

00382
3
2ei

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO POR ABSORCION OPTICA DE EUROPIO
DIVALENTE EN LOS HALOGENUROS ALCALINOS

T E S I S

que para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
(F I S I C A)

PRESENTA

JOSE MANUEL HERNANDEZ ALCANTARA

México, D.F. 1980

TESIS CON
FALSA DE TITULO



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.

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION	1
I.- CONSIDERACIONES TEORICAS	
I.1 El estudio de imperfecciones puntuales por absorción óptica	4
I.2 Los espectros de absorción óptica de europio divalente	
I.2.1 Antecedentes	10
I.2.2 La transición $4f^7(8S) \quad 4f^65d$ de Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos	14
II.- EL ARREGLO EXPERIMENTAL	
II.1 Muestras usadas	21
II.2 La técnica de absorción óptica	
II.2.1 Espectrofotómetros usados	22
II.2.2 Los espectros	24
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	
III.1.1 Los espectros obtenidos	25
III.1.2 El esquema de acoplamiento del estado excitado	26
III.1.3 Cálculos efectuados a partir de los espectros de absorción óptica	28
III.2 Calibración de la concentración de impurezas vs. el coeficiente de absorción máximo de la banda de alta energía	31
III.3 Coeficientes de distribución	35
III.4 Espectros de absorción óptica de precipitados de europio en NaCl y KCl	36
IV.- CONCLUSIONES	40
APENDICE A	43
REFERENCIAS	46
FIGURAS Y TABLAS	51

INTRODUCCION:

En las últimas dos décadas se han efectuado en cristales de los halogenuros alcalinos un número considerable de estudios sobre la determinación de las propiedades mecánicas y de los mecanismos de endurecimiento y de coloración de estos cristales. Los estudios antes mencionados han sido importantes pues estos materiales pueden usarse como ventanas de láseres de alta energía⁽¹⁻⁵⁾. Como es conocido, las impurezas divalentes introducen en los cristales de los halogenuros alcalinos un defecto formado por el ion impureza, sustitucional del catión, al que se asocia una vacancia de catión para mantener la neutralidad eléctrica del cristal. En particular, dopándolos con europio divalente, se ha establecido usando Resonancia Paramagnética Electrónica que, el resultado es la formación de un par vacancia alcalina - impureza, el cual puede actuar endureciendo el cristal como ha sido observado para el caso de $KCl:Eu$ ⁽⁶⁾.

También, es un hecho conocido que la radiación ionizante colorea estos cristales y se ha encontrado que Eu^{2+} contribuye a que la primera zona de coloración del cristal aumente con respecto a la coloración de un cristal "puro" a temperatura ambiente, bajo las mismas dosis de irradiación⁽⁷⁾. De este modo, un cristal que contiene estas impurezas debe exhibir una resistencia a la fractura mayor que un cristal coloreado supuestamente "puro", pues la resistencia a la fractura aumenta con la coloración⁽⁸⁾.

Si se toma en cuenta que el ion Eu^{2+} puede aumentar la dureza de los halogenuros alcalinos haciéndolos más resisten-

tes a la deformación y potencialmente elegibles para usarlos como ventanas de láseres de alta potencia, además de su importancia en el uso como material fosforescente en estos compuestos⁽⁹⁻¹¹⁾, se concluye que existen razones prácticas para el estudio de estos sistemas.

Para las aplicaciones antes mencionadas, es necesario caracterizar lo mejor posible el estado del defecto en el cristal y relacionar la estructura de este defecto con las propiedades ópticas del material. Las propiedades ópticas y mecánicas de un cristal dopado son controladas principalmente por: a) la distribución de impurezas en el cristal, es decir, la concentración de impurezas en las diferentes partes del mismo y b) la naturaleza del estado de carga y de agregación de las impurezas en el cristal. De aquí que es de especial importancia su determinación y análisis.

Muchos aspectos de las propiedades ópticas de europio divalente no han sido aún bien caracterizadas. En la mayor parte de parte de trabajos encontrados en la literatura se estudia las propiedades ópticas de este ion en sitios de alta simetría, como es el caso de Eu^{2+} en cristales de fluorita (CaF_2 , SrF_2 , etc), en los que el ion europio divalente está en sitios de simetría cúbica tetraédrica. Las propiedades electro-ópticas y magneto-ópticas de este tipo de sistemas hacen interesante su estudio y sus posibles aplicaciones⁽⁵⁾. Menos interés se dió a los cristales de halogenuros alcalinos dopados con europio, motivo por el cual, los pocos trabajos que existen en la literatura sobre la absorción óptica de Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos son incompletos, dado que no se han calculado las intensidades de oscilador (f) para cada una de las

transiciones observadas, y tampoco se han discutido los mecanismos de interacción responsables de la estructura de los espectros observados.

En el presente trabajo se presenta un estudio detallado de los espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en monocristales de NaCl , KCl , RbCl , KBr , RbBr y KI obtenidos a temperatura ambiente (TA) y a temperatura de nitrógeno líquido (TNL). Se presenta una discusión del esquema de acoplamiento de los electrones en el estado excitado de Eu^{2+} en la configuración $(\text{Xe})4f^65d$ para explicar la estructura de bandas de los espectros obtenidos y se calculan las intensidades de oscilador f para cada una de las transiciones observadas en los espectros. Por otro lado, se determinan las constantes de calibración a partir de las cuales es posible conocer la concentración de europio divalente en cada uno de estos cristales con la ventaja de no destruir las muestras. Utilizando estas calibraciones se calculan, como una aplicación, los coeficientes de distribución de Eu^{2+} en los cristales de los cloruros alcalinos NaCl , KCl y RbCl . Además se presentan los espectros de absorción óptica que caracterizan los posibles estados de agregación de europio en NaCl y KCl .

En el Capítulo I se resumen las consideraciones teóricas en que se basa la técnica de absorción óptica aquí usada y los esquemas de acoplamiento que se emplean para explicar los espectros de absorción de europio divalente en algunos tipos de cristales. En el Capítulo II se expone brevemente el arreglo experimental usado y en el Capítulo III se discuten los resultados experimentales obtenidos. Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

I.- CONSIDERACIONES TEORICAS

I.1 El estudio de imperfecciones puntuales por absorción óptica

El estudio de las propiedades ópticas de sólidos es en general un análisis de las muchas formas en que los sistemas cristalinos sólidos responden a la interacción con la radiación electromagnética. El término "óptica" implica que la longitud de onda de la radiación, que se usa para este fin, es pequeña comparada con las dimensiones de la muestra bajo estudio, e incluye radiación desde $\lambda \sim 0.1$ mm hasta $\lambda \sim 100$ nm; es decir, desde la región de microondas hasta el ultravioleta.

Las formas en que la radiación electromagnética interactúa con los sólidos se conocen como: absorción, emisión, dispersión, reflexión y transmisión. Su importancia práctica radica en que estas son herramientas potentes que nos permiten comprender la estructura electrónica y atómica de los sistemas bajo estudio. Por ejemplo, para un sólido cristalino se puede obtener información sobre la estructura de bandas de los estados electrónicos del cristal así como de los estados vibracionales de la red. En el caso de un conjunto de imperfecciones puntuales dentro del sólido también se puede obtener información sobre los estados de energía de estas imperfecciones. En este último caso, la técnica más usada es la de medir la intensidad de la radiación absorbida por las impurezas del cristal. En el caso de impurezas con sus niveles de energía localizados en las bandas prohibidas de un cristal iónico, la absorción por impurezas ocurrirá a ener-

gías menores que 6 eV. (magnitud aproximada de la banda prohibida), es decir a longitudes de onda mayores que 200 nm.

El estudio de la interacción de la radiación electromagnética con las impurezas presentes en un sólido, ha sido realizado por un gran número de autores⁽¹²⁻¹⁹⁾. Los resultados más importantes obtenidos para el caso de absorción y que serán utilizados en este trabajo, pueden resumirse de la siguiente manera:

- 1.- El coeficiente de absorción $\alpha(E)$ para la radiación electromagnética de energía $E = \hbar\omega$ se define como el decremento relativo de la intensidad $I(E)$ por unidad de distancia en la dirección de propagación z , y está dado por⁽¹²⁾:

$$I_z(E) = I_{z,0}(E) e^{-\alpha(E)z} \quad (I.1)$$

- 2.- La densidad de centros absorbentes (N) y la habilidad de estos centros para absorber fotones, es decir su intensidad de oscilador (f), determinan el valor de $\alpha(E)$. En el caso de absorción de fotones de energía E por medio de una transición dipolar eléctrica entre los niveles de energía de la impureza, se cumple que⁽¹⁴⁾:

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

En esta relación n es el índice de refracción del cristal que en general cambia muy poco por la introducción de impurezas en él⁽¹⁸⁾. El uso de n está justificado pues las impurezas tienen sus estados localizados en una banda pro-

hibida del cristal, lo que da lugar a que el cristal sea transparente para la radiación electromagnética absorbida en una transición entre los estados de la impureza.

La constante $9mc/2\pi^2e^2\hbar$ en la relación (I.2) tiene el valor $8.21 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ si α se mide en cm^{-1} y E se mide en eV. Un experimento de absorción óptica generalmente nos da la dependencia de α vs E. Si la forma de la banda es una Lorentziana la integral en (I.2), que es el área bajo la banda, puede calcularse por medio de:

$\frac{\pi}{2} \alpha_{\text{máx}} H$, donde $\alpha_{\text{máx}}$ es el máximo en absorción y H es el ancho de la banda a la mitad del máximo. De aquí se obtiene entonces que la ecuación (I.2) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$Nf = 1.29 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\text{máx}} \cdot H \quad (\text{I.3})$$

La expresión (I.3) es conocida como la relación de Smakula⁽²⁰⁾.

Si la forma de la banda es una Gausiana la integral está dada por $\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)^{1/2} \alpha_{\text{máx}} \cdot H$ por lo que (I.2) puede reescribirse como:

$$Nf = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\text{máx}} \cdot H \quad (\text{I.4})$$

- 3.- La intensidad de oscilador (f) para una transición dipolar eléctrica está definida en función del cuadrado del elemento de matriz del operador momento dipolar eléctrico de la impureza: $\vec{M} = \sum_j e\vec{r}_j$. Si $|\psi\rangle$ es un eigen-estado de la impureza en el cristal, en la suposición de que una

transición entre los estados i y f ocurre más rápidamente que las vibraciones de la red (aproximación adiabática) (17,18), entonces este eigen-estado puede descomponerse en el producto dado por:

$$|\psi\rangle = |\chi\rangle|\varphi\rangle \quad (I.5)$$

donde $|\chi\rangle$ es un estado electrónico de la impureza que depende paraméricamente de la posiciones de los iones de la red supuestos estáticos (la impureza interactúa con los iones estáticos) y $|\varphi\rangle$ es un estado vibracional del cristal. El elemento de matriz puede entonces escribirse como:

$$|\bar{M}_{if}|^2 = |\langle\psi_f|\sum_j e_j^2|\psi_i\rangle|^2 = |\langle\chi_f|\bar{M}|\chi_i\rangle|^2 |\langle\varphi_f|\varphi_i\rangle|^2$$

El primer factor de la derecha define la intensidad del oscilador para las transiciones dipolares eléctricas:

$$f = \frac{2m\omega_{if}}{3\hbar e^2} |\langle\chi_f|\bar{M}|\chi_i\rangle|^2 \quad (I.6)$$

con $\omega_{if} = (E_f - E_i)/\hbar$, siendo E la energía del estado electrónico de la impureza. El segundo factor de la derecha da la forma de la banda observada para la transición y depende de la energía de la radiación incidente $\hbar\omega$ y de la diferencia de energía de los estados entre los que se realiza la transición, de tal modo que (14):

$$|\langle\varphi_f|\varphi_i\rangle|^2 = S(E - \hbar\omega_{if}) \quad (I.7)$$

$$\text{con} \quad \int S(E - \hbar\omega_{if}) dE = 1$$

En esta relación se supone que la función de onda vibracional del cristal no cambia en la transición (Principio de Franck-Condon) por lo que $S(E - \hbar\omega_{ij})$ es una función de distribución para la norma del estado vibracional del cristal.

- 4.- Las paridades de $|j_f\rangle$ y $|j_i\rangle$ ayudan a elegir la regla de selección que se cumple para la transición entre estos estados. Dado que F es impar se debe tener estados de distinta paridad para que ocurra una transición dipolar eléctrica. Si la paridad de los estados inicial y final es la misma existirá una probabilidad pequeña de tener una transición dipolar magnética. En muchos casos las transiciones son dipolares mezcladas (eléctrica y magnética) o acompañada de emisión o absorción fonónica; si esto sucede la separación (I.5) no es válida⁽¹⁸⁾.
- 5.- La función de distribución $S(E - \hbar\omega_{ij})$ es en general una Gaussiana si las impurezas se encuentran en sistemas donde se cumple que^(13,21): a) durante la transición solamente cambia la función de onda para un electrón de la impureza, b) la parte electrónica del elemento de matriz para este electrón es independiente del estado vibracional del cristal y c) el ancho de la banda es pequeño comparado con la energía correspondiente a la máxima absorción. Desviaciones de las suposiciones anteriores dan lugar a bandas aproximadamente gaussianas dentro de un 20 %⁽²¹⁾.

La dependencia de la forma de la banda y de su ancho con la temperatura proviene de la dependencia del estado vibracional del cristal con la temperatura. Usando un modelo

de coordenada configuracional⁽²²⁾ y funciones de onda del oscilador armónico para los estados vibracionales del cristal, se encuentra que el ancho de la banda $H(T)$ varía con la temperatura según la relación^(12,18):

$$H(T) = H(0) \left[\coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right]^{1/2} \quad (I.8)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del modo vibracional del cristal que interactúa con el electrón en la transición.

- 6.- Finalmente, dado que en los experimentos de absorción óptica se usan muestras en forma de láminas planas delgadas de espesor d , los efectos de la reflexión y transmisión de la radiación electromagnética en las superficies de la muestra deben tomarse en cuenta. Si I_0 es la intensidad incidente en dirección normal a la superficie, se tiene para la intensidad reflejada (I_r) y la transmitida (I_t), las relaciones^(23,24):

$$I_r = I_0 \frac{1 - \exp(-2\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (I.9)$$

$$I_t = I_0 \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d) (1 + k_0^2/n^2)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (I.10)$$

En estas expresiones n y k_0 son el índice de refracción y el coeficiente de absorción (intrínseco) del cristal, respectivamente. R es el coeficiente de reflexión definido por:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k_0^2}{(n+1)^2 + k_0^2} \quad (I.11)$$

Si la absorción intrínseca del cristal es pequeña ($k_0 \ll n$) y si las superficies son poco reflectoras $R^2 \exp(-2\alpha d) \ll 1$, se obtiene:

$$I_t = I_0 (1-R)^2 \exp(-\alpha d) ; R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (\text{I.12})$$

Estas condiciones se cumplen con bastante aproximación en cristales iónicos que tienen impurezas cuyos estados de energía están localizados en una banda prohibida del cristal.

I.2 Los espectros de absorción óptica de europio divalente

I.2.1 Antecedentes

Las tierras raras, así como los actínidos, ya sea como impurezas en cristales aislantes o formando compuestos en solución sólida o líquida, presentan espectros de absorción óptica que en general son mucho más complicados que los correspondientes a otros elementos.

Para el caso de iones de tierras raras en cristales, se han obtenido una gran variedad de espectros ópticos consistentes de muchas líneas y sin una regularidad aparente. Muchas de ellas se deben a transiciones dipolares eléctricas del tipo⁽²⁵⁾ $4f^n \rightarrow 4f^n$, que se vuelven permitidas porque el campo cristalino induce una mezcla de configuraciones de diferente paridad en la configuración $4f^n$. Estas transiciones reflejan muy bien los niveles de energía del ion libre debido a que los electrones f están en una capa interna y son poco influenciados por el cristal; de aquí también el ancho muy pequeño observado para estas líneas en el espectro. Otras lí-

neas un poco más anchas e intensas se asocian a transiciones dipolares eléctricas del tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$. Estas aparecen en la región visible o ultravioleta del espectro. Las transiciones de este tipo no están prohibidas por paridad, y por lo tanto son muy intensas y anchas, su ancho se debe a que la interacción del electrón d con las vibraciones de la red es más fuerte que para el caso de electrones f. Los espectros de absorción óptica de iones divalentes de tierras raras son dominados por este tipo de transiciones.

Para europio divalente en particular, se dispone de un gran número de datos experimentales (obtenidos por diversas técnicas) para el estudio de transiciones ópticas entre el estado base $4f^7(^8S)$ y las configuraciones de los estados excitados de este ion. La mayor parte de estos datos son para Eu^{2+} en cristales de estructura del tipo fluorita⁽²⁶⁻³⁴⁾ que tienen simetría cúbica tetraédrica (como CaF_2 , EuF_2 , etc), y en compuestos de europio del tipo de los calcogenuros (EuO , EuT , EuS , etc) los cuales tienen simetría cúbica octaédrica⁽³⁵⁾.

Los espectros de absorción óptica obtenidos para europio divalente en los cristales antes mencionados, están caracterizados por dos bandas muy anchas en la región del ultravioleta. Estas bandas han sido interpretadas como transiciones entre el estado base $4f^7(^8S)$ del ion a las componentes e_g y t_{2g} de la configuración $4f^65d$ del primer estado excitado. Las componentes e_g y t_{2g} son estados doble y triplemente degenerados, respectivamente; en los que se desdobra un orbital d por efecto de un campo cristalino cúbico⁽¹²⁾. La banda de más alta energía de los espectros ópticos corresponde a la compo-

nente t_{eg} en el caso de fluoritas, mientras que en el caso de calcogenuros corresponde a la componente e_g . Una característica de estos espectros es la estructura de escalones que presenta la componente e_g del espectro.

A fin de explicar los espectros de Eu^{2+} en cristales tipo fluorita, así como la estructura observada en la componente de baja energía, se han usado esquemas de acoplamiento que van desde un acoplamiento Russell-Saunders puro, sin ningún desdoblamiento debido al campo cristalino, hasta el que considera un campo cristalino fuerte sobre el electrón 5d y una interacción coulombiana nula entre los electrones 4f y 5d.

