

00382

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**"EFECTOS DE LA IRRADIACION X EN HALOGENUROS  
ALCALINOS CON IMPUREZAS DIVALENTES"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)**

**P R E S E N T A**

**JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO**

00382  
1983.

MEXICO, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

# I N D I C E .

RESUMEN	R.1
PRESENTACION	P.1
CAPITULO 1 . INTRODUCCION	
1.1 Defectos	1
1.2 Daños producidos por la radiación ionizante	6
1.3 Procesos de formación de defectos por radiación.	11
1.4 Efectos de la temperatura y de las impurezas en la formación de defectos.	14
CAPITULO 2. TECNICAS Y ANTECEDENTES.	
2.1 Absorción Óptica.	34
2.2 Corrientes termoestimuladas CTE	43
2.3 Luminiscencia.	55
2.4 Antecedentes .	65
CAPITULO 3. EXPERIMENTOS. RESULTADOS.	
DISCUSION. CONCLUSIONES.	77
3.1 Irradiación X, absorción óptica y CTE de NaCl:Pb <sup>2+</sup> .	79
3.2 Eficiencias en la coloración F de las fases precipitadas de europio en KBr, KI y RbBr.	84
3.3 Tablas de resultados.	88
3.4 Análisis de resultados.	96
3.5 Conclusiones.	103
APENDICE A.1 . GRAFICAS	106
REFERENCIAS .	118

R E S U M E N .

Este es un trabajo de investigación experimental en el que se han tratado dos temas :

1. Efectos de la irradiación X en monocristales de NaCl : Pb<sup>2+</sup> .

Aquí, empleando las técnicas de absorción óptica y corrientes termoestimuladas (CTE), se ha estudiado el efecto de la irradiación X sobre la concentración de los dipolos impureza divalente-vacante catiónica. Para muestras con baja concentración de plomo ( ~ 100 ppm ) se ha concluido que la disminución de los dipolos  $\Delta N_d$ , se debe a dos causas : 1o) a cambios de valencia del plomo  $\Delta Pb^{2+}$ , y 2o) a captura,  $C_f$ , del defecto intersticial H, complementario del centro F, permitiendo la estabilización de éste último y dando lugar a la pérdida del momento dipolar. Es decir :  $\Delta N_d = \Delta Pb^{2+} + C_f$ . Para muestras con concentraciones más altas de plomo ( ~ 200 ppm ) se ha observado sin embargo que  $\Delta N_d \gg \Delta Pb^{2+} + C_f$ , proponiéndose que la disminución adicional de los dipolos es debida a un incremento en la formación de agregados de plomo. Estos resultados corroboran el modelo de Aguilar et.al. para el proceso de coloración en halogenuros alcalinos (44).

II. Efectos de las fases precipitadas de europio en la eficiencia de coloración a temperatura ambiente de KI, KBr, y RbBr : Eu<sup>2+</sup>.

Las fases precipitadas que forma el europio, bajo un tratamiento térmico especificado, han sido identificadas en trabajos previos dentro del proyecto de Propiedades Ópticas y Eléctricas de Sólidos. Las muestras fueron sometidas

das a los tratamientos respectivos (envejecimiento) para inducir la formación de las fases precipitadas de europio. Durante este proceso se fueron irradiando diversas muestras a dosis fija. Con los datos se graficó el coeficiente de absorción del centro F,  $\alpha_F$ , contra el tiempo de envejecimiento. Se ha observado que durante el envejecimiento a 70°C la eficiencia en la coloración aumenta conforme se generan las fases precipitadas para KBr:Eu<sup>2+</sup> y KI:Eu<sup>2+</sup>; en cambio, para RbBr:Eu<sup>2+</sup> dicha eficiencia disminuye. Además, durante el envejecimiento a 200°C la eficiencia en la coloración disminuye conforme se generan las fases precipitadas para los tres tipos de cristales.

Una vez generadas las fases precipitadas, se procedió a realizar las curvas de coloración ( $\alpha_F$  como función de la dosis) para la etapa I, obteniéndose como resultado general que las curvas de coloración dependen fuertemente de la fase precipitada presente. Las fases estables y metaestables tipo EuM<sub>2</sub> (M = I, Br) colorean menos que las fases metaestables tipo fase de Suzuki. Esto aclara el porqué de las contradicciones en la eficiencia de coloración de halogenuros alcalinos con impurezas divalentes reportadas en la literatura, y destaca la importancia de la caracterización previa de las fases precipitadas presentes. Cabe aclarar que sólo recientemente se han realizado dos trabajos sobre éste último punto<sup>(11, 93)</sup>.

