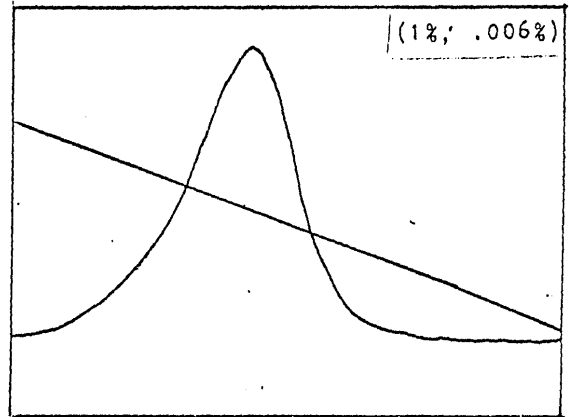
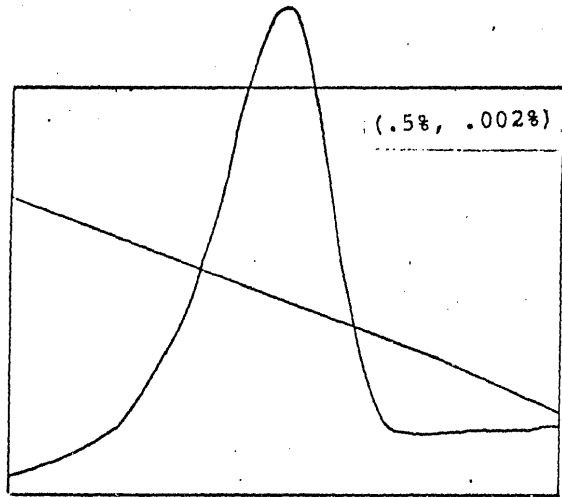
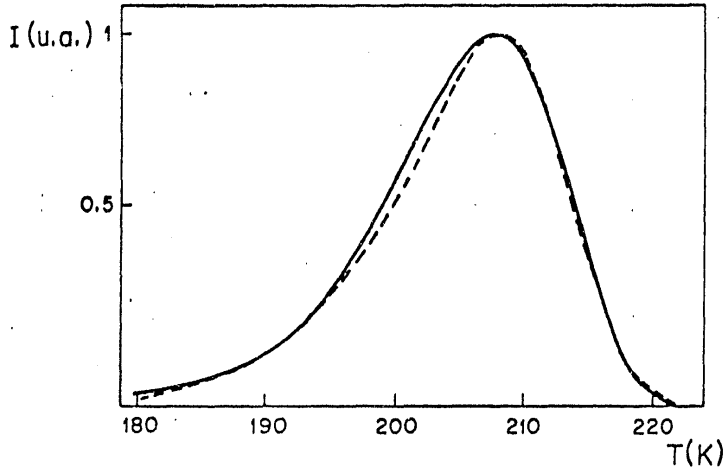


Fig 12. Curvas de corriente de despolarización vs tiempo, obtenidas experimentalmente. El trazo lineal corresponde al registro de la temperatura (las escalas de I, T y t son las mismas para cada caso).



(.5% , .002%)



(1% , .006%)

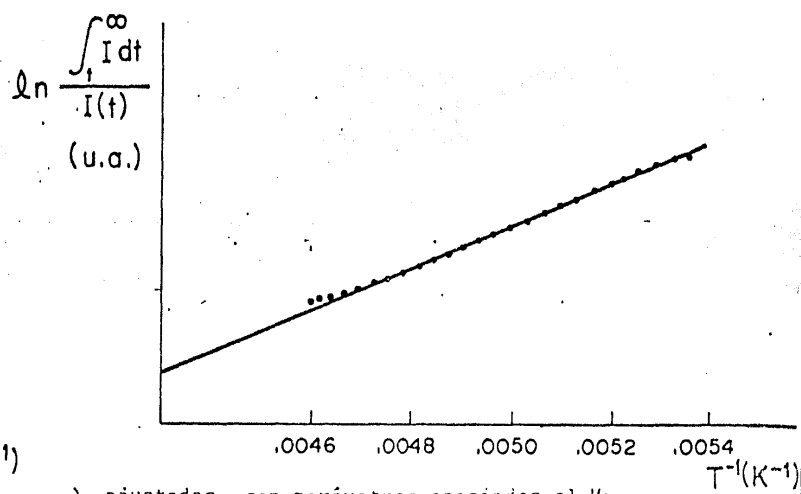
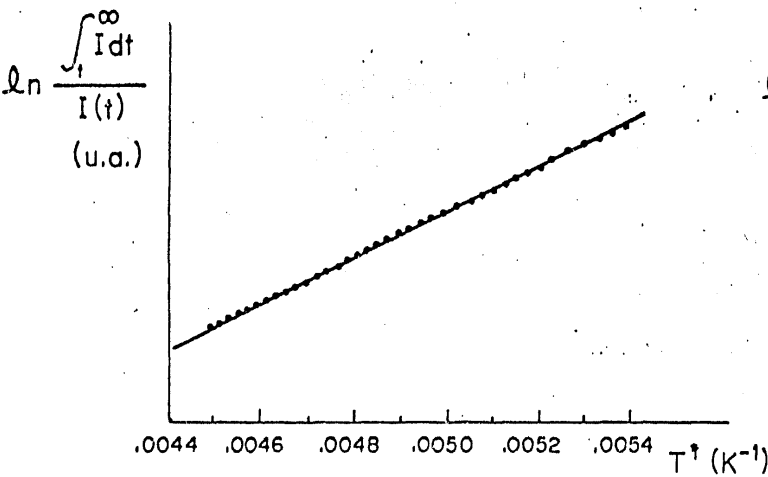
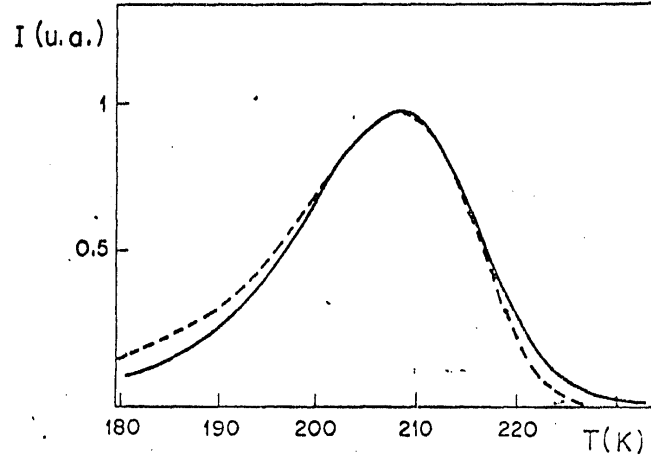