El primer tipo de esquema fue propuesto por Shen⁽³⁶⁾ quien supuso que las reglas de Hund se aplican a los estados excitados ópticamente activos de la configuración $4f^6 5d$ y que el estado más bajo de esta clase es el 8P_J con $J = 5/2, 7/2$ y $9/2$; de tal modo que, debido al carácter P del orbital, el campo cristalino cúbico no producirá ningún efecto en la configuración. Esta proposición ha sido muy criticada^(34,37) debido a que es válida solamente cuando el campo cristalino cúbico es pequeño con respecto a la separación de los diferentes términos L de la configuración $4f^6 5d$ que, como se sabe, se deben a la interacción coulombiana de los electrones 4f y 5d. Se conoce^(28,37) sin embargo, que el desdoblamiento $10Dq$ producido por un campo cristalino cúbico sobre estados d es del orden de 10^4 cm^{-1} y que la separación en energía de los diferentes términos L de la configuración $4f^6 5d$ es del orden de $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la suposición de Shen no es correcta.

El esquema de acoplamiento opuesto, es decir un campo

cristalino fuerte sobre el electrón 5d que está muy débilmente acoplado a los electrones $4f^6$ en su estado Russell-Saunders más bajo (7F_J), fue propuesto por Freiser et al. (29) a fin de explicar la estructura observada en la componente e_g de los espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en fluoritas y calcogenuros. Al notar que la banda de baja energía del espectro óptico de EuF_2 presentaba muy claramente 6 líneas resueltas, estos autores proponen que estas líneas corresponden al septete 7F_J de la configuración $4f^6$ con $J = 0$ a 6. Consideran por lo tanto que la interacción entre los electrones 4f y 5d es muy pequeña y que al despreciarla completamente los espectros observados se explican muy bien. Estos autores suponen además que un campo cristalino fuerte rompe la degeneración 5 del electrón d, que está débilmente acoplado a los electrones f, de tal modo que la banda de alta energía (que no presenta estructura) se debe a la transición de $4f^7({}^8S)$ a $4f^6({}^7F_J)5d(t_{2g})$, mientras que la de baja energía (que presenta estructura) corresponde a la transición de $4f^7({}^8S)$ a $4f^6({}^7F_J)5d(e_g)$. Existe sin embargo, la objeción de por qué la interacción entre los electrones 4f y 5d, en particular la interacción de intercambio, es despreciable ya que se conoce que para el ion libre es del orden de $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y por lo tanto comparable a la magnitud del acoplamiento spin-órbita de los electrones $4f^6$.

Un esquema de acoplamiento intermedio fue propuesto por Chase (32), quien al estudiar el nivel metaestable de emisión $4f^65d$ de Eu^{2+} en CaF_2 , SrF_2 y BaF_2 , concluye que un modelo de desdoblamiento por un campo cristalino fuerte para el electrón 5d y un acoplamiento de intercambio entre los electrones 4f y 5d comparable al parámetro de acoplamiento spin-órbita del

septete 7F_J de $4f^6$, deben usarse a fin de explicar sus resultados. Establece de este modo que los niveles internos de la configuración $4f^6$ son apreciablemente alterados por el acoplamiento de los electrones $4f$ y $5d$ y que los resultados obtenidos por Freiser et al. son puramente fortuitos. A las mismas conclusiones han llegado Yanase y Kasuya⁽³⁴⁾ e independientemente Weakliem⁽³⁸⁾ quienes muestran que la interacción coulombiana directa y de intercambio no es tan pequeña como se había supuesto en los modelos anteriores.

I.2.2 La transición $4f^7({}^8S) \rightarrow 4f^65d$ de Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos

En el caso de Europio divalente en los halogenuros alcalinos la información acerca de los espectros de absorción óptica es mucho menos abundante, habiéndose reportado solamente la posición de las líneas resueltas en los espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en NaCl, KCl y KBr^(39,40) y un estudio del efecto Faraday y del dicroísmo circular magnético en KCl^(41,42). Sin embargo, en estos trabajos no se presenta una discusión acerca del esquema de acoplamiento de los electrones en el estado excitado, lo cual es necesario para explicar los espectros observados.

La gran similitud que tienen los espectros de Eu^{2+} en todos los cristales estudiados en este trabajo con los espectros del mismo ion en cristales del tipo fluorita y calcogenuros, permite afirmar que para Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos el proceso de absorción ocurre también entre el estado normal 8S de la configuración $4f^7$ y los estados excitados de la

configuración $4f^6(^7F)5d$. El esquema de acoplamiento intermedio usado (34,38) para explicar los espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en cristales del tipo fluorita, puede también usarse en el caso de que Eu^{2+} se encuentre sustituyendo al ion alcalino en cristales de los halogenuros alcalinos, teniendo en cuenta el diferente entorno cristalino en que se encuentra el ion impureza en este tipo de cristales.

El esquema de acoplamiento para los electrones en la configuración $4f^65d$ puede resumirse de las referencias 34 y 38 de la siguiente manera: Las interacciones más importantes en esta configuración se expresan en la siguiente suma:

$$H = H_{el}(f) + H_{el}(f,d) + H_{s-o}(f) + H_{s-o}(d) + H_{cr}(d) + H_{cr}(f) \quad (I.13)$$

En esta relación, $H_{el}(f)$ es la interacción coulombiana directa y de intercambio entre los electrones $4f$, $H_{el}(f,d)$ es la interacción coulombiana directa y de intercambio entre el electrón $5d$ y los electrones $4f$, $H_{s-o}(d)$ y $H_{s-o}(f)$ son respectivamente las interacciones spin-órbita del electrón $5d$ y de los electrones $4f$ y, $H_{cr}(d)$ y $H_{cr}(f)$ representan las interacciones con el campo cristalino de los electrones $5d$ y $4f$, respectivamente.

La interacción de mayor magnitud es $H_{el}(f)$, la que para la mayoría de los iones de tierras raras es del orden de 10^5 cm^{-1} . Si se considera solamente la interacción de los electrones en el término 7F , que es el de más baja energía de la configuración $4f^6$, con el electrón $5d$ fuertemente influenciado por el campo cristalino, el valor de $H_{el}(f)$ para el término 7F es del orden de $3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ arriba del término $^8S(4f^7)$ (43).

La interacción coulombiana directa y de intercambio entre los electrones en el término ${}^7F(4f^6)$ con el electrón $5d$ se expresa en función de los parámetros F_k y G_k , que son las integrales de Slater⁽¹⁵⁾ para la interacción coulombiana directa (F_k) y de intercambio (G_k), por medio de la relación:

$$H_{el}(f,d) = f_2 F_2 + f_4 F_4 + g_1 G_1 + g_3 G_3 + g_5 G_5 \quad (I.14)$$

Las constantes f_k y g_k han sido tabuladas⁽³⁴⁾ para el caso en que se usen números cuánticos de spin total $S = 5/2$ y $7/2$ y de momento angular orbital total $L = 1, 2, 3, 4$ y 5 . Los valores encontrados para los parámetros F_k y G_k del ion libre, los cuales han sido hallados por interpolación en la serie de los lantánidos^(34,38), son: $F_2 \sim 190 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 \sim 14 \text{ cm}^{-1}$, $G_1 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$, $G_3 \sim 25 \text{ cm}^{-1}$ y $G_5 \sim 4 \text{ cm}^{-1}$. La interacción resultante $H_{el}(f,d)$ de la relación (I.14) para los octetes ($S = 7/2$) de la configuración $4f^6 5d$, varía desde $-8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para 8H a $-5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para 8G , mientras que para los sextetes ($S = 5/2$) varía desde $-4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para 6P a $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para 6G . Esto indica que la interacción coulombiana entre los electrones $4f$ y $5d$ separa los términos de la configuración en dos grupos caracterizados por su número cuántico de spin total S .

Los valores de los parámetros de la interacción spin-órbita λ_d y Λ_F de las relaciones $H_{s-o}(d) = \lambda_d \vec{l}_d \cdot \vec{s}_d$ y $H_{s-o}(f) = \Lambda_F \vec{l}_F \cdot \vec{s}_F$, se proponen iguales a los correspondientes del ion libre. Se calcula que $\lambda_d \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ en el caso de Eu^{2+} , mientras que a partir de datos espectroscópicos de Eu^{3+} se calcula que⁽³⁴⁾ $\Lambda_F \sim 236 \text{ cm}^{-1}$.

La interacción de los electrones en la configuración de estado excitado $4f^6 5d$ con el campo cristalino, es del orden de 10^4 cm^{-1} para $H_{\text{cr}}(d)$ y de 10^2 cm^{-1} para $H_{\text{cr}}(f)$ (37). A fin de conocer la influencia de estas interacciones en el esquema de acoplamiento del estado excitado de Eu^{2+} en cristales de los halogenuros alcalinos, es necesario considerar el tipo de simetría cristalina asociada al sitio de la impureza. Como se conoce, la presencia de Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos da como resultado la formación de un defecto cuya estructura es el ion impureza que sustituye al ion alcalino y una vacancia catiónica necesaria para mantener la neutralidad eléctrica del cristal. Este defecto ha sido estudiado en la mayor parte de los halogenuros alcalinos por medio de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) (44-46), a partir de lo cual se ha establecido que el ion Eu^{2+} se encuentra en sitios de simetría ortorrómbica y que la vacancia catiónica asociada a la impureza está como primer vecino en la dirección $\langle 110 \rangle$ de la red cristalina, formando de tal manera un complejo dipolar I-V. Se concluye, por lo tanto, que la simetría de grupo puntual asociada al defecto es C_{2v} , ya que el eje del dipolo es de orden 2 y su orientación hace que se pierda el centro de inversión.

Se considera que el campo cristalino $H_{\text{cr}}(d)$ es en primera aproximación uno de simetría cúbica octaédrica, de tal modo que el orbital $5d$ se separa en sus dos componentes e_g y t_{2g} , siendo e_g de mayor energía que t_{2g} en la magnitud $10Dq$ (12). La desviación de la simetría cúbica producida por la presencia de la vacancia y asociada al grupo puntual C_{2v} puede suponerse como una pequeña perturbación de la simetría cúbica octaédrica,

de tal manera que, los estados e_g se separarían en las componentes A_1 y A_2 , y los estados t_{2g} se separarían en las componentes A_1 , B_1 y B_2 de las representaciones irreducibles del grupo puntual C_{2v} ⁽⁴⁷⁾. La magnitud de esta desviación es pequeña, como se vera más adelante, y su efecto debe ser comparable a la interacción de los electrones 4f con el campo cristalino $H_{cr}(f)$. Si este es el caso, estas dos últimas interacciones pueden no tomarse en cuenta y el esquema de acoplamiento que describe los estados de la configuración $4f^6(7F)5d$ está dado como sigue⁽³⁴⁾:

1. El campo cristalino actuando en el electrón 5d divide los estados de este orbital en dos grupos e_g y t_{2g} . La separación entre ellos es $10Dq$, siendo e_g de mayor energía si la simetría del campo es cúbica octaédrica.
2. La interacción coulombiana directa y de intercambio entre los electrones 4f y 5d puede dividirse en dos partes: la parte isotrópica de la interacción de intercambio da lugar a un desdoblamiento (de intercambio) en estados de spin total $S = 5/2$ y $7/2$ para cada una de las componentes e_g y t_{2g} . La parte anisotrópica de las interacciones de Coulomb directa y de intercambio junto con la interacción spin-órbita de los electrones 4f, contribuyen principalmente al desdoblamiento de cada uno de los estados de spin total S de las componentes e_g y t_{2g} , lo que da lugar a la estructura observada en cada una de las bandas del espectro.
3. Las transiciones son permitidas por spin a los estados con $S = 7/2$ (e_g y t_{2g}) y la intensidad de estas transiciones es dos órdenes de magnitud mayor que las transiciones a los

estados con $S = 5/2$ (e_g y t_{2g}). Para los estados con $S = 7/2$ un número cuántico aproximadamente bueno es el momento angular compuesto $\vec{J}_A = \vec{S} + \vec{L}_F$, lo que da 7 componentes con $J_A = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ y $13/2$. Para los estados con $S = 7/2$ de la componente e_g no hay influencia de la interacción spin-órbita del electrón 5d, por lo que para valores altos de J_A la diferencia de energía entre valores vecinos es lo suficientemente grande para dar una estructura sistemática de 6 o 7 picos de absorción, mientras que para los estados con $S = 7/2$ de la componente t_{2g} la influencia de la interacción de spin-órbita del electrón 5d, hace que la parte anisotrópica de las interacciones de Coulomb directa y de intercambio puedan fácilmente mezclar al menos estados con valores vecinos de J_A y el espectro debe presentar sistemáticamente 3 o 4 picos bien resueltos. Sin embargo, como se verá al analizar los resultados experimentales, el ancho de cada banda en la componente de alta energía es la causa para que en algunos casos no se observe una resolución de esta componente en los espectros a TA.

4. El desdoblamiento total producido en los estados $S = 7/2$ de cada una de las componentes e_g y t_{2g} está dado principalmente por la interacción spin-órbita de los electrones 4f que es del orden de:

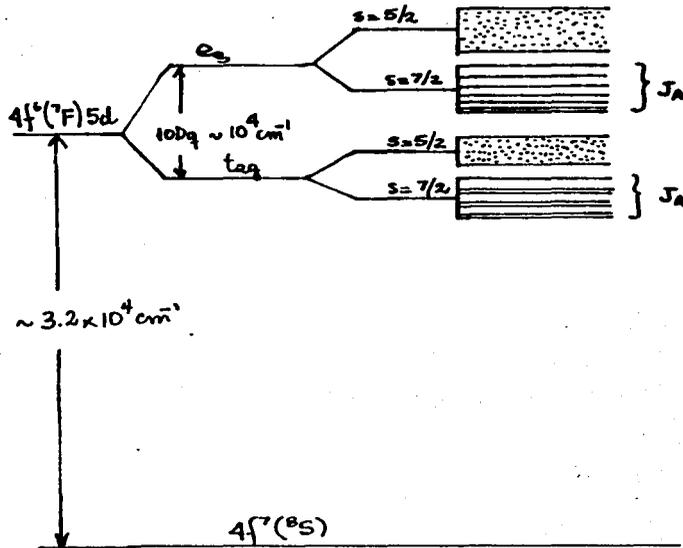
$$H_{S-O}(f)_{\text{Total}} = \frac{\Lambda_f}{2} [6(6+1)] \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$$

de aquí, que el ancho de las dos bandas del espectro debe ser de este orden.

5. Adicionalmente, es necesario hacer notar que la interacción de los electrones en el estado base $4f^7(^8S)$ con el campo

cristalino ortorrómbico, que rompe la degeneración de spin de este estado, produce⁽⁴⁸⁾ un desdoblamiento máximo de 0.62 cm^{-1} , por lo que para el presente caso se considera que el estado base 8S es un nivel único (degenerado).

El diagrama siguiente muestra una situación esquemática de lo que sucede con los estados de la configuración $4f^6(^7F)5d$ en la situación discutida anteriormente.



II.- EL ARREGLO EXPERIMENTAL

II.1 Muestras usadas

Los monocristales de los halogenuros alcalinos dopados con Eu^{2+} que se usaron en este trabajo, fueron crecidos por W. K. Cory en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la U.N.A.M. El compuesto de europio que se usó para mezclarlo con el polvo respectivo del halogenuro alcalino fue EuCl_2 y se agregó en diferentes concentraciones iniciales en el fundente, después de haberlo reducido previamente a partir de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ siguiendo los procedimientos establecidos⁽⁴⁹⁾. El crecimiento de los monocristales a partir del fundente, fue realizado siguiendo el método de Czochralski⁽⁵⁰⁾ en una atmósfera controlada (argón seco) a fin de minimizar la contaminación por moléculas de agua, oxígeno y OH que están presentes en el aire y que podrían afectar la solubilidad y la precipitación de las impurezas.

De los cristales obtenidos por el procedimiento anterior se cortaron muestras de espesores menores que 2 mm y con caras que eran planos de clivaje perpendiculares al eje de cristalización. Algunas de estas muestras fueron analizadas químicamente por espectrofotometría de absorción atómica con el fin de determinar la contaminación provocada por impurezas diferentes a las de europio. Se encontró que la concentración de estas impurezas es aproximadamente dos órdenes de magnitud más baja que las concentraciones iniciales de europio usadas en el fundente.

Las medidas de la concentración de europio en los cristales que se usaron para calcular las constantes de calibra-

ción encontradas en este trabajo, fueron realizadas también por absorción atómica. El espectrofotómetro usado para tales medidas fue un Perkin Elmer modelo 403 perteneciente al Instituto de Física. A fin de aumentar la sensibilidad en las mediciones, se usó una llama de óxido nitroso-acetileno y la línea de emisión de europio atómico a 459 Å. Los métodos de disolución para la preparación de las muestras, así como los de calibración del espectrofotómetro, fueron los mismos que aquellos previamente reportados en la literatura⁽⁵¹⁾.

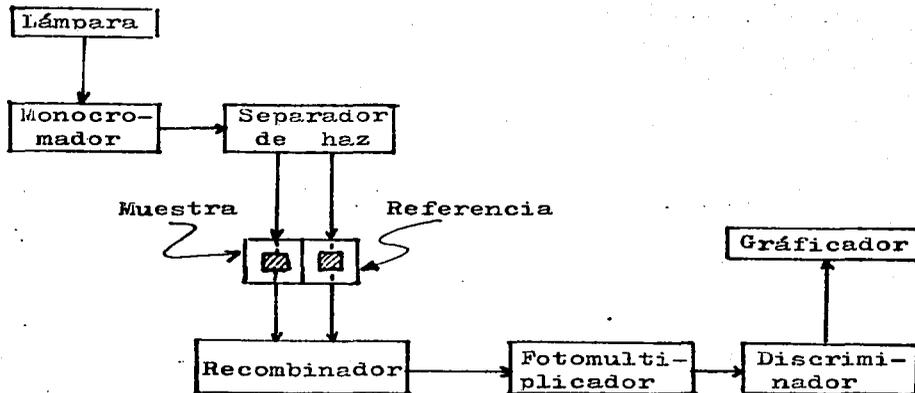
II.2 La técnica de absorción óptica

II.2.1 Espectrofotómetros usados

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos en dos tipos de espectrofotómetros de absorción óptica. El primero de ellos fue un Perkin Elmer - Coleman EPS-3T de doble haz, propiedad del Instituto de Física. Este espectrofotómetro emplea una lámpara de deuterio en el intervalo comprendido entre 200 nm y 360 nm, y una lámpara de tungsteno en el intervalo comprendido entre 360 nm y 700 nm. Este se usó principalmente para la obtención de espectros a TA. El segundo espectrofotómetro usado fue un Cary 14 de doble haz, con características similares al anterior y perteneciente a la Universidad del Estado de Oklahoma. La ventaja de este sistema para el presente trabajo es que permite obtener espectros a baja temperatura por la adición de un pequeño sistema criogénico para nitrógeno líquido en el compartamiento de muestras del espectrofotómetro.