Queda ahora investigar, dentro de un proyecto más amplio, por qué y cómo la habilidad para la captura del defecto intersticial H depende de las fases precipitadas, con lo cual se explicarán las diferencias en la eficiencia de coloración entre dichas fases.

## PRESENTACION

Este trabajo ha sido redactado con la finalidad de dar un panorama general dentro del cual se ubican los experimentos realizados. La razón para ello es que la información respectiva se encuentra distribuida en una gran cantidad de artículos y en algunos libros especializados. Es necesario elaborar un resumen que permita tener un acceso rápido y directo hacia algunos de los trabajos de investigación desarrollados dentro del proyecto de propiedades ópticas y eléctricas de sólidos del Instituto de Física. Por consiguiente parte de la presente tesis es una revisión bibliográfica, y otra parte es un reporte crítico de los experimentos reportados en ella.

Por coloración vamos a entender a la coloración F, es decir, el número de centros F creados durante la irradiación. La irradiación la especificamos por la razón de dosis, o energía que llevan los rayos X por unidad de tiempo al incidir sobre el material, y por la dosis (o dosis acumulada), que la entendemos como la energía total que los rayos X han comunicado al material durante un tiempo de irradiación específico.

En el capítulo I se señalan los defectos presentes dentro de los materiales, enfatizando los defectos generados por la irradiación X en los halogenuros alcalinos. Enseguida se resumen los mecanismos por medio de los cuales la radiación X genera estos defectos. Se prosigue indicando los efectos que tienen la temperatura y las impurezas en la generación de los defectos. Se hace énfasis en los modelos recientes acerca de la coloración F a temperatura ambiente, y

del efecto de las impurezas en este proceso. Al final, se señalan los problemas que se investigaron en este trabajo.

En el capítulo 2, secciones 2.1 a 2.3, se hace una descripción de las técnicas empleadas : absorción óptica, corrientes termoestimuladas (CTE) , y fotoluminiscencia. Para cada una de ellas se dice qué es lo que se mide, cuáles son sus bases teóricas, y se dá un diagrama de bloques junto con las especificaciones del equipo utilizado. En la sección 2.4 se dan los antecedentes que existen acerca de los problemas tratados, determinados a partir de las técnicas señaladas.

En el capítulo 3, secciones 3.1 y 3.2, se reportan los experimentos realizados y en la sección 3.4 se hace un análisis de los mismos. Por último, en la sección 3.5 se resumen las conclusiones obtenidas de este trabajo.

En el apéndice A.1 se presentan las gráficas que ilustran los resultados.

C A P I T U L O      I

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

## 1.1 DEFECTOS,

Los defectos que se presentan en un cristal pueden clasificarse de acuerdo a su dimensión en cuatro grupos<sup>(1)</sup>: 1.1a) defectos de dimensión cero o puntuales, 1.1b) defectos de una dimensión o de línea, 1.1c) defectos de dos dimensiones o defectos de superficie y 1.1d) defectos tridimensionales o de bulto.

### 1.1a) Defectos puntuales.

Son alteraciones en un punto del cristal perfecto. Pueden a su vez clasificarse en defectos intrínsecos y defectos extrínsecos. Algunos de estos defectos están ilustrados en la figura 1.1.

1) defectos intrínsecos. Son alteraciones de los átomos o iones que constituyen el cristal. Por ejemplo, un ión o átomo ausente constituye un sitio vacante dentro del cristal y es conocido como vacancia o defecto Schottky. Una vacancia de ión negativo representa una carga positiva para el cristal.

Un ión o átomo extra y que por lo tanto ocupa un sitio entre iones o átomos del cristal (sitio normalmente vacío) es conocido como defecto intersticial, o defecto Frenkel.