Fig. 13. Curvas experimentales (---) y teóricas (—) ajustadas con parámetros asociados al Mn. Gráficas de  $\ln(\int I dt / I(t))$  vs  $1/T$  para obtener el ajuste por el método de áreas.

Rubio *et al* <sup>(28)</sup> han atribuido la estabilidad del par a la facilidad con la que éste puede acomodarse dentro de la estructura de NaCl, de acuerdo al siguiente razonamiento: al colocarse iones de  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , de radios iónicos 1.12, 1.81 y 0.8 Å respectivamente, a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$ , la configuración obtenida ajusta perfectamente el espacio desocupado por los iones de  $\text{Na}^+$ , cuyo radio es 0.95 Å.

Para las otras concentraciones (.2%, .01%) y (.3%, 1%) se observó que el pico se encontraba en posiciones intermedias a las de los picos de dipolos asociados con cristales dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$ . La forma del pico tampoco se ajustaba a la curva teórica para cristales con un solo tipo de dipolo. Esto sugirió que dicho pico estaba formado por la superposición de dos picos.

Con base en esto se utilizaron los parámetros de relajación de los sistemas de una sola impureza para intentar la separación de los picos por el método descrito en la sección II.1.4. Sin embargo, para ninguna de estas concentraciones fue posible obtener los dos picos separadamente, debido a que las temperaturas de los máximos de los picos de relajación de los complejos dipolares de Mn y Eu en la matriz de NaCl son muy cercanas entre sí. De esta manera, al congelar la muestra después de la obtención del pico 1, gran parte de los dipolos relacionados con el pico 2 ya se relajaron y al iniciar el nuevo calentamiento se obtiene una señal muy pequeña que no es posible caracterizar como el pico 2.

Creemos que considerar la concentración relativa de impurezas es importante; desde el punto de vista práctico, para conseguir la separación de los picos. Por ejemplo, en el cristal (.3%, 1%), donde la cantidad de dipolos asociados al pico 2 es mucho mayor que la cantidad de dipolos del pico 1, al seguir el procedimiento de borrado de picos y detenernos en alguna temperatura específica, óptima para provocar la desorientación de dipolos tipo 1, la probabilidad de que los dipolos asociados al pico 2 adquieran la energía térmica para desorientarse es suficiente para obtener una desorientación considerable de dipolos tipo 2 al obtener el pico 1. Sin embargo, al continuar con la segunda parte del procedimiento de borrado y polarizar el cristal a 202 K, se definieron claramente dos picos cuyas posiciones corresponden bastante bien con las asociadas a los picos de dipolos simples de Mn y Eu a primer vecino, como se muestra en la figura 14. Resulta entonces razonable asociar el pico de baja temperatura a dipolos de Mn y el de alta temperatura a dipolos de Eu.

Es importante destacar que aun polarizando el cristal a 202 K, temperatura a la cual el  $\text{Eu}^{2+}$  dipolar no tiene la energía suficiente para orientarse, se obtuvo una contribución dipolar que define claramente el pico de CDTE asociado a este elemento. Creemos que esto se debe a que la alta concentración de dipolos de Eu compensa la baja probabilidad de orientación dipolar.