El diagrama básico de un espectrofotómetro de doble haz se

muestra a continuación:



En este diagrama, la luz emitida por la lámpara pasa a través de un monocromador que generalmente está compuesto de un prisma dispersor y una rendija que selecciona la luz monocromática deseada. El haz monocromático pasa a un sistema de espejos separadores que opera enviando cada haz resultante de la separación, a través de la muestra uno y el otro a través de una muestra patrón o de "referencia". Los dos haces transmitidos se recombina antes de llegar al fotomultiplicador; la señal de este sistema, después de ser amplificada, pasa a un discriminador que es el encargado de separar y comparar las intensidades de luz amplificadas que pasan a través de la muestra y de la referencia.

II.2.2 Los espectros

Los espectrofotómetros de doble haz que se usaron, permiten medir para cada longitud de onda λ del haz monocromático, la magnitud adimensional conocida como Densidad Óptica (OD), definida por la relación:

$$OD = \log_{10} \frac{I_{tr}}{I_{tm}} \quad (II.1)$$

en donde, I_{tr} es la intensidad transmitida de uno de los haces que pasa por la "referencia" e I_{tm} es la intensidad transmitida del otro haz que pasa a través de la muestra absorbente.

Si la referencia es un cristal que no absorbe en la región en que absorben las impurezas de la muestra, y si la intensidad incidente de cada uno de los haces es la misma e igual a I_0 , la magnitud OD nos proporciona directamente una medida del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ por medio de la relación:

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

es decir:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 \cdot OD}{d} \quad (II.3)$$

Para obtener la relación (II.3) se ha usado la ecuación (I.12) que da la intensidad transmitida a través de una lámina plana de espesor delgado d si el coeficiente de reflexión R en las superficies es pequeño.

Los espectros de absorción óptica son, entonces, gráficas de OD vs λ y de ellos es posible encontrar para cada valor de λ (o de energía) el valor del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ usando la relación (II.3).

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

III.1.1 Los espectros obtenidos

El ion divalente de europio en los cristales de los halogenuros alcalinos estudiados, produce dos bandas de absorción óptica muy anchas en el ultravioleta, tal como las obtenidas en los cristales de tipo fluorita y calcogenuros.

Los espectros de absorción óptica obtenidos a TA (295K) se muestran en la figura 1 para los tres cloruros y en la figura 2 para KBr, RbBr y KI. En todos estos casos, en la banda de la región de baja energía que se extiende aproximadamente desde 310 nm a 410 nm se distinguen claramente 3 o 4 escalones característicos de este tipo de espectros. La banda de alta energía, que abarca aproximadamente desde 220 nm a 280 nm, no presenta ninguna estructura en el caso de los cloruros, mientras que en los otros tres cristales se puede observar una estructura, la que resalta más en el caso de KI. A TNL (77K), los espectros obtenidos muestran que, la banda de alta energía presenta una estructura claramente resuelta en casi todos los cristales, como puede observarse de la figura 3 para el cristal de KCl y de la figura 4 para el cristal de KI. La excepción es el cristal de NaCl, para el que a esta temperatura todavía no se puede observar ninguna estructura en la banda de alta energía. La banda de baja energía se resuelve aún más a TNL para todos los cristales, como puede observarse en el caso de KCl de la figura 3 y para el cristal de KBr de la figura 5.

Es necesario indicar que, para asegurarnos de que el ion Eu^{2+} se encontrara disuelto en la red cristalina como un

defecto puntual de estructura dipolar, todas las muestras fueron previamente calentadas por 24 horas a 800K y rápidamente templadas a temperatura ambiente sobre un bloque de cobre.

III.1.2 El esquema de acoplamiento del estado excitado

Al obtener, en los espectros de absorción dos bandas muy anchas como las que han sido descritas en la sección anterior, se concluye que no existe ninguna evidencia de un desdoblamiento adicional de los orbitales e_g y t_{2g} que debería causar el campo cristalino de simetría ortorrómbica actuando sobre el ion Eu^{2+} en los cristales de los halogenuros alcalinos tal como se discutió en la sección I.2.2. De esta manera, el efecto del campo cristalino ortorrómbico es en primera aproximación el de un campo cúbico octaédrico que desdobra la configuración $4f^6(^7F) 5d$ en sus componentes e_g y t_{2g} . Esta conclusión coincide con la reportada por Newman⁽⁵²⁾ e independientemente por Ruiz-Mejía et al.⁽⁵³⁾, quienes han establecido por medio de un análisis de los datos obtenidos por RPE para los parámetros del campo cristalino, que el ion Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos ocupa un sitio cúbico ligeramente distorsionado por la presencia de la vacancia.

Debido a la simetría cúbica octaédrica (en primer orden) en que se encuentra el ion Eu^{2+} en los cristales de los halogenuros alcalinos, cada una de las bandas que se obtienen en un espectro de absorción, se asignan de la siguiente manera: La banda de baja energía se debe a la transición $4f^7(^8S) \rightarrow 4f^6(^7F)5d(t_{2g})$, mientras que la de alta energía se debe a la transición $4f^7(^8S) \rightarrow 4f^6(^7F)5d(e_g)$.

La estructura de siete pequeñas bandas observada en algunas de las componentes (e_g y t_{2g}) a TNL, indica que las transiciones ocurren entre el octete $S = 7/2$ y el correspondiente a cada una de las componentes e_g y t_{2g} del estado excitado, que son producidos por la acción de la parte isotrópica de la interacción de intercambio de los electrones 4f y 5d. (Ver el esquema de la sección I.2.2).

La estructura de cada una de las bandas en el espectro se debe preferentemente a la interacción spin-órbita de los electrones 4f (como lo indica el ancho de la banda) y, a la parte anisotrópica de las interacciones de Coulomb directa y de intercambio entre los electrones 4f y 5d. Esta parte anisotrópica, como se dijo en la sección I.2.2, es la causa de que en la componente e_g (alta energía) las bandas pequeñas de la estructura, que están en los valores más altos de energía y que corresponden también a los valores más altos de momento angular compuesto J_A , se resuelvan bien. Esto se observó a TNL (figuras 3 y 4) para todos los cristales y un poco en KI a TA (figura 2), pero no se observó en los demás espectros. Se observó a TNL que, el ancho de cada banda de la estructura en la componente de alta energía es mayor que los correspondientes anchos de las bandas de la estructura en la componente de baja energía, por lo que a TA este comportamiento es la causa para la no resolución de la componente e_g de los espectros ópticos a TA. La componente t_{2g} de los espectros a TA de las figuras 1 y 2, muestran bien el hecho de que no hay resolución para valores vecinos de J_A en esta banda. La estructura de 3 o 4 escalones de esta componente, sugiere que algunos de los escalones pueden estar compuestos por dos bandas de pequeño ancho, hecho

que puede notarse mejor en las componentes de baja energía de los espectros a TNL de las figuras 3 y 5. En estas figuras se observa una posible resolución de cada uno de los escalones, de tal modo que la estructura de esta componente es de 6 o 7 bandas de ancho pequeño.

Existen muy pocos indicios de transiciones entre el octete $S = 7/2$ del estado base y los estados $S = 5/2$ de cada una de las componentes e_g y t_{2g} del estado excitado, lo que indica que estas transiciones son de baja intensidad.

III.1.3 Cálculos efectuados a partir de los espectros de absorción óptica

Tomando en cuenta lo descrito en la sección anterior, se hizo una descomposición en bandas gaussianas de las componentes de alta y baja energía de los espectros en que se observó estructura. En la Tabla I, se presentan las posiciones de los picos para cada banda de la descomposición de los espectros a TA y en la Tabla II las posiciones conseguidas para los espectros a TNL. En esta última, se ha incluido para hacer una comparación, las posiciones de los picos previamente reportadas por otros autores (referencias 39 y 40) de los espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en cristales de NaCl, KCl y KBr a temperaturas similares.

Para realizar la descomposición se elaboró un programa de cómputo que suma bandas gaussianas. La descomposición inicial efectuada en los espectros, proporciona tres parámetros (posición, intensidad y ancho de banda) de cada una de las gaussianas. Estos parámetros se variaron hasta que se obtuvo un buen acuerdo con el espectro de absorción óptica obtenido ex-

perimentalmente. Las figuras 6 y 7 muestran el acuerdo conseguido para las bandas del espectro de $KCl:Eu^{2+}$ a TNL.

El conocimiento de la intensidad máxima y el ancho de cada banda obtenidos a partir de la descomposición, permitió entonces calcular el centro de gravedad de cada componente del espectro, efectuando un promedio pesado de las posiciones de cada banda en la intensidad integrada (Área) de cada una de ellas. Los resultados obtenidos se muestran también en las Tablas I y II para las dos temperaturas de trabajo. Es importante hacer notar que, debido a que los espectros obtenidos son gráficas de OD vs λ , las medidas efectuadas para la longitud de onda a la cual ocurre máxima absorción se hicieron con un error experimental máximo de 1 nm, por lo que las posiciones presentadas en las Tablas I y II tienen una desviación máxima de ± 0.2 %, mientras que los valores encontrados para la posición del centro de gravedad de cada banda tienen una desviación máxima de ± 0.4 %.

La separación entre los centros de gravedad de cada componente, es una medida del desdoblamiento $10Dq$ causado por el campo cristalino cúbico en el orbital $5d$. En la Tabla III se presentan los valores hallados para la diferencia $10Dq$ y en la figura 8 se muestra el comportamiento de estos valores respecto al parámetro de la red cristalina respectiva. El decremento del valor $10Dq$ cuando el parámetro de la red cristalina aumenta, está en acuerdo con el orden de magnitud esperado del campo cristalino que se ejerce sobre el ion impureza. No se le asigna ningún significado a la línea punteada que se ha trazado, pues solamente sirve para indicar el comportamiento regular entre los valores encontrados.

En las Tablas IV y V se presentan los valores obtenidos para el ancho de la banda y para la intensidad de oscilador (f) de cada una de las bandas en que se descompusieron los dos componentes del espectro, a TA y a TNL respectivamente. Los valores de f fueron calculados usando la ecuación de Smakula (ecuación I.4) para bandas gaussianas. El número de impurezas por cm^3 (N) fue calculado usando las constantes de calibración entre la concentración de impurezas y el coeficiente de absorción máximo de la banda de alta energía que se presentan en la siguiente sección. Los valores obtenidos para f tienen una desviación máxima de $\pm 10\%$. Una comparación entre los valores calculados para f en las bandas de alta energía, que no presentan estructura, y la suma de los valores para cada banda de la descomposición en el caso de las que presentan estructura, muestran la consistencia de los valores obtenidos para ambas temperaturas. Además, estos valores son similares a los reportados previamente por Low⁽²⁶⁾ para $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$ y por Butement⁽⁵⁴⁾ en soluciones líquidas de $\text{EuCl}_2:\text{BaCl}_2$ y $\text{EuCl}_2:\text{SrCl}_2$.

Finalmente, las descomposiciones realizadas para cada componente, se usaron con el fin de analizar cualitativamente la influencia de los parámetros de la interacción coulombiana entre los electrones 4f y 5d, usando el modelo de acoplamiento de la configuración de estado excitado propuesto por Yanase y Kasuya⁽³⁴⁾ y resumido en la sección I.2.2. Para hacerlo, se sumaron las bandas gaussianas de la descomposición usando los valores obtenidos para la posición y la intensidad, pero fijando el ancho de cada una de ellas en 300 cm^{-1} , como lo hicieron los autores antes mencionados. Los resultados obtenidos son similares a los encontrados por Yanase y Kasuya, en el sentido de que la parte anisotrópica de la interacción de in-

tercambio de los electrones 4f y 5d influye poco en la estructura de cada banda. Esta parte anisotrópica depende de combinaciones lineales de los parámetros de interacción coulombiana (F_k y G_k) y disminuye si los valores de F_k y G_k disminuyen. Los valores que mejor explican los espectros de absorción óptica obtenidos para los cristales que se han estudiado son aproximadamente la mitad de los valores calculados para el ion libre (sección I.2.2). En particular, $F_2 \sim 75 \text{ cm}^{-1}$ y $G_1 \sim 115 \text{ cm}^{-1}$. Un resultado similar fue obtenido por Weakliem⁽³⁸⁾ quien además establece que este efecto no es solamente debido a que se desprecian algunas interacciones interconfiguracionales como, por ejemplo, la influencia del término 5D de $4f^6$, sino que una posible causa es un efecto de apantallamiento de la distribución de carga en el orbital 5d por la distribución de carga del alrededor cristalino. Argumentos similares han sido usados por Marshall y Stuart⁽⁵⁵⁾ para explicar la reducción del parámetro de spin-órbita en los metales de transición, así como para obtener un buen acuerdo entre los cálculos teóricos y las mediciones experimentales de la interacción hiperfina transferida entre el spin electrónico de Mn^{2+} y los núcleos vecinos de ^{19}F en cristales de tipo fluorita.

III.2 Calibración de la concentración de impurezas vs. el coeficiente de absorción máximo de la banda de alta energía

En muchos estudios de interés práctico como, por ejemplo, cuando se trata de averiguar la influencia de la concentración de impurezas en la coloración de un cristal, o cuando se trata de estudiar la influencia de la cantidad de impurezas en la dureza de un cristal, es necesario tener una medida de la con-

centración de impurezas presentes en las muestras usadas. Tomando en cuenta que, a temperatura ambiente, en la mayor parte de los cristales estudiados la banda de alta energía no presenta estructura, se eligió esta banda para calibrar la concentración (N) de impurezas de Eu^{2+} (en ppm) en el cristal contra el coeficiente de absorción α_{max} (cm^{-1}) de la banda de alta energía. Se obtuvo inicialmente, de los cristales elegidos para este fin, su espectro de absorción óptica para calcular el α_{max} y posteriormente se calculó la concentración de impurezas de Eu^{2+} por absorción atómica. Las figuras 9, 10 y 11 corresponden a los cristales de NaCl, KCl y RbCl, respectivamente. Gráficas similares se obtuvieron para los cristales de KBr, RbBr y KI. En este último, debido a que la banda usada presenta estructura, se trazó una envolvente gaussiana que reproduce aproximadamente el área bajo la banda y el coeficiente de absorción máximo es el correspondiente a la envolvente gaussiana.

Las constantes de calibración, que son las pendientes de las respectivas rectas obtenidas por un ajuste de mínimos cuadrados de los datos de cada cristal, se presentan en la Tabla VI, en ella también se han incluido las posiciones de las bandas y el índice de refracción para esa posición. Con estas calibraciones, fue posible ajustar los datos experimentales con una desviación de $\pm 8\%$ para concentraciones hasta de 600 ppm de Eu^{2+} . Su uso permite conocer la concentración de europio divalente en los monocristales de los halogenuros alcalinos sin destruirlos y son válidas si el espectro de absorción es obtenido a temperatura ambiente.

Para europio en KCl, se han efectuado últimamente cali-

braciones similares en las que se han usado técnicas diferentes para medir la concentración de impurezas de europio. Sill, Martin y Al Shaieb⁽⁵⁶⁾ usaron también absorción atómica para medir la concentración de impurezas de europio en sus cristales. Sin embargo, estos autores establecen que la concentración de europio divalente en KCl puede calcularse, si se conoce el coeficiente de absorción máxima de la banda de alta energía, por medio de la relación $N(\text{ppm}) = 35.2 \alpha_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$. La diferencia que existe respecto a la calibración que se encontró en este trabajo: $N(\text{ppm}) = 13.5 \alpha_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ para el caso de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, puede explicarse de la siguiente manera: Los cristales usados por los autores antes mencionados para hacer sus calibraciones fueron crecidos mezclando inicialmente EuCl_3 (en el que europio está en estado trivalente) con el polvo de KCl. Los cristales obtenidos fueron analizados por RPE y se observó que el ion europio se disuelve en estado divalente en la red de KCl. Aunque hay evidencia de que la reacción $\text{EuCl}_3 \rightarrow \text{EuCl}_2 + 1/2 \text{Cl}_2$ ocurre a temperaturas altas⁽⁵⁷⁾, ésta no ha sido aún bien estudiada en detalle y su eficiencia no es conocida. De este modo, es posible que no todo el Eu^{3+} fue reducido a Eu^{2+} durante el crecimiento y la calibración efectuada por dichos autores es entre la concentración total de europio (divalente + trivalente) y el coeficiente de absorción máximo de la banda de alta energía, la cual se debe solamente a Eu^{2+} . Por otro lado, los cristales usados en este trabajo fueron crecidos reduciendo previamente EuCl_3 a EuCl_2 , por lo que se puede afirmar, que el ion de europio se disuelve en estado divalente en el cristal.

Usando medidas de conductividad iónica para determinar

la concentración de Eu^{2+} en sus cristales, Wolfenstine et al. han reportado⁽⁵⁸⁾ la relación $N(\text{ppm}) = 4.3 \alpha_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$, donde α_{max} es también el coeficiente de absorción máximo de la banda de alta energía ($\approx 43 \text{ nm}$). La técnica usada para medir la concentración de Eu^{2+} , les permite a pesar de los varios parámetros que se deben correlacionar y medir al usarla⁽⁵⁹⁾, hacer una medida de la cantidad de Eu^{2+} que está asociado a una vacancia catiónica como primer vecino formando un par impureza-vacancia, ya que este complejo es el que contribuye a la conductividad en los estados II y III⁽⁶⁰⁾. Al hacer esto, no toman en cuenta a las impurezas divalentes que se encuentran en un estado de agregación posible en KCl como, por ejemplo, la fase metaestable de Suzuki⁽⁶¹⁾ en que la vacancia está como segundo vecino, o impurezas en forma dipolar que se encuentran formando complejos que son los primeros productos de la agregación (como dímeros, trímeros, etc.), los cuales contribuyen a los estados IV y V de la conductividad. Por otro lado, se ha encontrado recientemente⁽⁶²⁾ que el ion europio divalente en los estados de agregación antes nombrados contribuyen también a la absorción en las bandas de alta y baja energía, como se discute en la última sección de este trabajo. Se concluye por lo tanto, que la calibración realizada por Wolfenstine et al. es entre la concentración de Eu^{2+} y el coeficiente de absorción de Eu^{2+} en todos sus posibles estados de agregación. Esto explica el porqué el valor de la constante de calibración obtenida por estos autores es menor que aquél encontrado en este trabajo para el mismo sistema.