En cristales iónicos, como los halógenuros alcalinos, los defectos deben producirse de manera que se mantenga la estequiometría y la neutralidad eléctrica. Por lo tanto el defecto Schottky consiste de un par de vacancias: una de anión y otra de catión. El defecto Frenkel consiste de un ión intersticial y su vacancia respectiva. Estos defectos tienen una interacción electrostática y tenderán a

neutralizarse (por ejemplo, las dos vacancias se situarán lo más próximo posible, y en los defectos Frenkel habrá una tendencia mutua para eliminarse). Un anión intersticial se conoce como centro I o  $X^-$  (por ejemplo  $Cl^-$ ). Un átomo o ión que ha cedido un electrón, y que por lo tanto se ha hecho menos negativo, se conoce con el nombre de hueco o centro  $V_k$  (o bien se dice que el átomo o ión ha capturado un hueco). Al defecto que resulta de capturar un electrón por un átomo o ión del cristal se le identifica con el nombre del ión formado.

Una vacante de ión negativo que ha capturado el número necesario de electrones para neutralizarse se conoce como centro F. Este es el defecto más importante dentro de este trabajo. Un centro F que ha capturado un electrón adicional se conoce como centro  $F^-$ . Un centro F que ha cedido un electrón se conoce como centro  $F^+$ . En los halogenuros alcalinos, dos iones halógenos que han cedido un electrón (atrapado un hueco) y que se acercan en dirección  $\langle 110 \rangle$  es conocido como centro  $X_2^-$  (por ejemplo  $Cl_2^-$ ). El electrón cedido debe ser capturado en otro sitio para evitar la recombinación. Estrictamente este no es un defecto puntual, pues tiene asignados dos sitios de la red cristalina, pero se considera como tal.

Un átomo intersticial de halógeno (ión halógeno que ha cedido un electrón y que se encuentra en una posición intersticial) ligado a un ión halógeno con el que comparte un sitio de la red es conocido como centro H ó  $X^0$  (por ejemplo  $Cl^0$ ). Su diferencia con respecto al defecto anterior es que hay asignado solo un sitio del cristal para este defecto.

ii) Defectos extrínsecos. Están constituidos por

átomos ó iones distintos a los que forman el cristal y en general son conocidos como impurezas . La impureza puede reemplazar a un ión o átomo de la red y es conocida como impureza sustitucional. Si ocupa una posición entre iones ó átomos (normalmente vacfa) se conoce como impureza intersticial.

En cristales iónicos monovalentes una impureza divalente sustitucional de catión requerirá de la presencia de una vacante de ión positivo para preservar la neutralidad eléctrica del cristal. Considerando que la impureza y la vacante tienen cargas opuestas, la interacción electrostática atractiva entre ellas las llevará a tratar de situarse lo más próximo posible. El defecto formado por una impureza divalente próxima a una vacante de ión positivo es conocido como dipolo impureza - vacante ó D. Este defecto posee un momento dipolar eléctrico distinto de cero. Este tipo de defecto es también de los más relevantes para el presente trabajo.

La asociación de los distintos defectos puntuales dá lugar a otros defectos cuya dimensión vá aumentando conforme prosigue la agregación de más defectos.

En 1972 Sonder y Sibley (2) propusieron una serie de reglas para denotar a los defectos, fundamentalmente los puntuales, presentes en cristales iónicos. Estas reglas han sido extendidas por Itoh (3) y Agulló-López et. al. (4). La notación de los defectos señalados se ha hecho de acuerdo a estas reglas. Siguiendo dichas reglas, algunos de los productos de asociación de defectos puntuales son: centro  $I_A$ , intersticial asociado a una impureza monovalente sustitucional de catión. Centro  $I_2$ , intersticial asociado a una impureza divalente sustitucional de catión. Centro  $H_A$ , átomo intersticial (centro H)

asociado a una impureza monovalente sustitucional de catión. Centro  $H_2$ , átomo intersticial asociado a una impureza divalente sustitucional de catión. Centro  $F_2$ , centro F vecino a una impureza divalente sustitucional de catión. Centro  $H_D$ , átomo intersticial asociado a un dipolo impureza - vacante. Centro  $F_2$ , es la asociación de dos centros F. Centro  $H_2$ , es la asociación de dos centros H.

Los defectos puntuales ilustrados en la figura 1.1 son ejemplos de los denominados centros de color.