La idea de considerar lo observado como un doble proceso

de relajación dipolar ha sido reforzada al reconstruir teóricamente la curva experimental como la superposición de dos curvas con los parámetros correspondientes a cada impureza (fig 15). El peso asignado a cada contribución se determinó en función de las concentraciones de Eu y Mn en forma dipolar. El programa de cómputo elaborado para realizar dicha superposición consta simplemente de la parte del programa detallado en el apéndice I, aunque de manera duplicada para obtener cada una de las contribuciones. En el apéndice II se presenta el listado del programa.

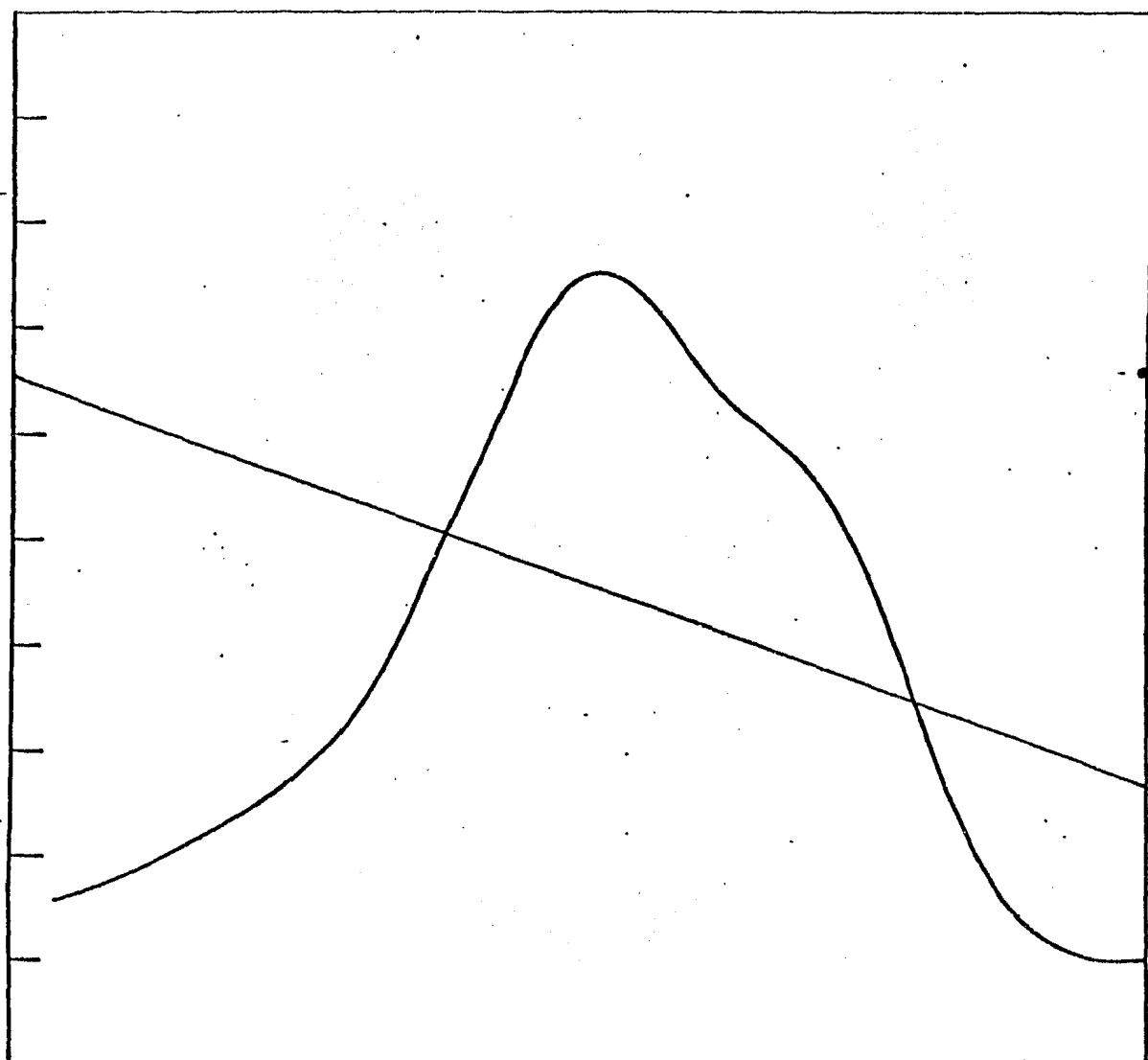


Fig 14. Curva de corriente de despolarización vs tiempo, obtenida experimentalmente de un cristal de (.3%, 1%),  $T_p = 202$  K. El trazo lineal corresponde al registro de la temperatura.