III.3 Coeficientes de distribución

Como una aplicación de las calibraciones que se efectuaron para medir la concentración de impurezas en un cristal, mediante un método no destructivo, se determinaron también en el presente trabajo, los coeficientes de distribución k de Eu^{2+} en monocristales de NaCl , KCl y RbCl .

Si se considera que la razón de crecimiento permanece constante durante el proceso de cristalización y se supone que la distribución de impurezas en el fundente fue uniforme, entonces la distribución de impurezas en el cristal obedece la ecuación de Pfann (Apéndice A).

Las muestras usadas para esta determinación fueron clavadas perpendicularmente al eje de cristalización con aproximadamente 2 mm de espesor. De los espectros de absorción óptica de cada cristal el coeficiente de absorción máximo de la banda de alta energía y, a partir de las constantes de calibración de la Tabla VI, se calculó la concentración de Eu^{2+} en los cristales. Esta concentración de impurezas se tomó como representativa de la concentración $C_s(x)$ en la altura promedio x medida a partir de la semilla de crecimiento del cristal. La fracción solidificada $g(x)$, se calculó como la razón entre la masa de la porción entre 0 y x del cristal a la masa inicial del fundente. En la figura 12, se ha graficado la razón entre la concentración de impurezas a la altura promedio x del cristal y la concentración inicial en el fundente contra la fracción solidificada para los tres cloruros alcalinos. Los puntos en estas gráficas son los valores experimentales y las líneas sólidas se han obtenido usando la ecuación de Pfann (ecuación

A.3), después de ajustar esta ecuación a los puntos experimentales por un programa de cómputo que proporcionaba el mejor valor de k . Los resultados se muestran en la Tabla VII, en donde también se dan, a fin de compararlos, los valores previamente reportados por Muñoz et al. (63) quienes usaron absorción atómica para medir la concentración de impurezas de Eu^{+2} en sus muestras. Las discrepancias respecto a los valores obtenidos en este trabajo y aquéllos reportados por estos autores se pueden explicar debido a la diferente concentración inicial en el fundente y a la diferente velocidad de crecimiento usados en ambos trabajos. La concentración inicial en el fundente empleada por Muñoz et al. es un orden de magnitud mayor que el que se ha usado en este trabajo para NaCl y RbCl , por lo que el menor valor encontrado por aquéllos autores sigue lo que muestran otros resultados experimentales para impurezas divalentes: a menor concentración inicial en el fundente mayor el coeficiente de distribución (64). También la rapidez de crecimiento del cristal fue diferente y esto puede cambiar el coeficiente de distribución, aún para el mismo valor de C_0 .

III.4 Espectros de absorción óptica de precipitados de europio en NaCl y KCl

En cristales de NaCl y KCl dopados con Eu^{2+} y crecidos entre dos y seis años antes, se han observado diferentes espectros de absorción que corresponden a los estados de agregación del ion europio en estos cristales.

En la figura 13 se presentan dos de los espectros obtenidos a TA para europio en NaCl . El espectro I corresponde a un cristal recientemente crecido y es muy similar al de la figura

l para el caso en que europio se encuentre disuelto en la red en forma dipolar. Las características de este tipo de espectro han sido discutidas en las secciones anteriores. El espectro I Ib corresponde a un cristal crecido hace aproximadamente 6 años y fue mantenido a temperatura ambiente durante todo este tiempo sin ningún tratamiento térmico. Las diferencias más importantes de este espectro respecto al espectro I son: a) la diferente posición y estructura de la banda de alta energía; en el espectro I Ib el centro de gravedad de esta banda se encuentra a 260 nm y presenta una estructura que no puede ser observada en la misma banda del espectro I que está a 240 nm y, b) la distinta densidad óptica máxima de las bandas de alta y baja energía en cada uno de los espectros; en el espectro I Ib la banda de alta energía tiene una densidad óptica máxima de aproximadamente dos veces la densidad óptica máxima de la banda de baja energía, mientras que en el espectro I la densidad óptica máxima de las dos bandas es aproximadamente la misma. Cuando un cristal que presentaba el espectro I Ib fue calentado por 24 horas a 800K y rápidamente templado sobre un bloque de cobre a temperatura ambiente, el espectro de absorción obtenido para este cristal fue del tipo I. Una medida de la intensidad integrada total de los espectros de absorción óptica I y I Ib del mismo cristal indicó que, dentro del error experimental, la misma cantidad de iones de Eu^{2+} está involucrada en la transformación inducida por el tratamiento térmico. De este resultado se concluye que las diferencias que se observan entre los espectros I y I Ib son debidas a que el ion cambia principalmente sus alrededores cristalinos. Se ha establecido⁽⁶⁵⁾ por medio de rayos X, que el espectro I Ib está

asociado a precipitados de la fase estable EuCl_2 , habiéndose estudiado la cinética de disolución de este complejo usando las técnicas de RPE y de absorción óptica. Se ha calculado además, las energías de disolución de las impurezas en la fase precipitada y la de solución de europio dipolar, habiéndose establecido que el proceso inicial de precipitación es de segundo orden.

Una descomposición en pequeñas bandas gaussianas similar a la que se realizó para los espectros de absorción óptica de Eu^{2+} dipolar en los halogenuros alcalinos, se llevó a cabo para el espectro de la fase precipitada de europio. Los resultados se muestran en la Tabla VIII. A fin de calcular la intensidad de oscilador f de cada banda, por medio de la expresión de Smakula para bandas gaussianas (ecuación I.4), se efectuó previamente una calibración entre el valor de N en ppm y el coeficiente de absorción máxima de la banda de alta energía de los espectros IIb. Esta constante se reporta también en la Tabla VI y permite calcular la concentración de impurezas sin necesidad de transformar el espectro IIb al espectro I y por supuesto sin destruir la muestra.

En la Tabla VIII se presentan también los parámetros de la descomposición efectuada en un tercer tipo de espectro (IIa), que se obtiene de cristales de $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$ crecidos hace aproximadamente dos años y que se conservó a TA durante todo este tiempo sin ningún tratamiento térmico. Combinando medidas de absorción óptica con los espectros de emisión y de excitación de estos cristales y de los cristales que presentan espectros de tipos I y IIb, se ha establecido⁽⁶²⁾ que los espectros de tipo IIa corresponden a fases precipitadas metaestables en for-

ma de "plaquetas" con una estructura semejante a la de EuCl_2 y paralelas a los planos $\{111\}$ y $\{310\}$ del cristal, similares a las reportadas por Suzuki⁽⁶⁶⁾ para el sistema $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$; además se confirma la asignación anterior de los espectros IIb. En la Tabla IX se presentan los resultados obtenidos para la magnitud $10Dq$ en los tres tipos de espectros de europio en cristales de NaCl . Los valores del desdoblamiento $10Dq$ encontrados para los espectros de tipo II son muy semejantes, lo que permite concluir que el entorno cristalino del ion Eu^{2+} en cristales de NaCl que presentan espectros de tipos IIa y IIb es semejante; además, este valor es muy parecido al encontrado por Ganopolskii et al.⁽⁶⁷⁾ para la solución líquida de $\text{EuCl}_2:\text{H}_2\text{O}$ y menor que el calculado en el presente trabajo para el espectro I.

El espectro de absorción óptica de Eu^{2+} en cristales de KCl crecidos hace más de cuatro años y mantenidos a temperatura ambiente durante todo este tiempo sin ningún tratamiento térmico, se presenta en la figura 14 (espectro II). La estructura de la banda de alta energía (observada mejor cuando se usa una escala mayor de λ) y la diferente posición del centro de gravedad de la banda de baja energía (Tablas IX y X), hacen a este espectro diferente del que se obtiene para un cristal en el que la impureza está disuelta en forma dipolar (espectro I). También el tratamiento térmico de las muestras que presentan el espectro de tipo II, permite disolver el precipitado de europio causante de este espectro y obtener un espectro de absorción de tipo I. Nuevamente el análisis por absorción óptica y por luminiscencia⁽⁶²⁾ ha permitido asignar tentativamente el espectro II en cristales de KCl a precipitados de europio en la llamada fase metaestable de Suzuki⁽⁶¹⁾.

IV.- CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han estudiado detalladamente los espectros de absorción óptica obtenidos a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido para el ion europeo divalente en cristales de NaCl, KCl, RbCl, KBr, RbBr y KI. Los espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en los cristales de los halogenuros alcalinos antes mencionados, presentan dos bandas muy anchas en el ultravioleta. La banda de alta energía se atribuye a transiciones entre el estado base $4f^7(^8S)$ del ion a la componente e_g del desdoblamiento producido por el campo cristalino cúbico (en primera aproximación) que actúa sobre el electrón 5d de la configuración del estado excitado $4f^6(^7F)5d$, mientras que la banda de baja energía corresponde a transiciones entre el estado base $4f^7(^8S)$ a la componente t_{2g} del desdoblamiento producido por el campo cristalino en la configuración del estado excitado del ion.

Se han estudiado los mecanismos de interacción entre los electrones de la configuración del estado excitado $4f^65d$ a fin de explicar la estructura que se observa en las bandas de alta y baja energía de los espectros ópticos, habiéndose concluido que esta estructura se debe principalmente a la interacción spin-órbita de los electrones $4f^6$ y a la influencia de la parte anisotrópica de las interacciones de Coulomb directa y de intercambio entre los electrones 4f y 5d con valores de los parámetros F_k y G_k de aproximadamente la mitad de los valores correspondientes al ion libre.

Las componentes de alta y alta y baja energía de los espectros en las que se observa estructura se han descompuesto

en bandas gaussianas y se obtiene sus posiciones, anchuras e intensidades de oscilador. Además, se usaron estos valores para hallar el centro de gravedad de las componentes de alta y baja energía de los espectros ópticos. La separación en energía de estas componentes, que es una medida del desdoblamiento $10Dq$ causado por el campo cristalino cúbico sobre los estados $5d$ de la configuración del estado excitado, es del orden de magnitud que se espera para esta interacción y su comportamiento es el adecuado respecto al parámetro de la red; es decir, mientras menor sea el parámetro de la red, mayor es la influencia del campo cristalino sobre el electrón $5d$ de la configuración del estado excitado del ion.

Se ha aprovechado que la banda de alta energía de los espectros ópticos no presenta estructura a TA para efectuar una calibración entre la concentración de impurezas N (en ppm) y el coeficiente de absorción máximo α_{max} (en cm^{-1}) de la banda de alta energía. Las constantes de calibración encontradas en este trabajo permiten medir la concentración de impurezas de europio en los cristales de los halogenuros alcalinos estudiados, sin necesidad de destruir las muestras cristalinas. Como una aplicación de estas calibraciones para calcular la concentración de impurezas, se han determinado los coeficientes de distribución de Eu^{2+} en cristales de NaCl, KCl y RbCl.

Además, se presentan los espectros de absorción óptica que caracterizan a las fases precipitadas de Eu^{2+} en cristales de NaCl y KCl. En el caso de NaCl, uno de los espectros corresponde a la fase precipitada estable de $EuCl_2$ que se supone es el producto final de la precipitación y otro es asignado a fa-

ses metaestables con estructura parecida a EuCl_2 , formando "plaquetas" paralelos a los planos cristalinos $\{111\}$ y $\{310\}$. Para KCl , se asigna tentativamente uno de los espectros obtenidos a la fase precipitada metaestable de Suzuki.

Finalmente, todos los aspectos estudiados y parámetros calculados para los espectros de absorción óptica del ion europio divalente en cristales de los halogenuros alcalinos, ya sea como impurezas dipolares o como aglomerados, servirán para complementar la información antes encontrada de los espectros ópticos del ion y, por lo tanto, permitirán conocer mejor las propiedades mecánicas y ópticas de los cristales de los halogenuros alcalinos dopados con europio divalente.

El coeficiente de distribución k y la ecuación de Pfann

Un método simple para determinar el coeficiente de distribución de impurezas en los cristales crecidos bajo condiciones de "congelamiento normal" (68) y que tienen forma cilíndrica, se realiza usando la ecuación de Pfann, la cual será deducida en este apéndice.

En condiciones de "congelamiento normal" se requiere que: a) no exista difusión de impurezas en la fase sólida ya formada y b) que la concentración de impurezas en el fundente sea uniforme. Estas condiciones pueden ser satisfechas si la razón de crecimiento del cristal es grande cuando se compara con la razón de difusión de impurezas en el sólido y pequeña comparada con la razón de difusión de las impurezas en el fundente.

El coeficiente de distribución k está definido por la razón:

$$k = \frac{C_s(x)}{C_L(x)} \quad (A.1)$$

donde $C_s(x)$ es la concentración de impurezas a la distancia x de la parte ya solidificada del cristal medida a partir de la semilla y $C_L(x)$ es la correspondiente concentración de impurezas de la fase líquida en la posición x en que líquido y sólido están en equilibrio.

Si: M_0 y C_0 representan la masa total del fundente y la concentración inicial de impurezas en él, respectivamente y, ρ y A representan la densidad y área de la sección del cristal que se obtiene, entonces cuando se ha solidi-

ficado la longitud x de cristal la masa de impurezas que queda por solidificar está dada por:

$$M_I(x) = M_0 C_0 - \int_0^x P A C_S(x) dx$$

mientras que la masa total de fundente que queda por solidificar es:

$$M_F(x) = M_0 - P A x$$

Como la concentración de impurezas en el fundente se supone constante entonces:

$$C_L(x) = \frac{M_I(x)}{M_F(x)} = \frac{M_0 C_0 - \int_0^x P A C_S(x) dx}{M_0 - P A x}$$

Usando la ecuación (A.1) se obtiene:

$$C_S(x) = k \cdot \frac{M_0 C_0 - \int_0^x P A C_S(x) dx}{M_0 - P A x}$$

Para encontrar una solución para $C_S(x)$ de la ecuación integral anterior, se deriva esta expresión y se obtiene la ecuación diferencial siguiente:

$$\frac{d}{dx} C_S(x) + \frac{P A (k-1)}{M_0 - P A x} \cdot C_S(x) = 0$$

La solución de esta ecuación es:

$$C_S(x) = \beta [M_0 - P A x]^{k-1}$$

donde β es una constante que debe ser encontrada por la condición inicial $C_S(0) = k C_0$, que es la igualdad (A.1) cuando $x = 0$. El resultado de la evaluación de β permite encontrar que:

$$C_s(x) = K C_0 \left[1 - \frac{P A x}{M_0} \right]^{K-1} \quad (\text{A.2})$$

En esta expresión puede definirse la magnitud:

$$g(x) = \frac{P A x}{M_0} = \frac{\text{masa solidificada de } C \text{ en } x}{\text{masa inicial en el instante}}$$

que se conoce como la fracción solidificada del cristal y permite escribir la expresión (A.2), en la siguiente forma:

$$C_s(x) = K C_0 [1 - g(x)]^{K-1} \quad (\text{A.3})$$

que es la ecuación de Pfann.

REFERENCIAS

1. P.F. Becher y R.W. Rice: J. Appl. Phys. 44, 2915 (1973)
2. J.R. Hopkins, J.J. Martin y J. Larkin: J. Appl. Phys. 45, 2804 (1974)
3. J.S. Nadeau: J. Appl. Phys. 34, 2248 (1963)
4. E. Sonder y W.A. Sibley: Point Defects in Solids, eds. J.H. Crawford y L. Slifkin (Plenum Press, 1972)
5. W.A. Sibley y D. Pooley: Treatise on Materials Science and Technology, (Academic Press, New York, 1974) Vol 5, pag. 45; J.H. Schulman y W.D. Compton: Colors Centers in Solids, (Macmillan, New York, 1962)
6. E.L. Sill y J.J. Martin: Mater. Res. Bull. 12, 127 (1977)
7. B.V.R. Chowdari y N. Itoh: Phys. Stat. Solidi 46, 549 (1971)
8. S. Amelinckx: Proc. Int. Scho. Phys. "Enrico Fermi" ed. D.S. Billington (Academic Press, 1962)
9. K. Nasu, A. Tamura, K. Kojima y T. Kojima: J. Phys. Soc. Jpn. 36, 55 (1974)
10. F. Karel y J. Mares: Czech. J. Phys. E23, 652 (1973)
11. M.S. Waite: J. Electrochem. Soc. 121, 1122 (1974)
12. B. Di Bartolo: Optical Interactions in Solids (John Wiley, New York, 1972)
13. M. Lax: J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952)
14. D.L. Dexter: Phys. Rev. 101, 48 (1956); Solid State Phys. Vol 6, eds. F. Seitz y D. Turnbull (Academic Press, New York, 1958) pag. 355
15. M. Alonso y H. Valk: Quantum Mechanics, Principles and Applications (Adisson-Wesley, Reading, 1978)

16. L.I. Schiff: "Quantum Mechanics" (McGraw-Hill, New York, 1975)
17. B.D. Di Bartolo: "Phonons and Resonances in Solids", (John Wiley, New York, 1976)
18. W.A. Sibley: "Defects and their structure in nonmetallic solids" eds. B. Henderson y A.E. Hughes, (Plenum Pub.Co., New York, 1976) pag. 107
19. F. Stern: Solid State Phys. Vol 15, eds. F. Seitz y D. Turnbull, (Academic Press, New York, 1963) pag. 299
20. A. Smakula: Z. Physik. 59, 603(1930)
21. D.L. Dexter: Phys. Rev. 96, 615(1954)
22. D. Curie: "Optical Properties of ions in Solids" ed. B. Di Bartolo (Plenum Press, New York, 1975) pag. 71
23. R.B. Barnes y M. Czerny: Phys. Rev. 38, 338(1931)
24. O. Madelung: "Introduction to Solid State" (Springer - Verlag, Berlin, 1978)
25. S. Hüfner: "Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds" (Academic Press, London, 1978)
26. W. Low: Nuovo Cimento 17, 607(1960)
27. A.A. Kaplyanskiy y P.P. Feofilov: Opt. Spektrosk. 13, 235(1962) [Op. Spectrosc. 13, 129(1962)]
28. P. Kisliuk, H.H. Tippins, C.A. Moore y S.A. Pollack: Phys. Rev. 171, 336(1968)
29. M.J. Freiser, S. Methfessel y F. Holtzberg: J. Appl. Phys. 39, 900(1968)
30. Y.R. Shen: Phys Rev. A 134, 661(1964)
31. Y.R. Shen y N. Bloembergen: Phys. Rev. A 133, 515(1964)
32. L.L. Chase: Phys.Rev. B 2, 2308(1970)
33. H.A. Weakliem, C.H. Anderson y E.S. Sabisky: Phys. Rev.