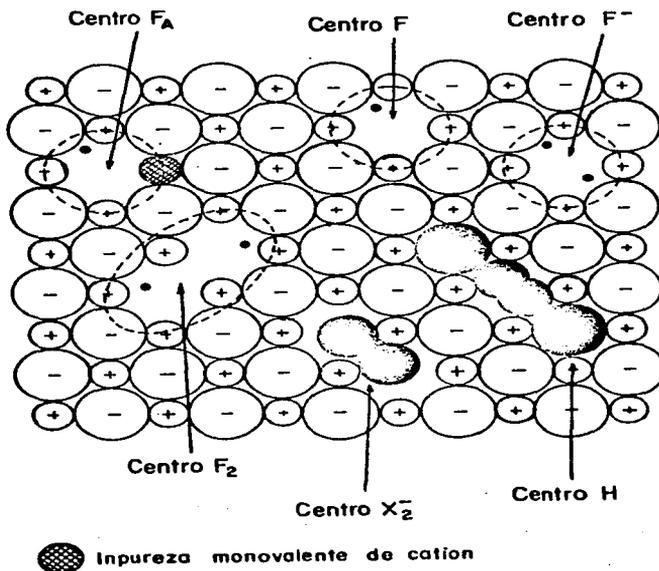


Fig. 1.1. Modelos de algunos defectos puntuales; éstos son algunos de los centros de color más conocidos en halogenuros alcalinos.

1.1 b) Defectos de una dimensión o de línea.

Estos defectos son conocidos en general como dislocaciones. Una dislocación es la línea donde termina un plano extra dentro de un cristal. Este plano extra se forma al desplazar en forma incompleta una región de un cristal sobre otra. Las dislocaciones son los defectos que afectan de manera sustancial las propiedades mecánicas de un sólido.

1.1 c) Defectos de dos dimensiones o defectos que forman superficies.

Son los defectos que dan lugar a superficies en un cristal. Por ejemplo, las fronteras de grano son superficies que separan dos regiones con distinta orientación dentro de un cristal. Otro ejemplo son las fallas de apilamiento, que son planos extras que surgen por el desacoplamiento de planos vecinos en cristales cúbicos centrados en las caras y en cristales de estructura hexagonal compacta<sup>(5)</sup>. Las interfases entre el sólido y gases vecinos, que son llamadas superficies libres, son otro ejemplo. Los planos entre regiones con distinta estructura electrónica, conocidos como fronteras de dominio, son un ejemplo adicional.

1.1 d) Defectos tridimensionales o de bulto.

Son los defectos de mayor dimensión. Se tienen por ejemplo a las cavidades, que son espacios vacíos ó con gases, de gran volumen, dentro del material. Otro ejemplo son las grietas, que son espacios vacíos o con gases de gran longitud dentro de un material. Como ya se indicó, la agregación de defectos puntuales puede llegar a formar defectos tridimensionales. Por ejemplo, la agregación de vacancias puede llegar a formar microcavidades, la agregación de impu-

rezas puede dar lugar a la formación de segundas fases precipitadas. Este último proceso es de gran importancia en este trabajo y será ampliado más adelante (sección 1.4).

## 1.2 DAÑOS PRODUCIDOS POR LA RADIACION IONIZANTE.

La radiación ionizante es aquella capaz de formar iones dentro de un material, esto es, radiación que puede sacar electrones de los átomos o iones que constituyen el material. Como ejemplo están los rayos X y  $\gamma$ , y el bombardeo con partículas cargadas o neutras (rayos  $\alpha$ , neutrones, protones, electrones).

Normalmente los halogenuros alcalinos cristalinos son transparentes a la luz visible. Esto se debe a que la región de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción es del orden de 9 a 10 electrónvolts, y los fotones de la luz visible tienen energías comprendidas entre 1.2 y 3.1 eV, por lo que no son absorbidos.

Cuando los cristales de los halogenuros alcalinos se someten a radiación X, se generan algunos de los defectos señalados anteriormente. Varios de estos defectos tienen niveles de energía localizados dentro de la región prohibida, como se ilustra en la figura 1.2. Estos defectos pueden ser excitados por la luz visible; la absorción de luz visible hará que los cristales se vean coloreados y por eso estos defectos son conocidos como centros de color.

Los daños que produce la radiación ionizante pueden clasificarse en tres grupos: 1.2 a) defectos electrónicos, 1.2 b) defectos iónicos y 1.2 c) defectos de gran extensión. A su vez estos defectos pueden ser formados por

tres tipos de procesos: 1.3 a) procesos electrónicos, 1.3b) Procesos de radiólisis y 1.3 c) colisiones elásticas.