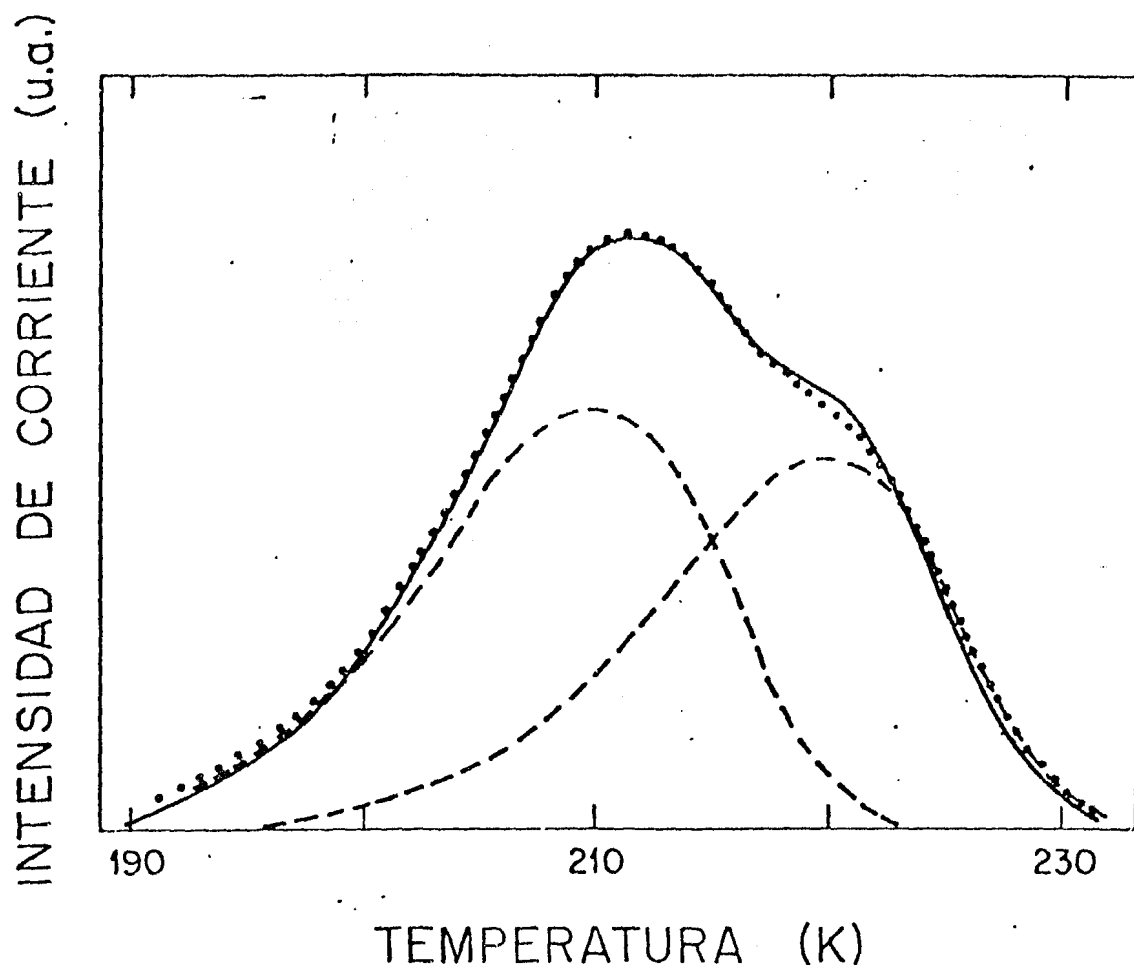


Fig 15. Ajuste de la curva obtenida experimentalmente por CDTE al tratar de separar los dos picos dipolares de Mn y Eu. Curva experimental (—), reconstrucción teórica de los dos picos (- - -), suma de los picos construidos teóricamente (•••).

Cabe hacer notar que los cristales de (.2%, .01%) fueron analizados mediante la técnica de RPE<sup>(29)</sup> no observándose  $\text{Eu}^{2+}$  en forma dipolar, sin embargo, la curva obtenida por CDTE no corresponde a un pico característico de sistemas con una sola impureza pues presenta una contribución en la zona de alta temperatura que se superpone a la curva de Mn. Se realizó un experimento con una muestra recién templada, polarizando a 208 K para anular esta contribución y obtener el pico debido a la relajación de dipolos de Mn únicamente, del cual evaluamos la concentración reportada en la tabla III. A continuación se polarizó la muestra a

273 K y se obtuvo el pico completo. La diferencia de áreas obtenida se muestra en la figura 16, y puede asociarse a la relajación de agregados o precipitados de Mn, como ha sido caracterizado anteriormente<sup>(30-32)</sup>, o a la relajación dipolar del contaminante  $F^-$  que fue detectado en este cristal mediante RPE. Es importante hacer notar que primeramente se llevó a cabo el experimento polarizando a baja temperatura para minimizar la formación de agregados. Por la misma razón, se procuró que el tiempo transcurrido entre los experimentos no fuera demasiado largo.