- B 2, 4354(1970)
34. A. Yanase y T. Kasuya: Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), Suppl. 46, 338(1970)
 35. En el Cap. 9, Sec 9.3 de la ref. 25 no incluye referencias bastantes recientes del estudio de transiciones ópticas en este tipo de compuestos
 36. Y.R. Shen: Phys. Rev. A, 133, 511(1964)
 37. M.V. Eremin: Opt. Spektrosk. 26, 578(1969) [Opt. Spectry. 26, 317(1969)]
 38. H.A. Weakliem: Phys. Rev. B 6, 2743(1972)
 39. R. Reisfeld y A. Glasner: J. Opt. Soc. Am. 54, 331(1964)
 40. J. Kirs y A. Niilisk: Tr. Inst. Fiz. i Astron. Akad. Nauk. Est. SSR 18, 36(1962)
 41. M.J. Preiser, F. Holtzberg, S. Methfessel, G.D. Pettit, M.V. Shafer y J.C. Suits: Helv. Phys. Acta 41, 832(1968)
 42. J. Ferré: J. Phys. 35, 781(1974)
 43. G.S. Ofelt: J. Chem. Phys. 38, 2171(1963)
 44. G. Aguilar S., E. Muñoz P., H. Murrieta S., R.W. Reynolds y L.A. Boatner: J. Chem. Phys. 60, 4665(1974); G. Aguilar S., H. Murrieta S., J. Rubio O. y E. Muñoz P.: J. Chem. Phys. 62, 1197(1975)
 45. J. Rubio O., E. Muñoz P. y G. Aguilar S.: J. Chem. Phys. 61, 5273(1974); E. Muñoz P., J. Rubio O., H. Murrieta S., G. Aguilar S. y J. Boldú O.: J. Chem. Phys. 62, 3416(1975); J. Rubio O., H. Murrieta S., E. Muñoz P., J. Boldú O. y G. Aguilar S.: J. Chem. Phys. 63, 4222(1975)
 46. P.G. Nair, K.V. Lingam y B. Venkataraman: J. Phys. & Chem. Solids 29, 2183(1968)
 47. M. Tinkham "Group Theory and Quantum Mechanics"(Mc Graw-Hill, New York, 1964)

48. G. Aguilar S.: Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1973
49. R.A. Cooley y D.M. Yost: Inorg. Synth. 2, 71(1946)
50. J. Czochralski: Z. Physik. Chem. 92, 219(1918)
51. Operating Procedures Atomic Absorption Spectrophotometer Perkin Elmer model 403.
52. D.J. Newman: Aust. J. Phys. 29, 263(1976)
53. C. Ruíz-Mejía, U. Oseguera V., H. Murrieta S. y J. Rubio O.: J. Chem. Phys., Junio 15, 1980 (en prensa)
54. F.O.S. Butement: Trans. Faraday Soc. 44, 617(1948)
55. W. Marshall y R. Stuart: Phys. Rev. 123, 2048(1961)
56. E.L. Sill, J.J. Martin y Z. Al Shaieb: Phys. Stat. Solidi (a) 39, K131(1977)
57. G. Jantsch y Klemm: Z. anorg. Chem. 216, 80(1933); G.P. Baxter y F.D. Tuemmler: J. Am. Chem. Soc. 59, 113(1937)
58. J.B. Wolfenstine, R.F. Ties y T.G. Stoebe: Phys. Stat. Solidi (a) 56, 355(1979)
59. C.S.N. Murthy y P.L. Pratt: J. Physique Colloq. 37, C7-307 (1976)
60. D.L. Kirk, D.C. Phillips y P.L. Pratt: Proc. Brit. Ceram. Soc. 19, 105(1971)
61. K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. 16, 67(1961)
62. F.J. López, H. Murrieta S., J. Hernández A. y J. Rubio O.: enviado a publicación
63. E. Muñoz P., H. Riveros, H. Murrieta S. y G. Aguilar S.: J. Cryst. Growth 26, 27(1974)
64. F. Rosenberger: Ultrapurity, eds. M. Zief y R. Speights (Marcel Dekker, Inc., New York, 1972) Cap. 1, pag 38; R.J. Maurer, D. Mapother y H.N. Crooks: J. Chem. Phys. 18, 1231(1950)

65. J. García M., J. Hernández A., E. Carrillo H. y J. Rubio O.:
Phys.Rev. B, Junio, 1, 1980.
66. K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. 13, 179(1958)
67. V.I. Ganopolskii, V.F. Barkovskii y N.P. Ipatova: Zh.
Priklad Spektrosk. (URRS) 5, 805(1966)
68. W.G. Pfann: Solid State Physics Vol 4, eds. F. Seitz y D.
Turnbull (Academic Press, New York, 1957) pag. 423 y las re-
ferencias allí citadas.

CONTENIDO DE LAS FIGURAS

- Figura 1.- Espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en los tres cloruros alcalinos observados a TA, para cristales con los siguientes espesores: NaCl, 0.6 mm; KCl, 0.5 mm; y RbCl, 1.1 mm.
- Figura 2.- Espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en monocristales de KBr (espesor: 1.1 mm), RbBr (espesor: 1.8 mm) y KI (espesor: 1.5 mm) observados a TA.
- Figura 3.- Espectro de absorción óptica, que se observó a TNL, de Eu^{2+} en KCl (espesor 1.8 mm).
- Figura 4.- Componente de alta energía del espectro de absorción óptica de Eu^{2+} en un monocristal de KI y que fue observado a TNL. (espesor: 1.8 mm)
- Figura 5.- Componente de baja energía del espectro de absorción óptica de Eu^{2+} en un monocristal de KBr y que fue observado a TNL. (espesor: 1.1 mm).
- Figura 6.- Componente de alta energía del espectro de absorción óptica de Eu^{2+} en KCl (espesor: 1.8 mm) donde se muestra el acuerdo conseguido al sumar bandas gaussianas (puntos), los parámetros de las bandas sumadas se presentan en la Tabla V y el espectro fue obtenido a TNL.
- Figura 7.- Acuerdo conseguido en la banda de baja energía del espectro de absorción óptica de Eu^{2+} en el cristal de KCl cuyas características se dan en la figura anterior.
- Figura 8.- Gráfica en que se muestra el comportamiento del desdoblamiento $10Dq$ que produce el campo cristalino cúbico como función del parámetro de la red cristalina en que se encuentra el ion divalente de europio. Los

valores del desdoblamiento $10Dq$ fueron obtenidos a TA.

- Figura 9.- La concentración N (en ppm) de europio divalente vs. el coeficiente de absorción máximo (en cm^{-1}) para monocristales de NaCl. Los puntos representan los valores experimentales y la línea recta fue trazada después de realizar un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales.
- Figura 10.- Igual que en la figura anterior pero para monocristales de KCl.
- Figura 11.- Igual que en las figuras anteriores para los monocristales de RbCl.
- Figura 12.- La distribución de impurezas de Eu^{2+} en monocristales de NaCl, KCl y RbCl. Los puntos representan los datos experimentales y la línea sólida fue obtenida después de ajustar los datos experimentales a la ecuación de Pfann.
- Figura 13.- Espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en monocristales de NaCl que fueron obtenidos a TA. El espectro I corresponde a un cristal recién crecido y el espectro IIb corresponde a un cristal crecido hace aproximadamente seis años y mantenido durante todo este tiempo a TA sin ningún tratamiento térmico.
- Figura 14.- Espectros de absorción óptica de Eu^{2+} en monocristales de KCl que fueron obtenidos a TA, para un cristal recién crecido (I) y para uno crecido hace cuatro años y mantenido a TA durante todo este tiempo sin ningún tratamiento térmico.