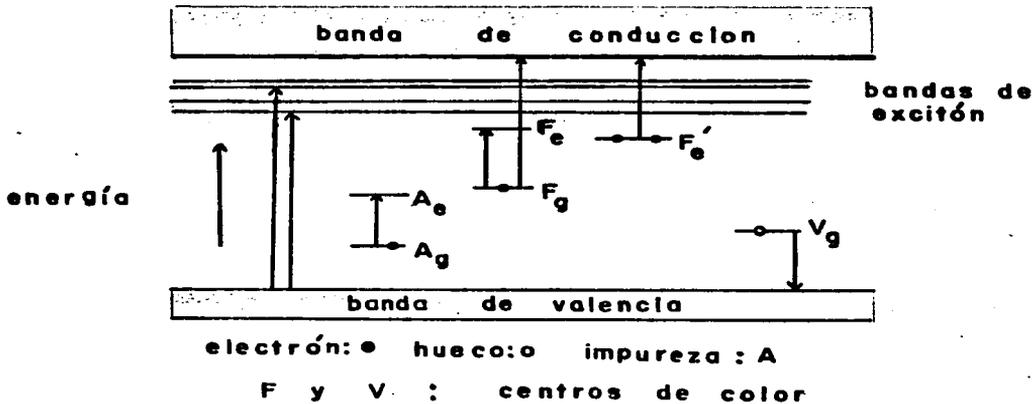


Fig. 1.2 Representación esquemática de la estructura de bandas de cristales de halogenuros alcalinos, ilustrándose las transiciones asociadas a niveles de energía de defectos dentro de la región prohibida. El subíndice g se emplea para el estado base y el e para el estado excitado.

### 1.2 a) Defectos electrónicos.

Son los defectos que se forman al capturar o ceder cargas, e incluyen a los cambios de valencia de defectos previos de la red y de las impurezas. Como ejemplos de defectos formados al capturar cargas están el centro  $X_2^-$ , el centro F, el centro  $F_A$ , el centro  $F_Z$ . Como ejemplo de cambio de valencia de los defectos están los centros  $F^+$  y  $F^-$ . Como ejemplo de cambio de valencia de las impurezas están la oxidación ( $Z^{2+} \rightarrow Z^{3+}$ ) y la reducción de ellas ( $Z^{2+} \rightarrow Z^+$ ,  $A^+ \rightarrow A^0$ ).

La sección para la captura de electrones o huecos depende del tipo de impureza y de la naturaleza de la red.

En 1937 De Boer (6) propuso un modelo para el centro F. El modelo consiste en un electrón capturado por una vacancia de ión negativo. La banda de absorción óptica de este centro (banda F), se debe a la excitación del electrón del centro F, desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado. Stockmann (7), consideró válido el modelo de De Boer y reemplazó la vacancia por una caja cúbica de paredes impenetrables de lado a, siendo a el parámetro de la red. El potencial por lo tanto está dado por:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < 0, r > a \\ 0 & 0 < r < a \end{cases} \quad (1.1)$$

La solución de la ecuación de Schrodinger con este potencial da las funciones propias:

$$\psi_{lmn} = \left(\frac{8}{a^3}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi lx}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi my}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi nz}{a}\right) \quad (1.2)$$

y las energías propias:

$$E_{lmn} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (l^2 + m^2 + n^2)}{2ma^2} \quad l, m, n=1, 2, \dots \quad (1.3)$$

La energía del estado base es  $E_{111} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$  y la del primer estado excitado (triplemente degenerado) es  $E_{\{112\}} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{ma^2}$  con  $\{112\}$  las permutaciones de estos tres números, por lo que la energía de transición del estado base al primer estado excitado está dada por:

$$E_F = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (1.4)$$

Este modelo simple indica que la dependencia de la energía de la absorción del centro F varía como  $a^{-2}$ . Mollwo e Ivey<sup>(8)</sup> habían encontrado previamente, a partir de datos experimentales, que  $E_F = 17.7a^{-1.84}$  eV, por lo que el modelo da una buena aproximación.