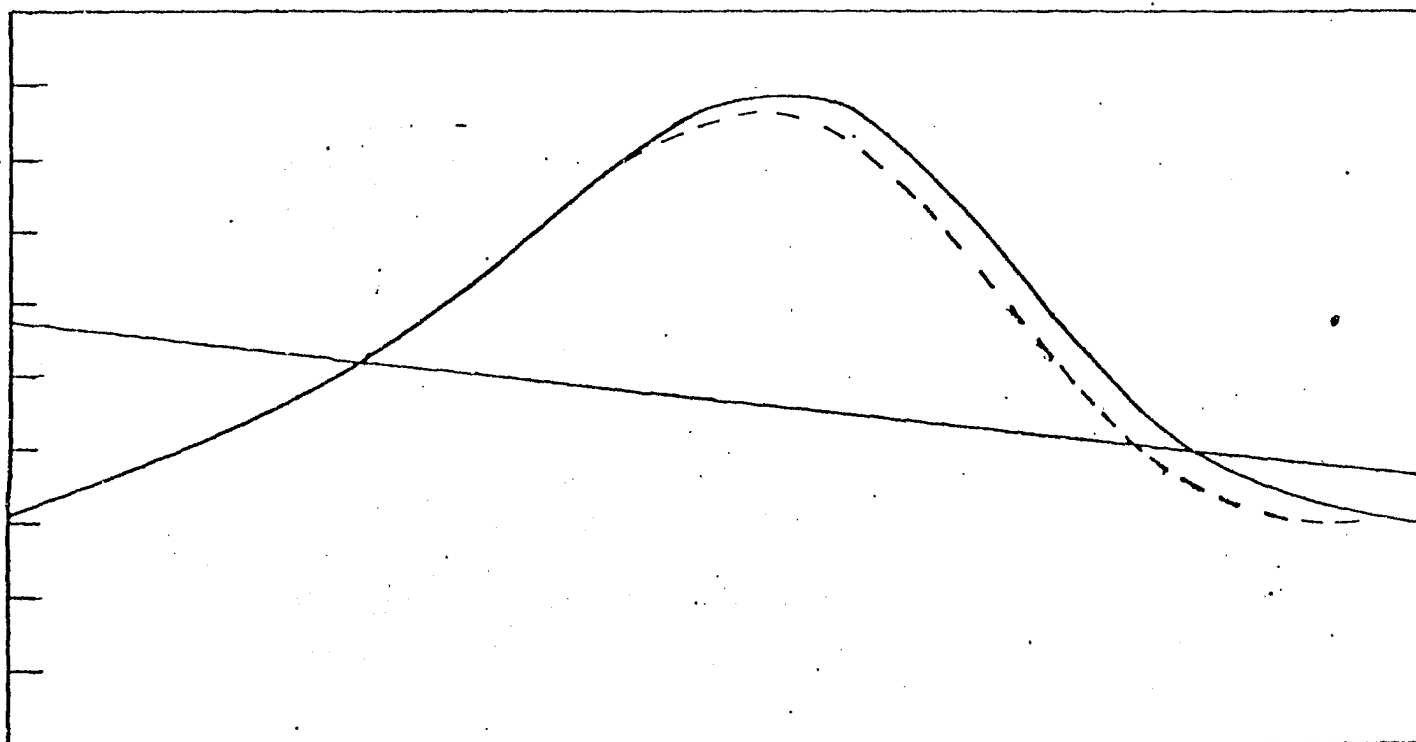


Fig 16. Curvas de corrientes de despolarización vs tiempo, obtenidas experimentalmente de un cristal de (.2%, .01%). El trazo discontinuo (- - -) corresponde a un experimento en el que se polarizó la muestra a 208 K. El trazo continuo corresponde a la repetición inmediata del experimento polarizando a 273 K.

### V.2.2 Resultados de fotoluminiscencia

Una de las características más sobresalientes del sistema  $\text{NaCl:Mn}^{2+}$  es la dificultad con la que puede absorber luz en el intervalo de 200 a 700 nm, debido a que las transiciones ópticas son fuertemente prohibidas. Por otro lado, el sistema  $\text{NaCl:Eu}^{2+}$  presenta una alta eficiencia de absorción en el rango de 220 a 400 nm y un espectro de emisión que abarca el intervalo de 400 a 550 nm. Al estudiar el sistema  $\text{NaCl:MnEu}$  se encontró como característica fundamental una emisión centrada entre 550 y 600 nm. Es bien conocido<sup>(28)</sup> que dicha banda es el producto de la desexcitación de los niveles excitados del ión  $\text{Mn}^{2+}$  como consecuencia de una transferencia de energía desde los estados excitados del ión  $\text{Eu}^{2+}$ .