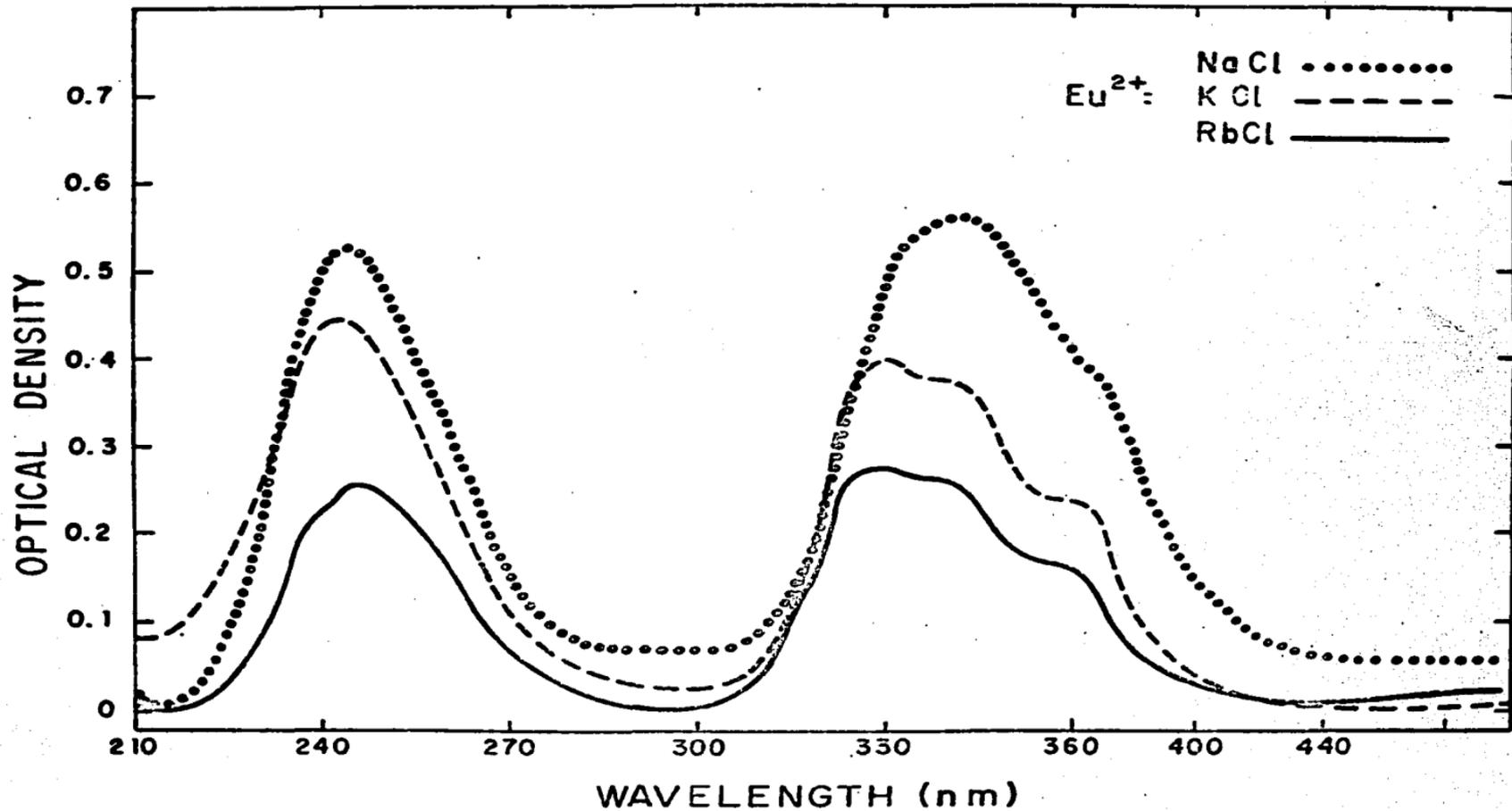


FIGURA 1

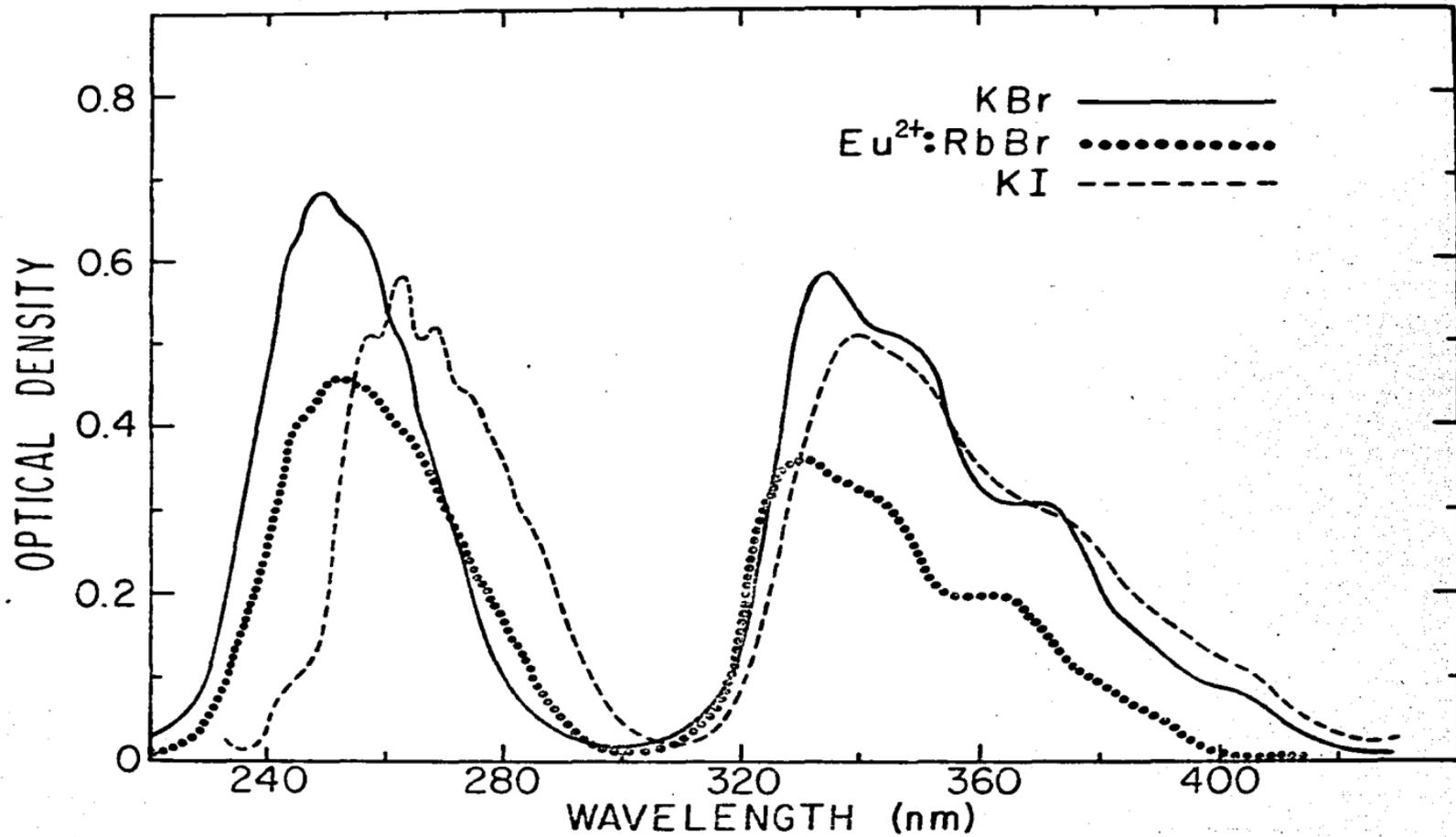


FIGURA 2

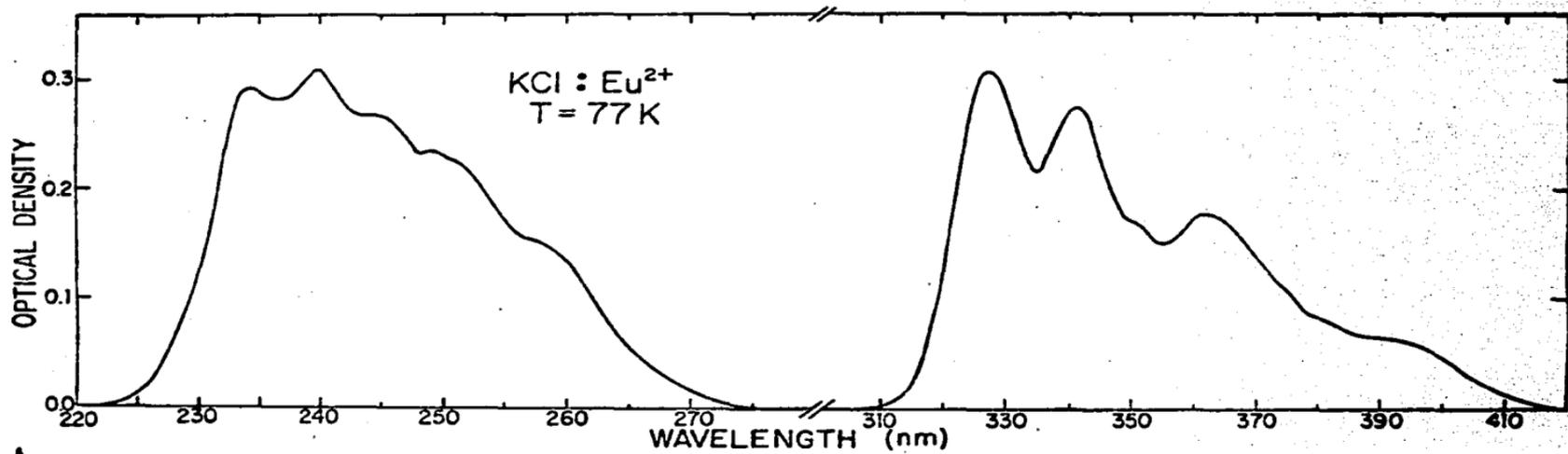


FIGURA 3

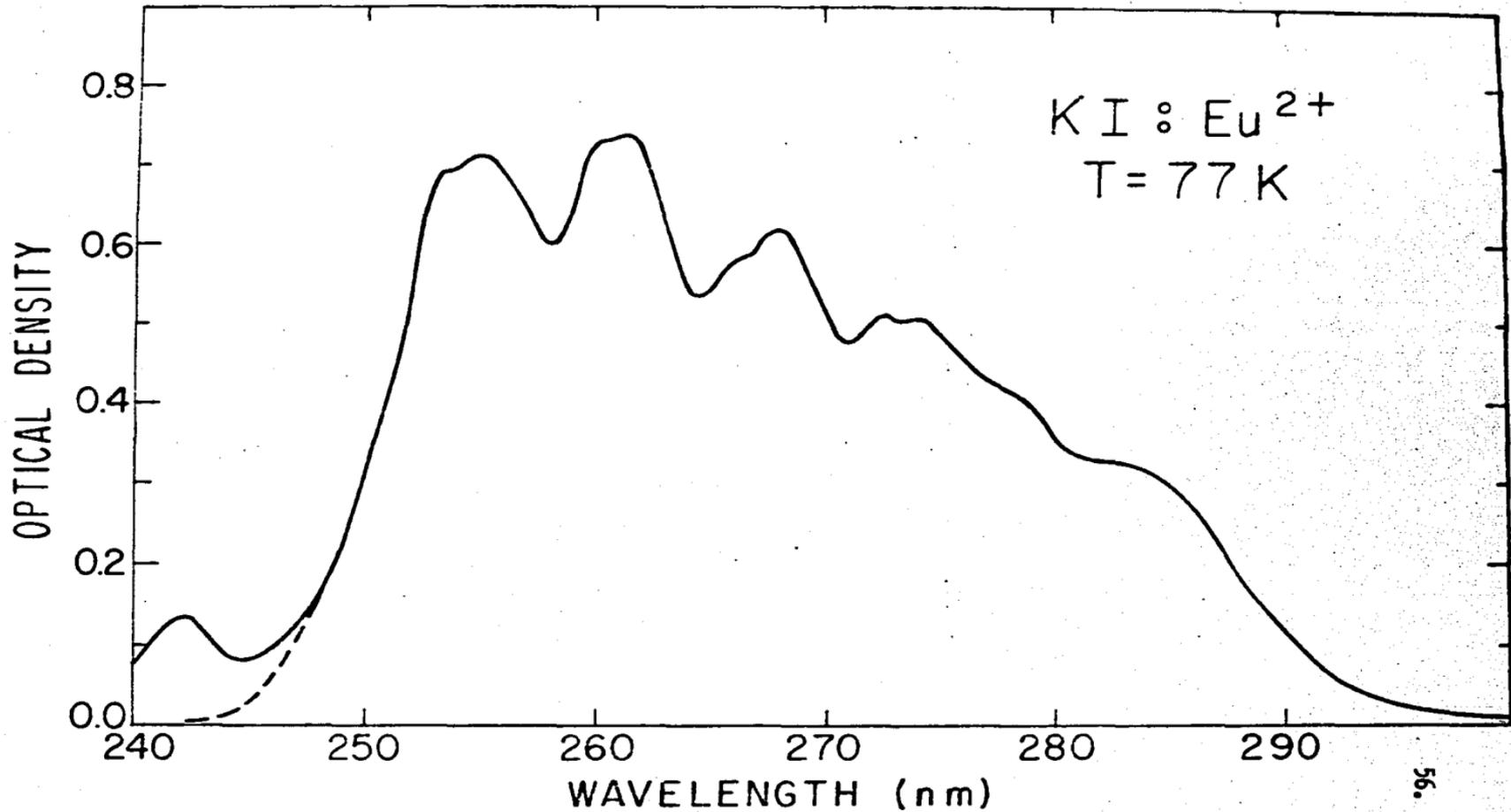


FIGURA 4

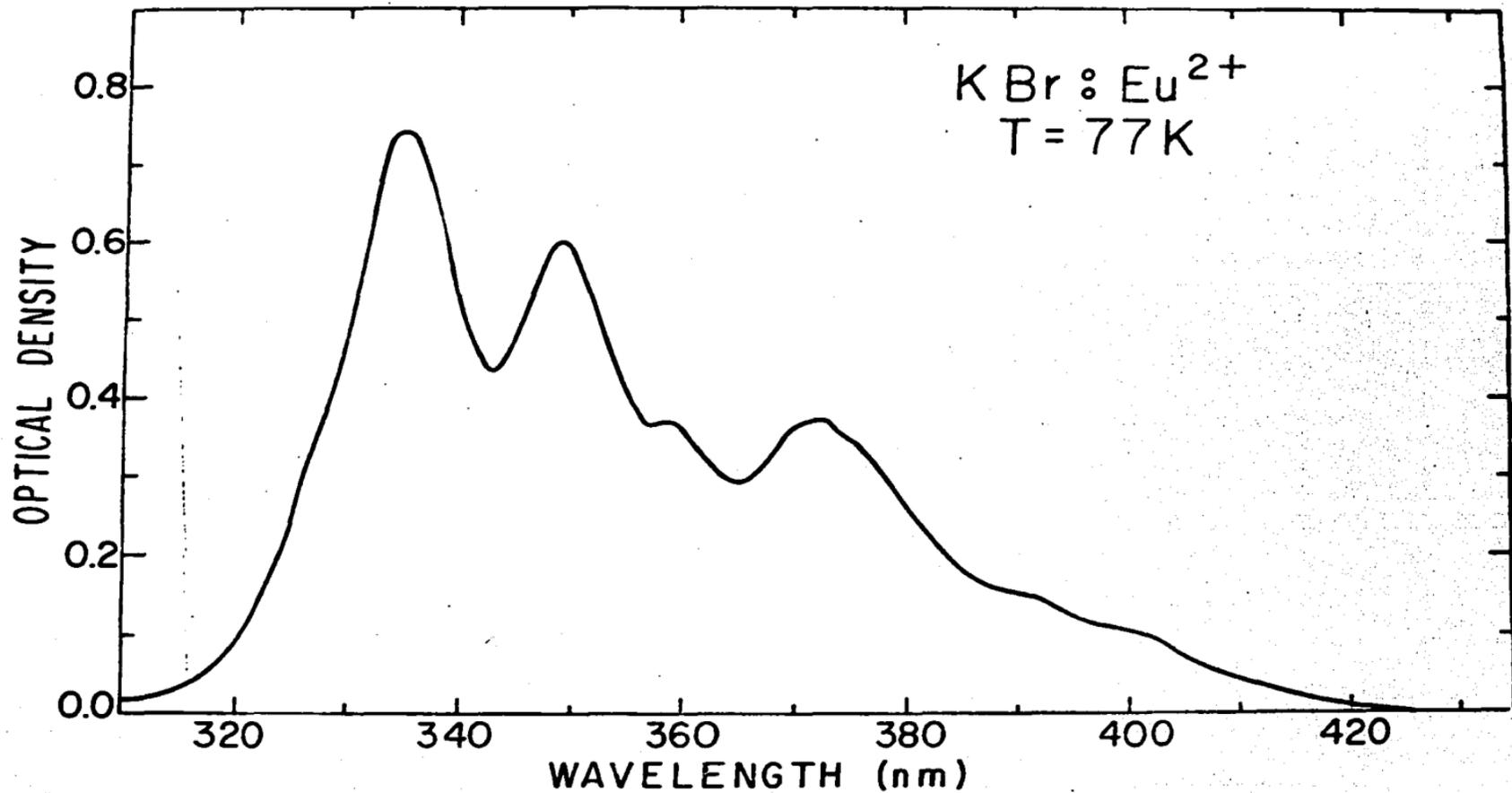


FIGURA 5

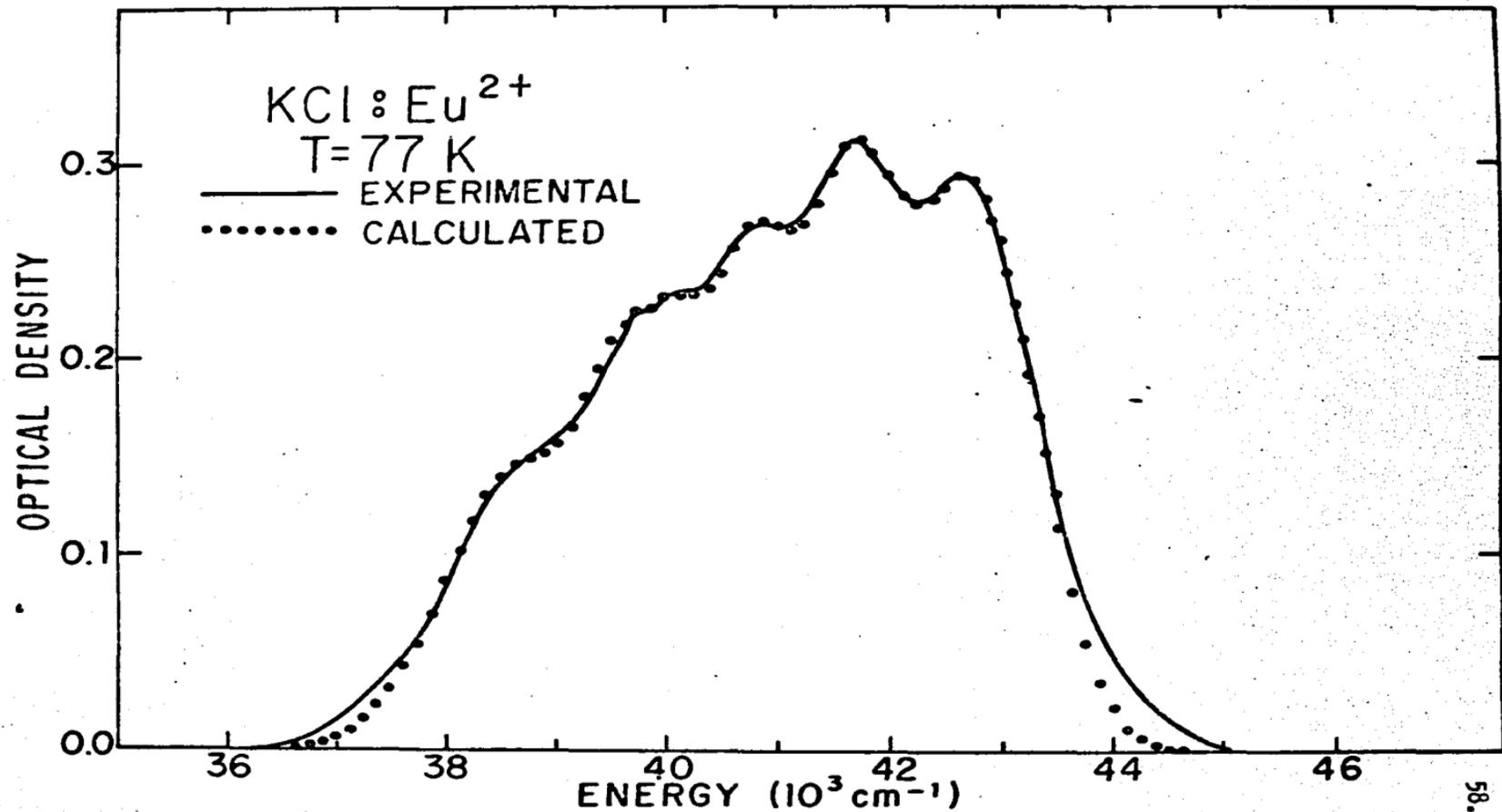


FIGURA 6