Modelos más realistas consideran a la vacancia como un pozo de potencial finito y añaden un término coulombiano al potencial que depende como  $e^2/r$ <sup>(9)</sup>. Con esto la ecuación de Schrodinger da como resultado que  $E_F$  varíe como  $a^{-n}$  con  $n < 2$ . Dawson y Pooley<sup>(9)</sup> han revisado la dependencia de  $E_F$  con el parámetro de la red y han concluido que

$$E_F = 57.36a^{-1.772} \text{ eV} \quad (1.5)$$

lo cual se ajusta mejor a los datos experimentales, como muestra la figura 1.3 .

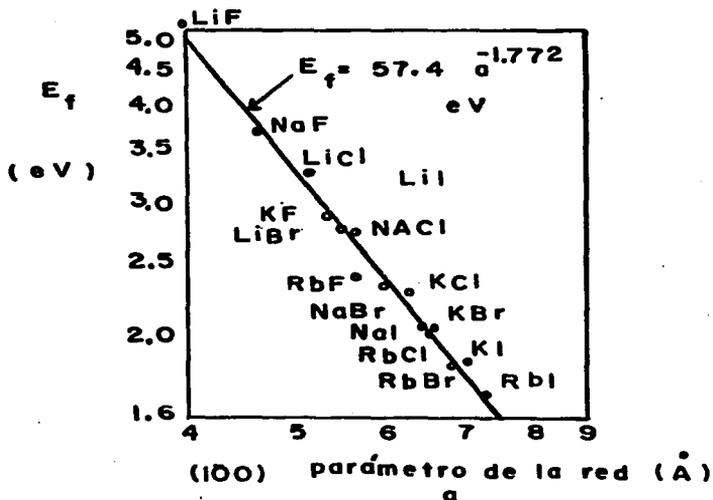


Fig. 1.3 Dependencia de  $E_f$  con el parámetro de la red en halogenuros alcalinos.

### 1.2 b) Defectos iónicos.

Son los defectos originados por desplazamientos de los iones o átomos de la red. Por ejemplo están la formación de vacancias (defectos Schottky), la agregación de vacancias y los defectos intersticiales I y H. El centro H es un ejemplo de cambio simultáneo de valencia y de posición de un ión, producido por la radiación. La radiación puede promover también la formación de agregados de defectos, por ejemplo, agregados de impurezas (10,11).

### 1.2 c) Defectos de gran extensión.

Son defectos producidos al irradiar con dosis altas y/o a altas temperaturas. Ejemplos de ellos son las dislocaciones y las cavidades generadas por irradiación.

### 1.3 PROCESOS DE FORMACION DE DEFECTOS POR RADIACION.

#### 1.3 a) Procesos electrónicos.

Consisten en la absorción de la energía radiante, produciéndose ionización, excitación o energía cinética de los electrones de valencia de los iones, átomos o impurezas del cristal. Para energías de los fotones de la radiación entre 0.01 y 0.5 MeV se producirá efecto fotoeléctrico, esto es, la energía de los fotones se transformará en energía de ionización y en energía cinética de los electrones. Para energías entre 0.5 y 5 MeV aparece un segundo mecanismo: el efecto Compton. Un fotón transfiere solo parte de su energía a un electrón del cristal y se forma un fotón dispersado que lleva el resto de la energía. A energías arriba de 1.02 MeV se vuelve importante la formación de pares electrón - positrón.

Un electrón excitado a la banda de conducción deja un sitio vacío en la banda de valencia y con carga opuesta, esto es, un hueco. Después de la excitación el electrón o el hueco deben moverse y ser capturados por algún defecto de la red, pues de lo contrario se recombinarán, restableciéndose la condición original y emitiendo un fotón. En los halogenuros alcalinos los electrones excitados a la banda de conducción pueden moverse con mayor facilidad que los huecos en la banda de valencia. El movimiento de estos últimos solo se observa a temperaturas altas (en KCl del orden de los 200 K).

#### 1.3 b) Procesos de radiólisis.

A partir de excitaciones electrónicas se originan

una serie de reacciones que ocasionan la formación y separación de defectos iónicos. Este mecanismo de radiólisis involucra dos tipos de procesos: i) el proceso primario, por medio del cual la radiación forma centros F y H estables, e ii) los procesos secundarios, que consisten en la estabilización de los defectos intersticiales (H) por defectos (dipolos, vacantes, etc.).