Las posiciones y formas exactas de las bandas encontradas en dicho sistema son en general función de la concentración de las impurezas y del tratamiento térmico practicado a los cristales. En la figura 17 se muestra el espectro de emisión del cristal (.5%, .002%) al excitarlo con luz ultravioleta,  $\lambda_{\text{ex}} = 360$  nm, tanto del cristal sin tratamiento térmico, como para el mismo cristal después de templarlo desde 500°C hasta temperatura ambiente. En el espectro de emisión del cristal sin tratamiento térmico es posible notar una estructura de banda cuyo centro aparece en 435 nm y se encuentra que es la superposición de dos bandas que se asocian con la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  en 430 nm, cuando se encuentra en forma dipolar en muy pequeña cantidad o formando primeros agregados de  $\text{Eu}^{2+}$ , y con la emisión en 440 nm que corresponde a la fase

metaestable de la plateleta de  $\text{EuCl}_2$  paralela al plano {111} de la matriz de  $\text{NaCl}$ <sup>(21)</sup>. Esta asignación es congruente con los espectros de excitación obtenidos para las emisiones en 420 y 450 nm que reflejan que el ión  $\text{Eu}^{2+}$  se encuentra en estructuras diferentes al emitir, además de que dada la baja concentración de  $\text{Eu}^{2+}$  medida para esta muestra por las tres diferentes técnicas, no se espera la formación de fases estables de  $\text{EuCl}_2$ . Puede observarse también que después de templar la muestra, la banda de 430 nm aparece claramente definida y se consigue un pequeño incremento en la intensidad de la misma, lo cual hace evidente que el proceso de templado disuelve la plateleta de Eu produciendo dipolos libres, mismos que no fueron detectados por CDTE debido a su baja concentración. La técnica de fotoluminiscencia es en este sentido mucho más sensible a la presencia de impurezas, por lo que esta emisión cuya intensidad relativa es baja, debe asociarse con la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$  en forma dipolar en muy pequeña cantidad.

La emisión de la banda de 575 nm que se presenta en el espectro del cristal sin tratamiento térmico se desplaza a 586 nm después de efectuar un templado. Es interesante observar que su intensidad permanece aproximadamente igual. Esta banda se asocia con la emisión del Mn, el cual dada su baja probabilidad de absorción, no emitiría si no es que está apareado con un Eu que le transfiere su energía. Rubio *et al*<sup>(28)</sup> al trabajar con este tipo de cristales con diferente proporción de impurezas han observado que la intensidad de la banda no cambia aun después de un templado severo y atribuyen este hecho a la baja probabilidad



de separación de los pares Eu-Mn. El corrimiento hacia una banda de menor energía también ha sido observado por estos autores y la explicación que dan al fenómeno es que si el cristal no ha sido sometido a tratamiento térmico, en las cercanías de un par Eu-Mn se forman precipitados de Mn, lo cual altera los niveles de energía de excitación tanto del Eu como del Mn que integran el par, provocando una desexcitación de mayor energía del Mn, mientras que al efectuar un templado, las fases agregadas de Mn se disuelven y la emisión ahora está determinada por los iones de la red cristalina.

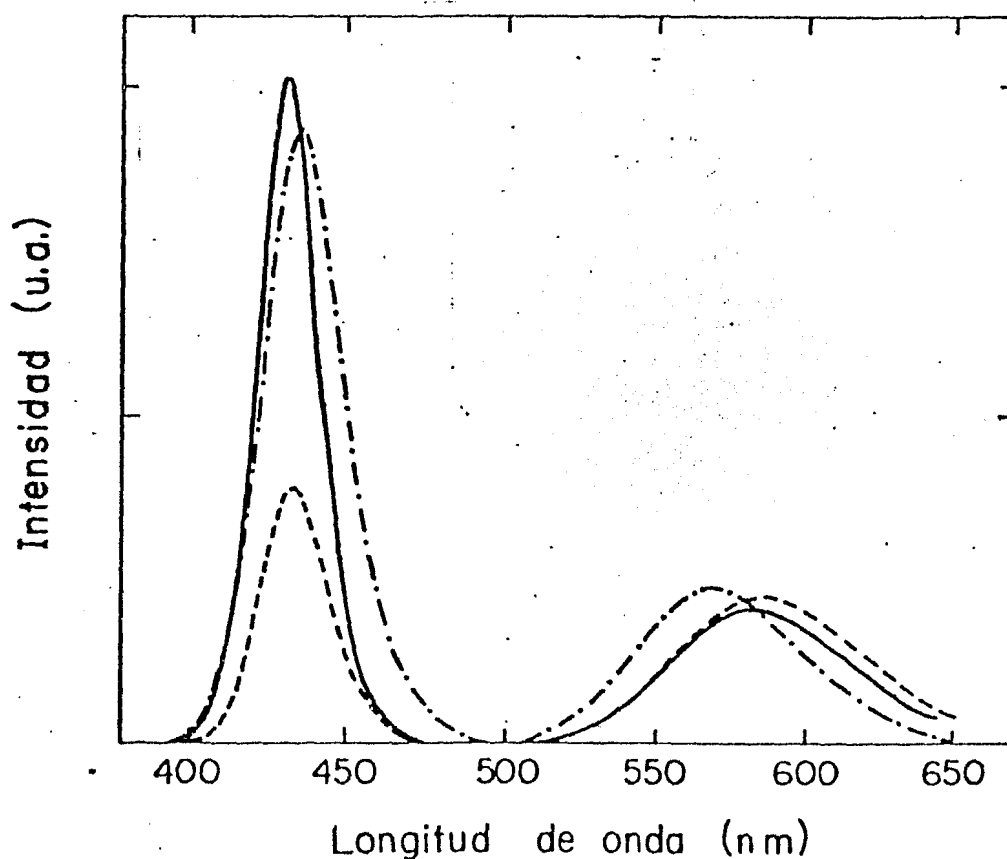


Fig 17. Espectro de emisión obtenido a temperatura ambiente del cristal NaCl:MnEu (.5%, .002%). Sin tratamiento térmico (---), recién templado (—), después de 150 hrs. de templado (- - -).