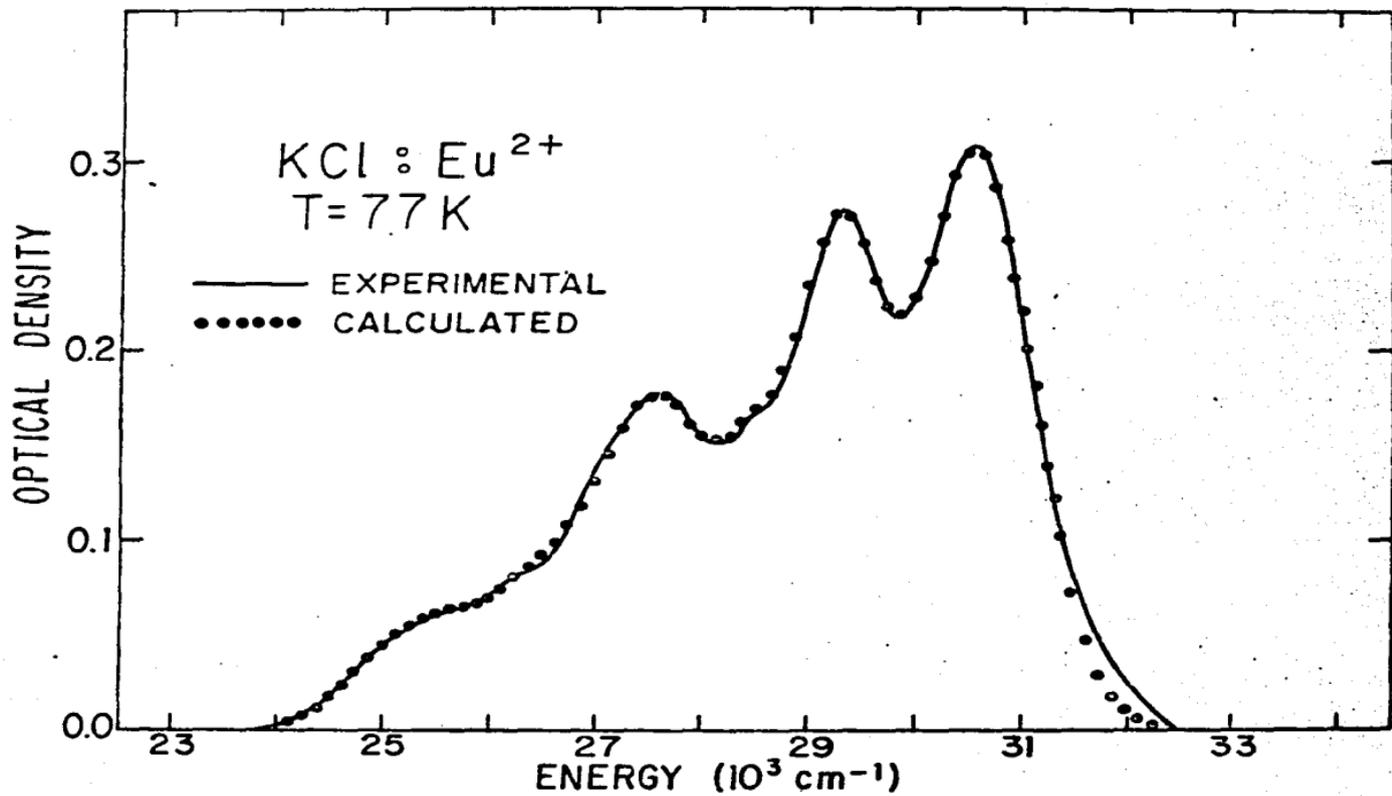


FIGURA 7

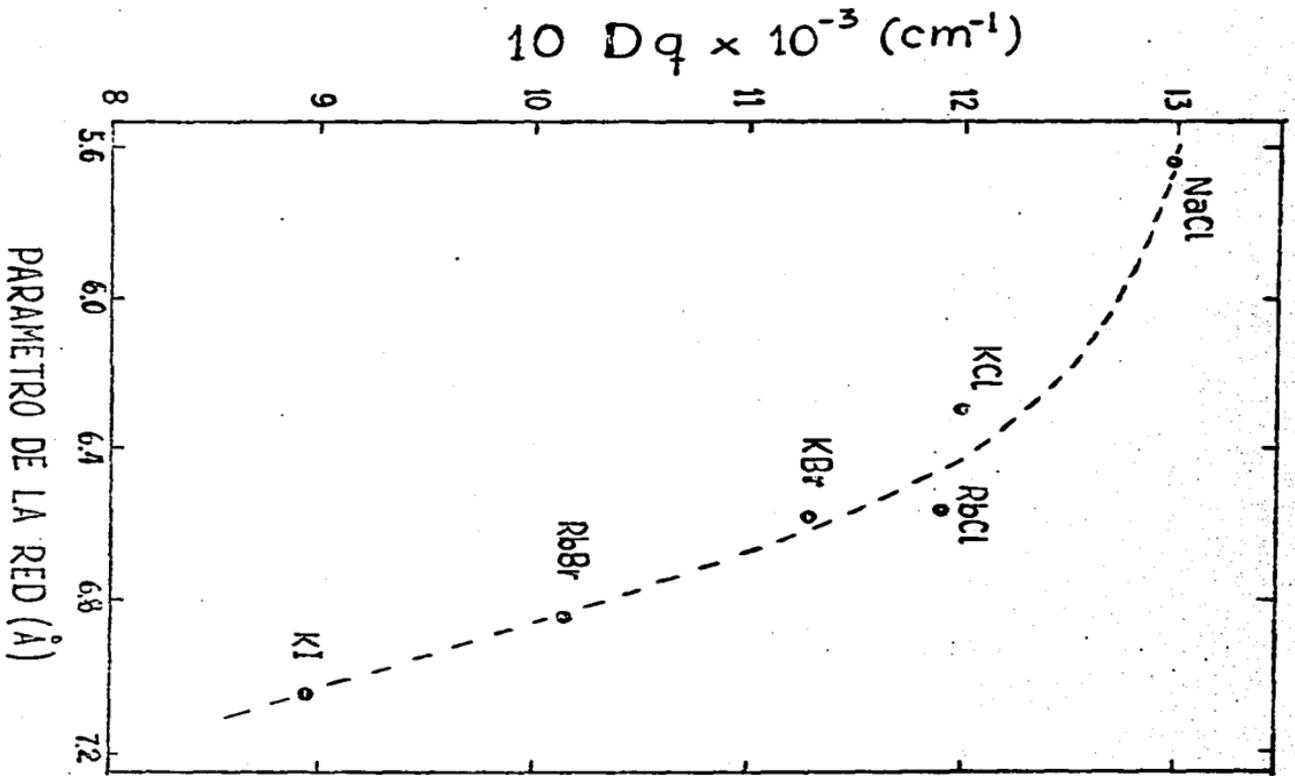


FIGURA 8

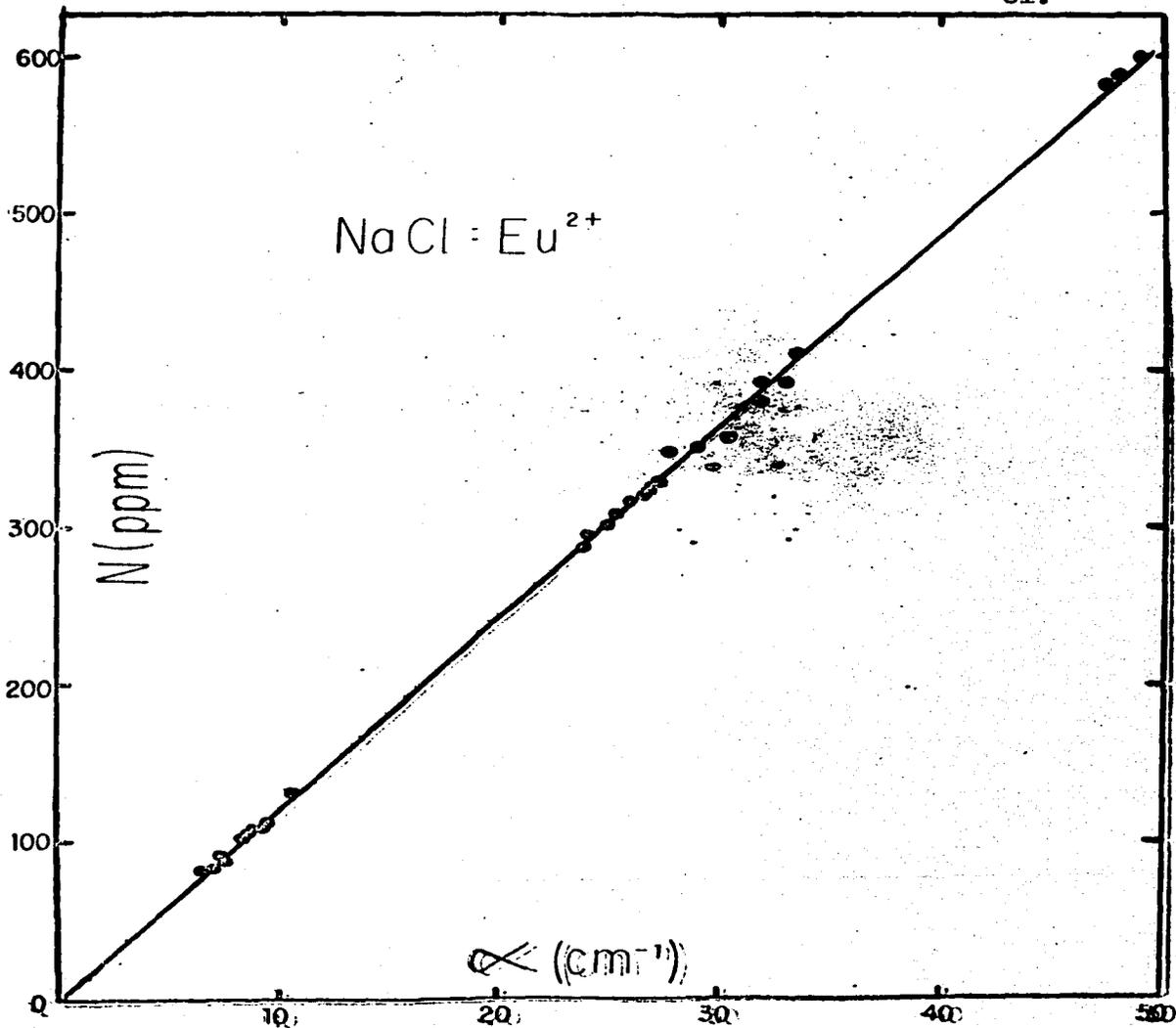
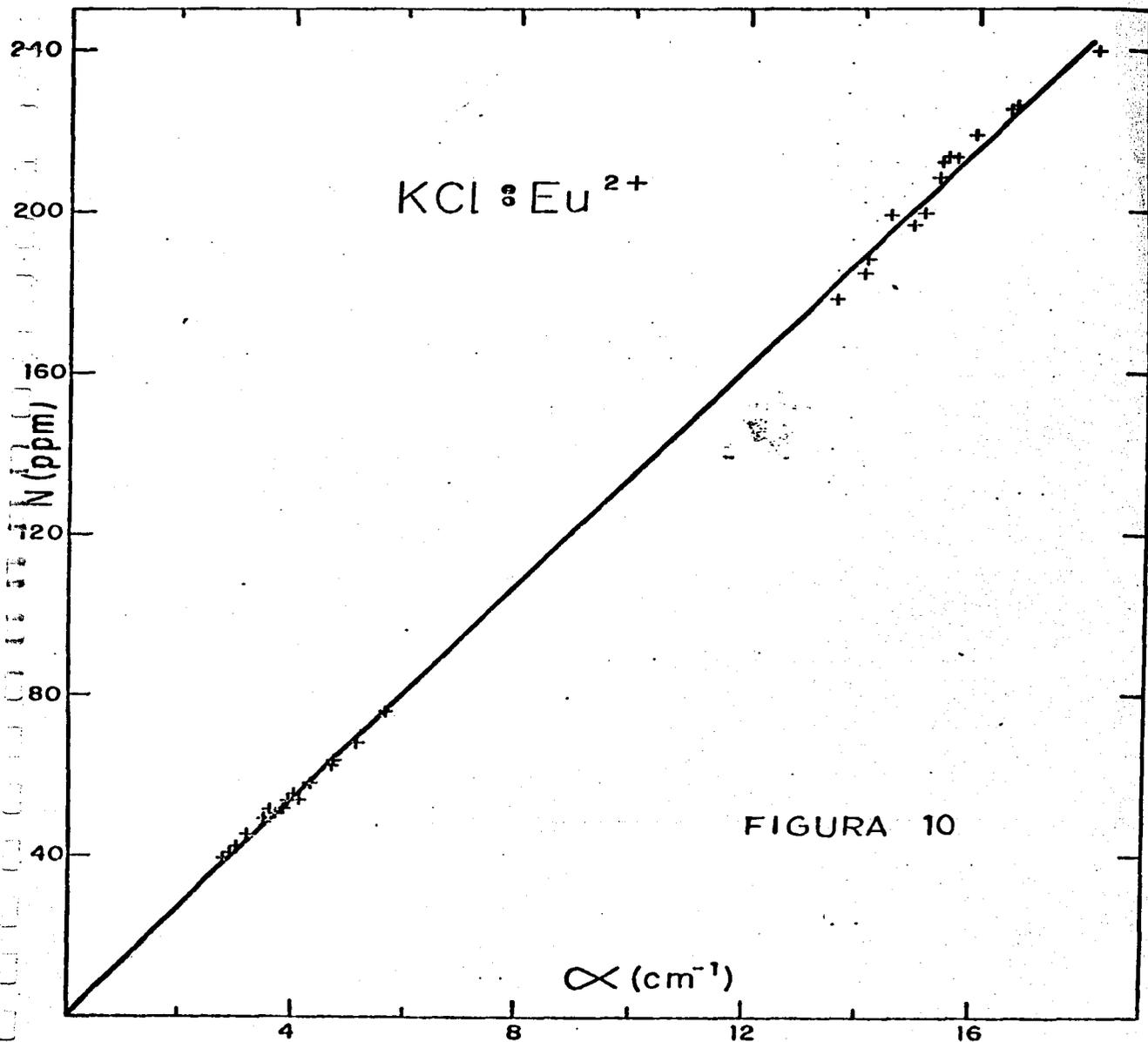


FIGURA. 9



RbCl : Eu²⁺

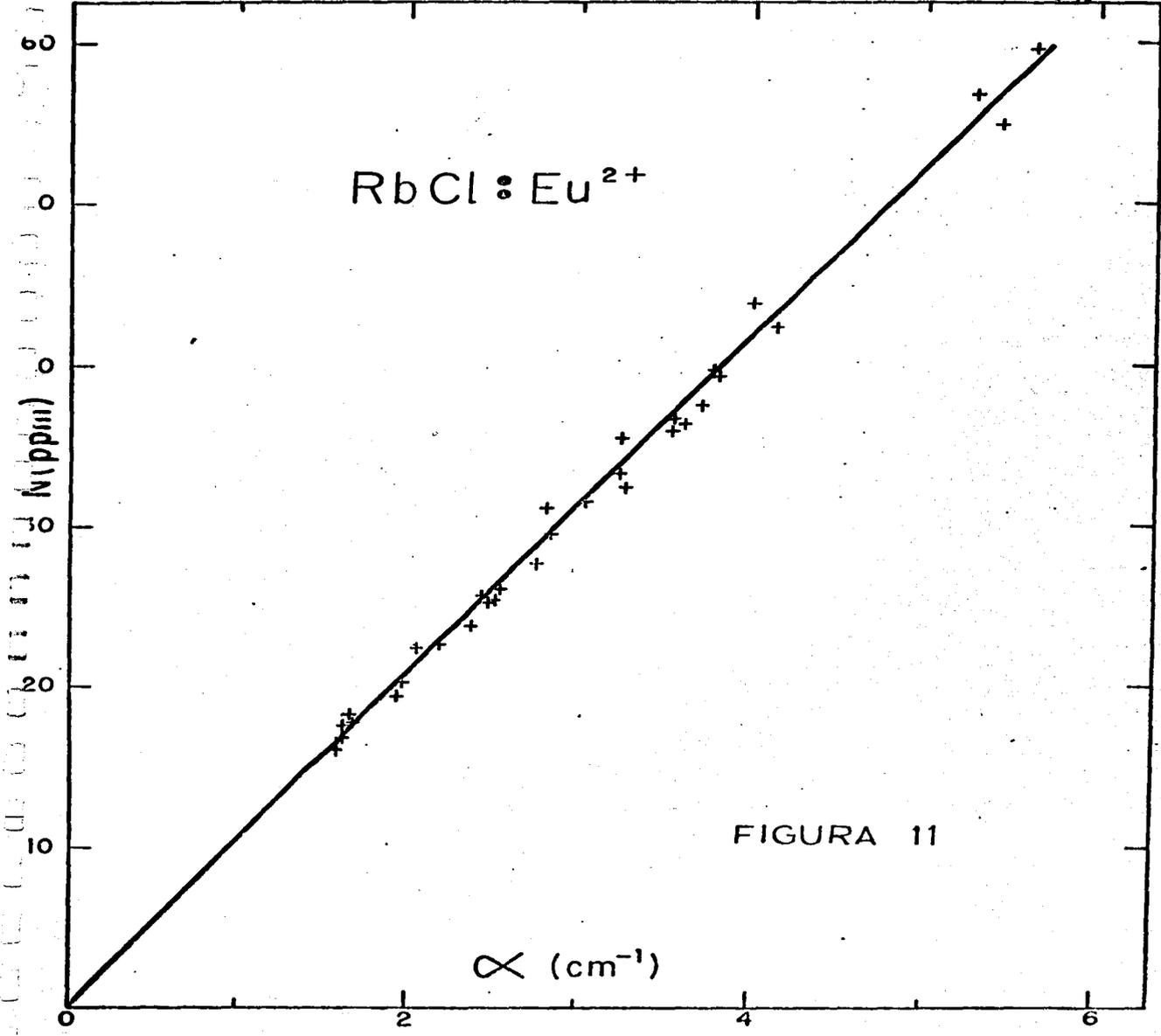


FIGURA 11

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)