Al seguir el envejecimiento a temperatura ambiente (ver figura 17) se observó una rápida disminución de la banda de 430 nm que está asociada a la formación de fases precipitadas de Eu dipolar no apareado; por otro lado, la emisión en la banda de 586 nm asociada a la transferencia de energía no cambia con el tiempo. Esto indica que la formación de pares susceptibles de producir transferencia se da desde el momento del crecimiento del cristal y para tiempos posteriores es poco eficiente.

Para el cristal (1%, .006%) no se realizaron experimentos de fotoluminiscencia por considerar que el decaimiento dipolar y los cambios en el espectro de emisión se comportan de igual forma que lo observado en el cristal anteriormente descrito, debido a que las proporciones de impurezas en ambos cristales son muy semejantes.

Se ha estudiado<sup>(28)</sup> la emisión del cristal (.2%, .01%) al excitarlo con luz ultravioleta obteniéndose esencialmente el mismo espectro de emisión descrito anteriormente, el cual consiste de dos bandas de emisión, una en 430 nm y otra en 580 nm. Se observa también que la intensidad de la banda de 430 nm aumenta después de efectuar un templado, mientras que la intensidad de la banda de 580 nm no cambia. El comportamiento de cristales envejecidos a temperatura ambiente es muy semejante al discutido anteriormente.

Los resultados más interesantes se obtuvieron del espectro de emisión del cristal (.3%, 1%), como puede observarse en

la figura 18. Es importante destacar que en el espectro obtenido del cristal sin tratamiento térmico aparecen dos bandas, una cuyo centro está en 410 nm, que se asocia a la fase estable de  $\text{EuCl}_2$ , lo cual es de esperarse debido a la alta concentración de Eu, y una banda con centro en 600 nm, debida a la emisión del ión de Mn como consecuencia de la transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$ . Como puede observarse también, el espectro del cristal ya templado es bastante diferente: la banda de 410 nm desaparece y a su vez aparece una banda muy bien definida en 430 nm que se asocia a complejos dipolares de Eu, la banda de 600 nm se desplaza a 580 nm y además, aparece una emisión en 510 nm la cual no se presenta en el espectro del cristal sin tratamiento térmico.

Al seguir el envejecimiento a temperatura ambiente se observa una disminución considerable en la intensidad de la emisión en la banda de 430 nm, en contraste con la emisión en la banda de 510 nm que crece rápidamente tendiendo a un valor estable en aproximadamente 6 hr. La emisión en 580 nm aumenta muy poco en los primeros tiempos y tiende a un valor constante en aproximadamente 48 hr. Es interesante observar que para tiempos de envejecimiento muy largos la emisión en 510 nm decae lentamente hasta desaparecer. Al continuar el envejecimiento de estos cristales a diferentes temperaturas<sup>(33)</sup> se observa que la desaparición de la banda de 510 nm favorece la emisión en 580 nm.

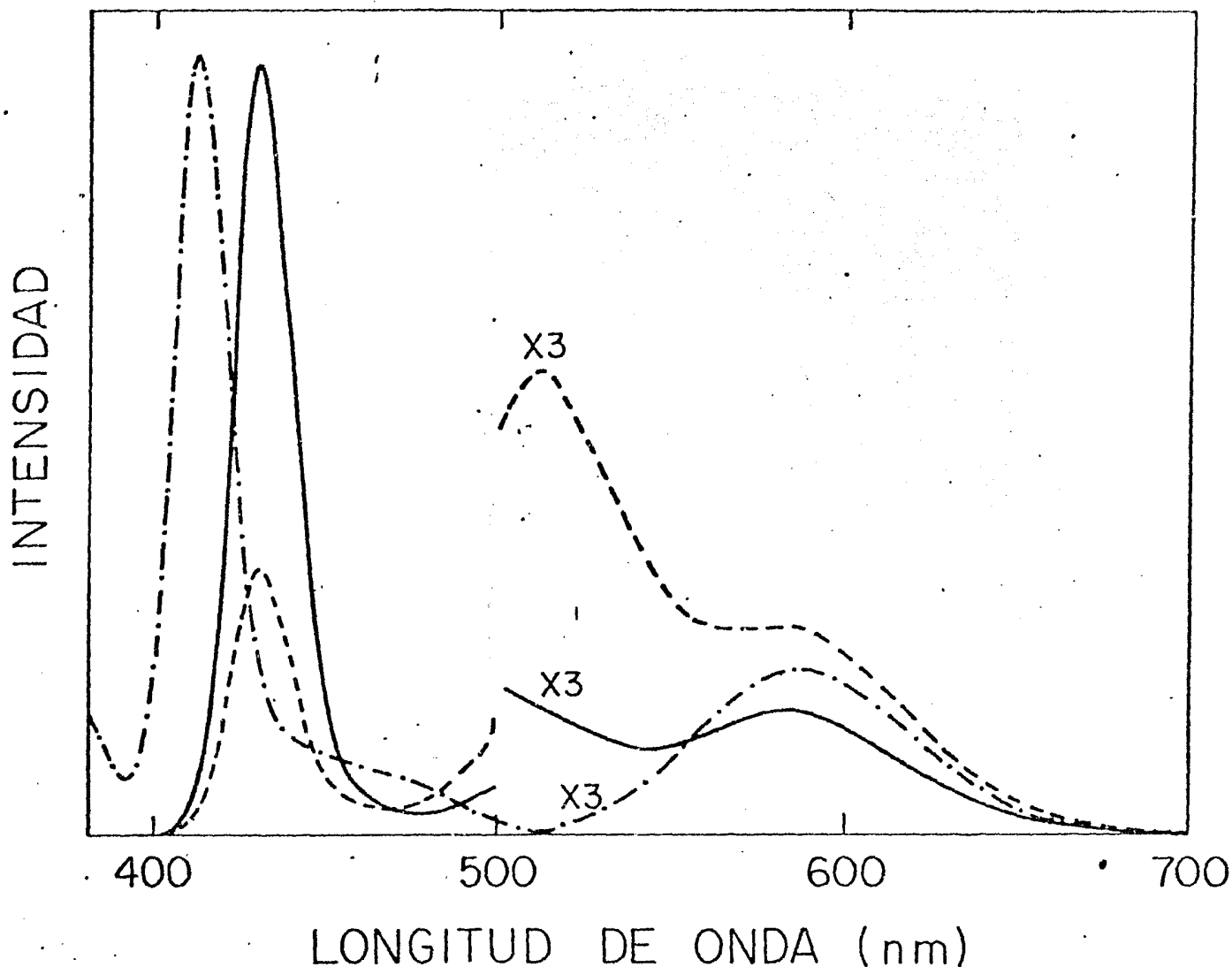


Fig 18. Espectro de emisión obtenido a temperatura ambiente del cristal NaCl:MnEu (.3%, 1%). Sin tratamiento térmico (·-·-·-·), recién templado (—), 50 hrs después de templado (- - -).

#### IV.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo han hecho posible la caracterización de la distribución de impurezas dentro de la red. Se observó como característica principal la fuerte tendencia de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  a formar pares, mismos que no pueden

ser detectados directamente con la técnica de CDTE. Los complejos dipolares que no se aparean aparecen independientes entre sí, según se observa de las curvas de relajación dipolar obtenidas, que son la superposición de curvas típicas de los sistemas NaCl:Mn y NaCl:Eu. Esto indica que de no presentarse la asociación de dipolos formando el par Eu-Mn no se da alguna otra interacción entre estos dipolos.

De estas curvas se obtuvo información acerca del número de impurezas en forma dipolar en cristales sometidos a diferentes condiciones experimentales. Esta información, analizada en paralelo con la información de fotoluminiscencia, permite concluir que la estabilidad de los pares Eu-Mn no es afectada ni por tratamientos térmicos ni por el estado de agregación-precipitación de las impurezas en la red, lo cual concuerda con el panorama general descrito por Rubio *et al*<sup>(28)</sup>.

Los resultados de fotoluminiscencia indican una alta eficiencia en la transferencia de energía del  $\text{Eu}^{2+}$  al  $\text{Mn}^{2+}$  cuando éstos se encuentran formando pares. Esto, aunado a la estabilidad de los pares, hacen del sistema estudiado un medio adecuado para la conversión de luz ultravioleta en visible. De los cristales estudiados, aquéllos cuya concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  es menor a la de  $\text{Eu}^{2+}$  (.3%, 1%), mostraron la mayor eficiencia en la conversión de luz, por lo que la continuación natural de este trabajo será el estudio detallado de estos cristales mediante las técnicas de RPE y fotoluminiscencia a bajas temperaturas.

## Agradecimientos

Un sincero agradecimiento a mis amigos Juan y Felubeés por sus enseñanzas y excelente compañerismo a lo largo de nuestra carrera.

Quiero agradecer a los profesores Eduardo Carrillo, Salvador Cruz y Marco Patrón, la revisión que efectuaron al presente trabajo.

Asimismo, agradezco al Sr Ricardo Guerrero su colaboración al encargarse del crecimiento de los cristales, a la Quím Cristina Garza, su ayuda en la medición de las concentraciones por absorción atómica y al Sr Luis Juan Aguilar Díaz quien realizó los dibujos.

Apéndice I a) Diagrama de flujo del programa para la obtención de los parámetros de relajación