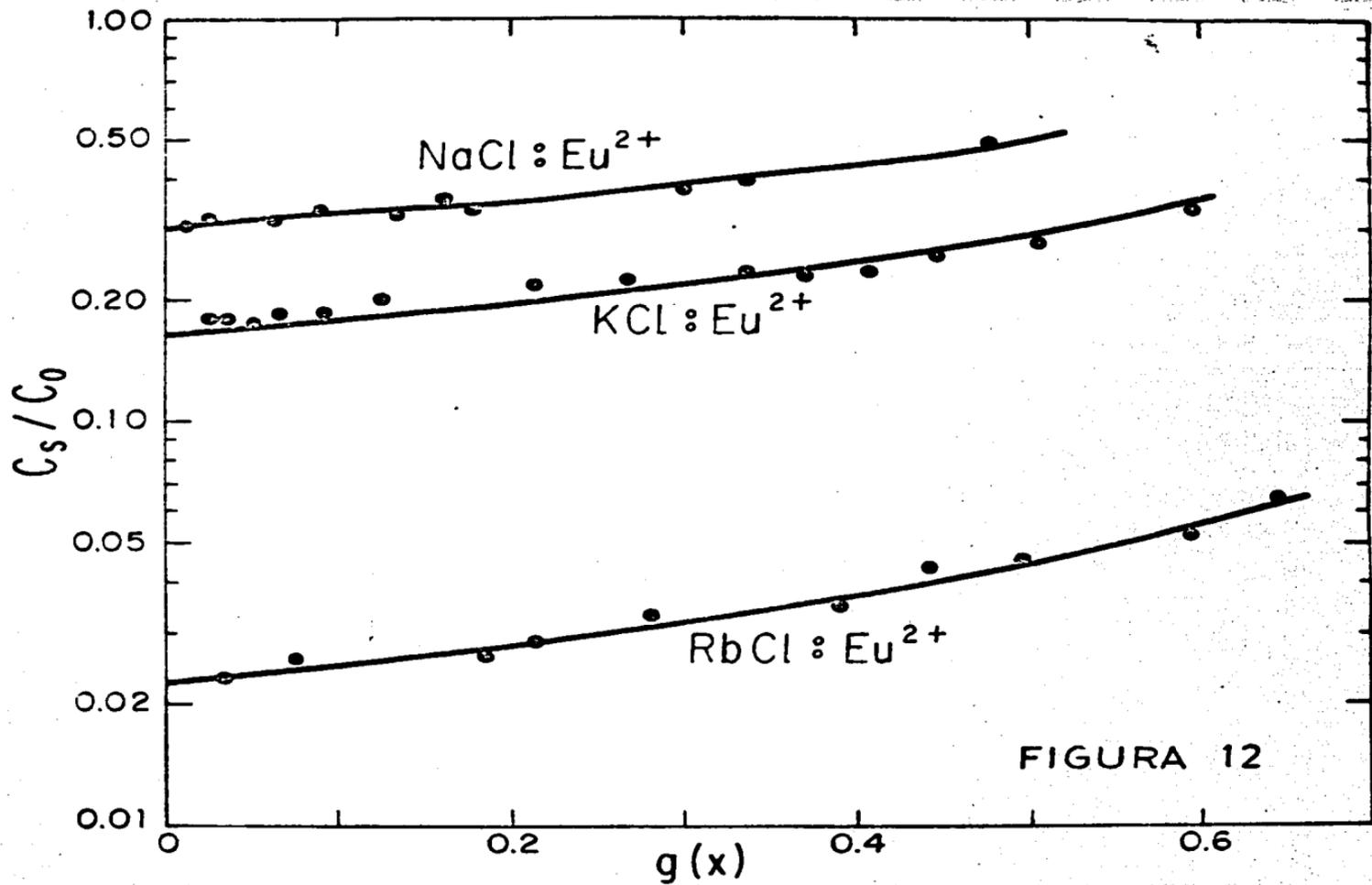


FIGURA 12

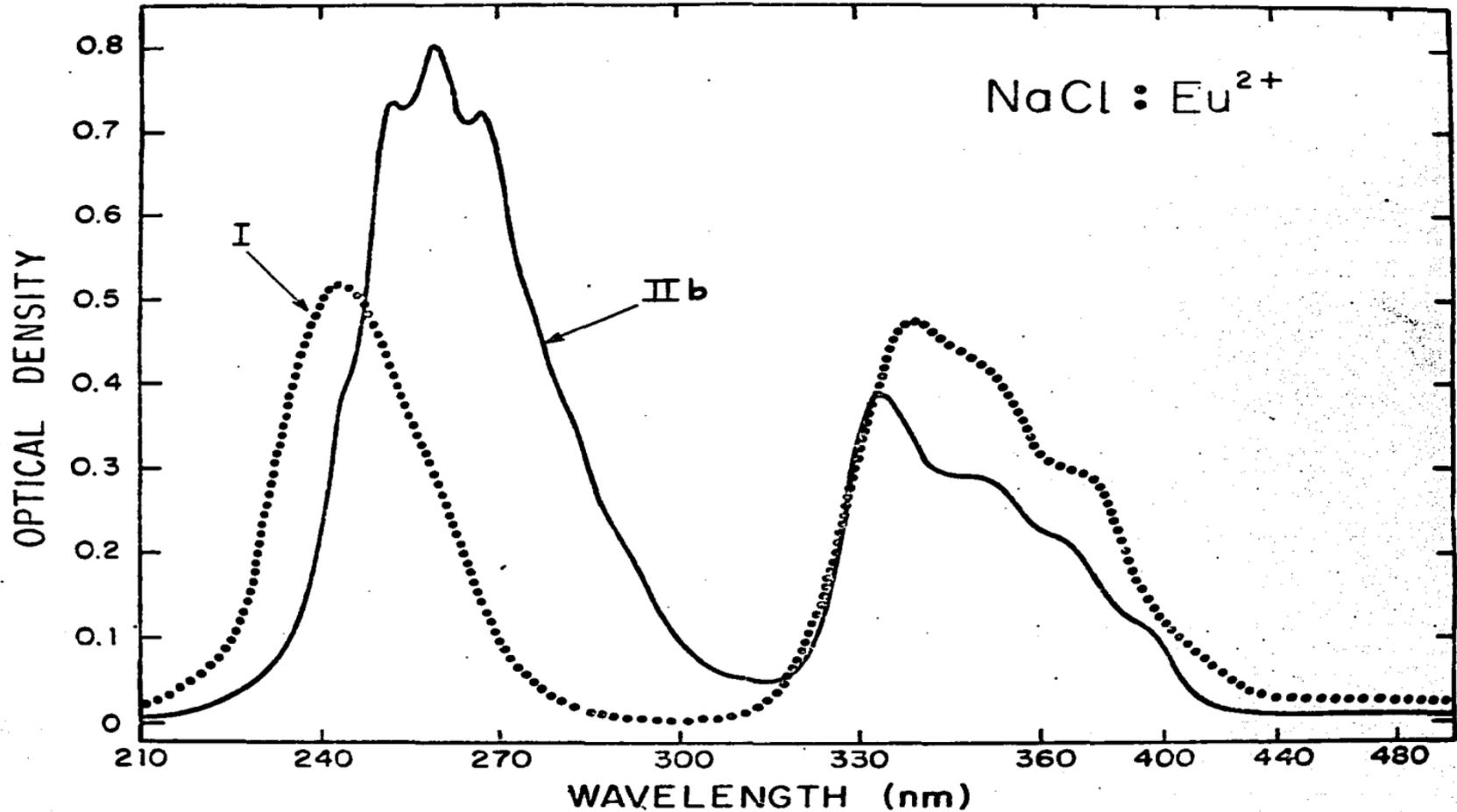


FIGURA 13

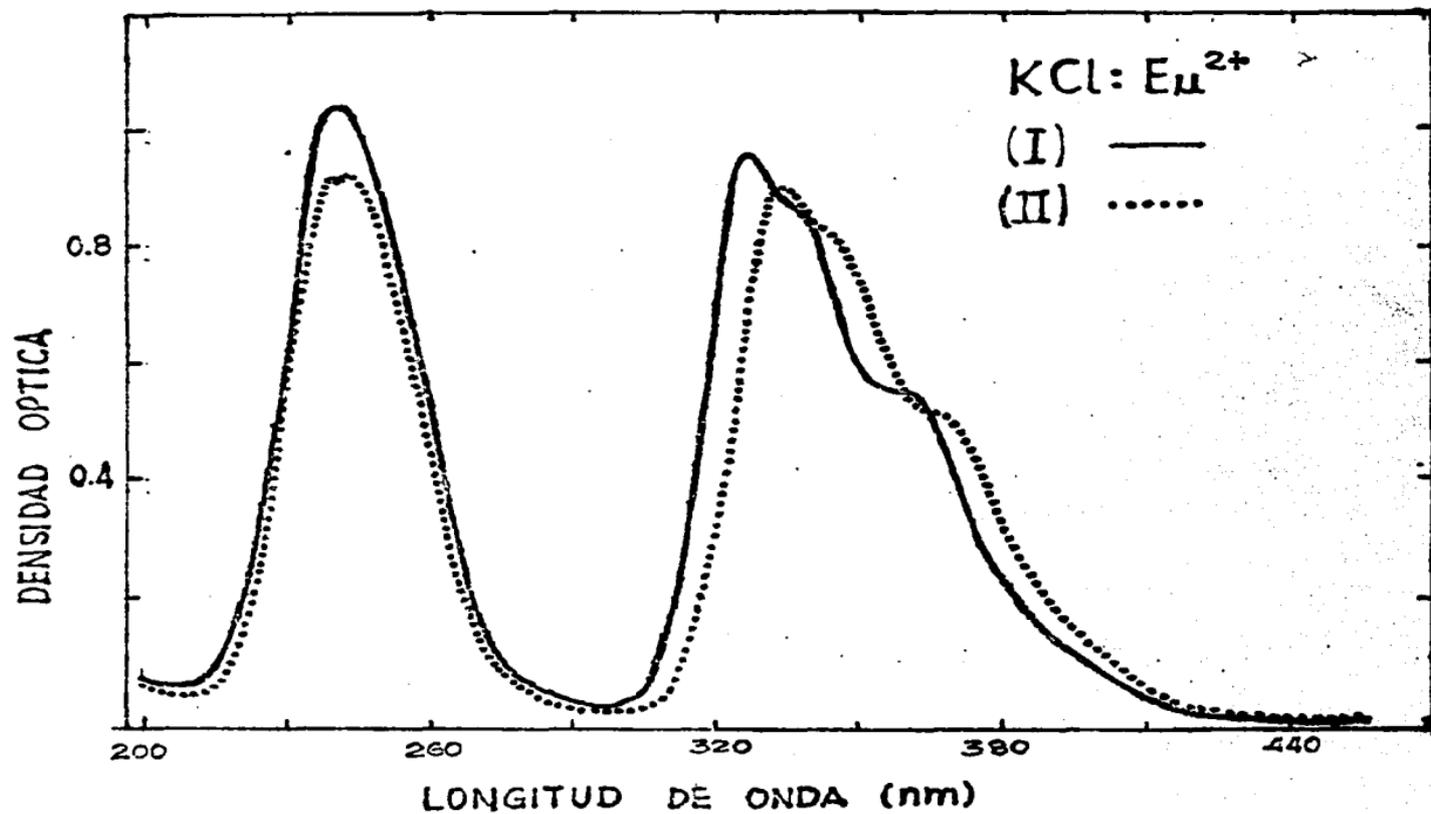


FIGURA 14

TABLA I

Posiciones de los picos a Temperatura Ambiente (295 K)

Cristal	Componente de alta energía (10^3 cm^{-1})	Centro de gravedad (10^3 cm^{-1})	Componente de baja energía (10^3 cm^{-1})	Centro de gravedad (10^3 cm^{-1})
NaCl	41.75	41.75	24.99	28.79
			26.03	
			27.02	
			27.74	
			28.51	
			29.27	
KCl	41.07	41.07	30.40	29.12
			25.47	
			26.39	
			27.30	
			28.07	
			29.10	
RbCl	40.95	40.95	29.63	29.03
			30.63	
			25.74	
			27.43	
			28.25	
			28.95	
KBr	39.81	39.81	29.54	28.51
			30.63	
			24.95	
			26.00	
			26.94	
			27.72	
RbBr	39.22	39.22	28.34	29.06
			28.82	
			30.01	
			25.97	
			27.53	
			29.13	
KI	37.20	37.20	30.49	28.21
			34.47	
			35.05	
			35.74	
			36.40	
			37.22	
38.02				
38.97				
			24.90	
			25.77	
			26.63	
			27.51	
			28.42	
			29.25	
			30.01	

Tabla II

68.

Posiciones de los picos a TNL (77 K)

Cristal	T(K)	Componente de	Centro de	Componente de	Centro de	Ref.	
		alta energía	Gravedad	baja energía	Gravedad		
		(10^3 cm^{-1})					
NaCl	84	---	41.53	---	29.41	40	
				25.40			
				26.13			
				26.70			
	77	41.39	41.39	27.53	28.55		Este trabajo
			28.41				
			29.21				
			30.39				
KCl	84	---	41.37	---	29.73	40	
	84	---	40.13	---	29.15	39	
		38.70		25.40			
		39.52		26.45			
	77	40.05	41.02	27.56	28.90		Este trabajo
		40.79		28.50			
	41.68		29.27				
	42.75		30.56				
RbCl		38.61		25.34			
		39.48		27.50			
	77	40.11	40.78	29.09	29.04		Este trabajo
		40.73		28.74			
		41.53		29.47			
	42.55		30.77				
KBr	84	---	38.14	---	29.73	40	
	84	---	40.21	---	29.00	39	
		37.45		25.00			
		38.64		25.35			
		39.65		26.43			
	77	40.36	40.31	26.96	28.25		Este trabajo
		40.90		27.29			
	41.47		28.64				
	42.00		29.95				
RbBr		37.19		25.94			
		38.07		27.23			
		38.77		28.09			
	77	39.19	39.60	28.39	28.74		Este trabajo
		39.89		29.21			
		40.95		30.43			

(continúa)

(Continúa) Tabla II

		35.26		25.01		
		35.98		25.34		
KI	77	36.52		26.40		Este
		37.31	37.59	27.22	23.16	trabajo
		38.26		28.20		
		39.34		29.20		
				30.20		

Tabla III

Valores para el desdoblamiento $10 D_q$ en los halogenuros alcalinos a Temperatura Ambiente

Cristal	Centro de gravedad de la componente de alta energía (cm^{-1})	Centro de gravedad de la componente de baja energía (cm^{-1})	$10D_q$ (cm^{-1})
NaCl	41,754	28,794	12,960
KCl	41,063	29,120	11,943
RbCl	40,950	29,030	11,920
KBr	39,809	28,509	11,300
RbBr	39,216	29,061	10,155
KI	37,202	28,210	8,992

Tabla IV.- Posiciones de los picos, anchos e intensidades de oscilador de la descomposición de las bandas a TA

Cristal	COMPONENTE DE ALTA ENERGÍA				COMPONENTE DE BAJA ENERGÍA			
	Posición de picos (10^3cm^{-1})	Ancho de banda (10^3cm^{-1})	Intensidad de oscilador (10^{-2})	Suma de f (10^{-2})	Posición de picos (10^3cm^{-1})	Ancho de banda (10^3cm^{-1})	Intensidad de oscilador (10^{-2})	Suma de f (10^{-2})
NaCl	41.75	5.43	4.12	4.12	24.99	1.55	0.14	3.14
					26.08	1.23	0.19	
					27.02	1.26	0.41	
					27.74	1.20	0.27	
					28.51	1.21	0.36	
					29.27	1.62	0.62	
KCl	41.07	5.21	3.98	3.98	30.40	1.91	1.15	2.89
					25.47	1.66	0.12	
					26.39	1.43	0.17	
					27.30	1.24	0.33	
					28.07	1.22	0.31	
					29.10	1.42	0.53	
RbCl	40.95	6.06	3.42	3.42	29.63	1.57	0.27	2.70
					30.63	1.62	1.00	
					25.74	1.94	0.27	
					27.43	1.35	0.42	
					28.25	0.80	0.15	
					29.95	0.87	0.20	
29.54	0.87	0.14						
30.63	1.82	1.11						

Continúa

Continuación de la Tabla IV

					24.95	1.30	0.12	
					26.00	1.02	0.14	
KBr	39.81	4.95	3.64	3.64	26.94	1.07	0.33	
					27.72	0.94	0.16	
					28.34	1.03	0.24	
					28.82	1.14	0.32	
					30.01	1.68	1.05	
RbBr	39.22	5.44	3.56	3.56	25.97	1.17	0.09	
					27.53	1.82	0.55	2.01
					29.13	1.39	0.53	
					30.49	1.62	0.84	
KI	34.47	1.43	0.35		24.90	1.25	0.17	
	35.05	0.74	0.16		25.77	1.00	0.16	
	35.74	0.85	0.34		26.63	1.14	0.33	
	36.40	0.85	0.41	3.23	27.51	1.10	0.34	2.86
	37.22	0.95	0.61		28.42	1.23	0.60	
	38.02	0.79	0.40		29.25	1.23	0.42	
	38.87	1.46	0.96		30.01	1.51	0.72	

Tabla V (TNL)

Cristal	Componente de Alta energía				Componente de baja energía			
	Posición de picos (10^3 cm^{-1})	Ancho de banda (10^2 cm^{-1})	Intensidad de oscilador (10^{-2})	Suma de f (10^{-2})	Posición de picos (10^3 cm^{-1})	Ancho de banda (10^3 cm^{-1})	Intensidad de oscilador (10^{-2})	Suma de f (10^{-2})
NaCl	41.39	5.03	3.58	3.58	25.26	1.72	0.19	2.78
					26.18	0.99	0.16	
					26.79	0.81	0.14	
					27.53	1.15	0.47	
					28.41	0.86	0.30	
					29.21	1.11	0.66	
30.38	1.33	0.86						
KCl	41.39	5.03	3.58	3.58	38.70	1.63	0.69	3.16
					39.52	0.72	0.21	
					40.05	0.74	0.31	
					40.79	0.94	0.64	
					41.68	0.92	0.65	
					42.75	1.30	1.07	
RbCl	41.39	5.03	3.58	3.43	38.61	1.79	0.74	2.98
					39.48	1.12	0.31	
					40.11	1.16	0.32	
					40.73	1.26	0.56	
					41.53	1.10	0.38	
					42.55	1.81	1.12	

T A B L E V (Continuación)

KBr	37.45	1.51	0.72	3.35	25.00	1.18	0.12	2.35
	38.64	0.81	0.48		25.85	1.00	0.12	
	39.65	0.89	0.56		26.43	0.95	0.14	
	40.36	1.49	0.31		26.96	0.89	0.30	
	40.90	1.01	0.26		27.29	0.74	0.24	
	41.47	0.64	0.29		28.64	0.89	0.57	
	42.00	0.62	0.73		29.85	1.03	0.86	
RbBr	37.19	2.32	1.03	3.25	25.94	1.24	0.75	1.92
	38.07	0.98	0.26		27.28	1.06	0.36	
	38.77	0.90	0.25		28.09	1.13	0.20	
	39.19	0.92	0.28		28.89	0.95	0.14	
	39.89	1.02	0.55		29.21	1.27	0.33	
	40.95	1.37	0.88		30.43	1.41	0.14	
KI	35.26	1.29	0.58	3.52	25.01	1.43	0.21	3.13
	35.98	0.62	0.16		25.84	0.91	0.15	
	36.52	0.72	0.42		26.49	0.91	0.32	
	37.31	0.81	0.61		27.28	1.01	0.39	
	38.26	0.88	0.76		28.28	1.09	0.72	
	39.34	1.14	0.99		29.20	1.02	0.57	
					29.96	1.11	0.77	

Tabla VI

Constantes de calibración para determinar la concentración de Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos estudiados a Tl.

Cristal	Constante de calibración en la relación $N(\text{mm}) = A \alpha_{\text{Eu}} (\text{cm}^{-1})$	Condiciones de la muestra de calibración (cm ²)	Concentración de Eu^{2+} (fracción molar)
NaCl(I)	12.2 ± 0.9	41,751	1.9670
NaCl(IIb)	11.0 ± 1.0	30,423	1.6429
KCl	13.5 ± 1.1	41,063	1.6004
RbCl	10.6 ± 0.3	40,950	1.6070
KBr	9.6 ± 0.8	39,809	1.730
RbBr	3.8 ± 0.7	39,216	1.721
KI	6.6 ± 0.5	37,202	1.913

Tabla VII

Coefficientes de distribución de Eu^{2+} en los cloruros alcalinos

Cristal	Concentración inicial C_0 (fracción molar)	Razón de crecimiento (mm/h)	Coefficiente de distribución	Ref.
NaCl	1×10^{-3}	3	0.054 ± 0.006	62
NaCl	1.05×10^{-4}	11	0.302 ± 0.009	Este trabajo
KCl	1.12×10^{-4}	11	0.163 ± 0.003	Este trabajo
RbCl	5×10^{-3}	3	0.015 ± 0.001	62
RbCl	5.43×10^{-4}	11	0.023 ± 0.001	Este trabajo

Los errores asignados al coeficiente de distribución corresponden a la desviación standar.

Tabla VIII.- Posición de los picos, anchos e intensidad de oscilador de la descomposición de las bandas de alta y baja energía de los espectros de Eu^{2+} en NaCl

Espectro	COMPONENTE DE ALTA ENERGIA				COMPONENTE DE BAJA ENERGIA			
	Posición del pico (10^3cm^{-1})	Ancho de banda (10^3cm^{-1})	Intensidad de oscilador (10^{-2})	Suma de f (10^{-2})	Posición de picos (10^3cm^{-1})	Ancho de banda (10^3cm^{-1})	Intensidad de oscilador (10^{-2})	Suma de f (10^{-2})
I	41.75	5.43	4.12	4.12	24.99	1.55	0.14	3.14
					26.08	1.23	0.10	
					27.02	1.26	0.41	
					27.74	1.19	0.27	
					28.51	1.21	0.36	
					29.27	1.62	0.62	
					30.40	1.91	1.15	
IIa	34.90	1.39	0.70	4.98	25.47	1.17	0.07	1.67
	35.93	1.41	0.36		26.21	1.15	0.09	
	36.66	1.48	0.53		27.00	1.16	0.14	
	37.64	1.50	0.93		27.75	1.24	0.10	
	38.32	1.57	0.97		28.53	1.36	0.20	
	40.09	1.69	0.35		29.25	1.23	0.15	
	41.57	2.24	0.64		30.42	1.87	0.79	
IIb	34.83	1.69	0.37	4.34	25.36	1.09	0.12	1.79
	35.91	1.21	0.34		26.21	1.06	0.13	
	36.68	1.15	0.39		26.98	1.10	0.17	
	37.62	1.30	0.82		27.72	1.15	0.11	
	38.33	1.41	1.02		28.59	1.24	0.20	
	40.03	1.23	0.55		29.25	1.21	0.11	
	41.20	2.15	0.75		30.33	1.41	0.54	

Tabla IX

Valores para el doblamiento 10 D_q de los distintos espectros de absorción óptica de los cristales de NaCl y KCl

Cristal	Centro de gravedad de la componente de alta energía (cm ⁻¹)	Centro de gravedad de la componente de baja energía (cm ⁻¹)	10D _q (cm ⁻¹)
NaCl (I)	41,754	28,794	12,960
NaCl (IIa)	38,187	29,012	9,175
NaCl (IIb)	38,428	28,648	9,780
KCl (I)	41,068	29,120	11,948
KCl (II)	41,046	28,637	12,409
Solución líquida de EuCl ₂ · H ₂ O (Ref. 66)	40,486	31,25	9,236

Tabla X.- Posición de los picos, anchos e intensidades de oscilador de la descomposición de las bandas de alta y baja energía de los espectros de Eu^{2+} en KCl.

Espectro	COMPONENTE DE ALTA ENERGÍA				COMPONENTE DE BAJA ENERGÍA			
	Posición de picos (10^3cm^{-1})	Ancho de banda (10^3cm^{-1})	Intensidad de oscilador (10^{-2})	Suma de f (10^{-2})	Posición de picos (10^3cm^{-1})	Ancho de banda (10^3cm^{-1})	Intensidad de oscilador (10^{-2})	Suma de f (10^{-2})
I	41.07	5.21	3.98	3.98	25.47	1.66	0.12	2.89
					26.39	1.43	0.17	
					27.30	1.24	0.33	
					28.07	1.29	0.31	
					29.10	1.42	0.53	
					29.63	1.57	0.37	
				30.63	1.63	1.06		
II	37.41	2.19	0.29	3.23	25.11	1.70	0.15	2.88
	38.94	1.96	0.63		25.97	1.39	0.16	
	40.15	1.85	0.62		26.80	1.14	0.31	
	40.92	1.73	0.65		27.61	1.28	0.32	
	41.96	1.65	0.59		28.54	1.37	0.50	
	43.03	2.05	0.82		29.25	1.64	0.27	
	44.64	2.04	0.23		30.03	1.91	1.20	