i) Proceso primario. A la fecha está bien establecido que la radiación ionizante en los halogenuros alcalinos produce pares electrón - hueco, los cuales se relajan dando lugar a un excitón autoatrapado<sup>(4)</sup>. El excitón decae en forma no radiativa y da lugar a defectos Frenkel consistentes en parejas de centros F y H<sup>(12, 13, 14)</sup>: Un ión de halógeno,  $X^+$ , se mueve hacia una posición intersticial cediendo su electrón a su vacancia (formando un centro F) y comparte con otro ión halógeno vecino un sitio de la red (formándose el centro H). Esto ha sido determinado por experimentos con radiación pulsada por Ueta et. al.<sup>(15)</sup>. La recombinación electrón - hueco (decaimiento del excitón) proporciona no solo energía sino también impulso. Este último da lugar a la separación de los defectos F y H. Por experimentos de "sputtering" se ha determinado que la separación se efectúa por medio de una cadena de colisiones de reemplazo de los iones de halógeno involucrados en el centro H<sup>(16, 17)</sup>. Algunos de los pares Frenkel, cuya separación no es suficiente, se aniquilan rápidamente y no contribuyen a la rapidez primaria de producción de defectos.

ii) Procesos secundarios. Tanto las vacancias como los iones y átomos intersticiales se mueven a través de la red re combinándose o siendo capturados por otros defectos, dando

lugar así a la formación de los demás defectos señalados en la sección 1.2 . Los procesos secundarios son inducidos tanto térmicamente como por radiación. Consisten fundamentalmente en la captura de los defectos intersticiales de halógeno (complemento de los centros F) en trampas que pueden ser las vacancias o en el caso de cristales dopados con impurezas divalentes, los dipolos formados por la impureza y la vacancia.

### 1.3 c) Colisiones elásticas.

Cuando se irradia con partículas se produce movimiento de los átomos o iones del material debido a la transferencia de momento y energía.

Si los cristales de halógenuros alcalinos se irradian con partículas, no solamente se producen daños por colisiones elásticas, sino también grandes daños por radiólisis<sup>(2)</sup>. Esto hace difícil diferenciar los daños producidos por colisiones de los producidos por radiólisis, por lo que en general no se acostumbra irradiar con partículas este tipo de cristales.

En nuestro caso la irradiación se realizó con rayos X, por lo que este proceso no intervino.

#### 1.4 EFECTOS DE LA TEMPERATURA Y DE LAS IMPUREZAS EN LA FORMACION DE DEFECTOS .

Aquí queremos revisar algunos de los efectos que tienen la temperatura y la concentración de impurezas en la coloración F. La temperatura afecta básicamente la movilidad de los defectos.

Se distinguen por convención tres regiones de temperatura<sup>(4)</sup> : 1.4 a) Temperaturas bajas. Depende del halogenuro particular, pero generalmente alcanza los 30 °K . En esta región todos los defectos son inmóviles. 1.4 b) Temperaturas intermedias. Se extiende de  $\approx 30$  °K hasta cerca de temperatura ambiente  $T_a$  ( $\approx 250$  °K ). Aquí los defectos intersticiales H e I son móviles, pero las vacancias no lo son . 1.4.c) Temperaturas altas. De 250 °K en adelante. Aquí tanto las vacancias como los demás defectos son móviles. En esta región los efectos de la dosis y de la relajación térmica del centro F son muy importantes.

1.4 a) Región de temperaturas bajas. En cristales puros, los centros que se forman al irradiar son los F, F<sup>+</sup>, H, I y V<sub>k</sub>. Las impurezas monovalentes a altas concentraciones ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) reducen la coloración F(19,20). Esto se ha explicado pensando que el excitón, formado por la radiación, se ve perturbado por la impureza, con lo cual se inhibe su decaimiento no radiativo y por lo tanto se difunde hacia ella. El campo de esfuerzos alrededor de la impureza puede detener también la cadena de colisiones iniciada en el evento primario y favorecer así la recombinación de F y H, inhibiendo la coloración.

Para impurezas que atrapan electrones como Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup> y Pb<sup>2+</sup>, Kondo (20) ha mostrado que a altas concentraciones disminuye la concentración de saturación del centro F. Esto se explica porque la impureza captura un electrón, reduciendo su valencia, con lo cual se inhibe la eficiencia de recombinación del excitón.

En resumen, tanto las impurezas monovalentes como las divalentes, en altas concentraciones, reducen la coloración F. Dependiendo del tipo particular de impureza, los mecanismos que operan para esta inhibición son: captura de electrones, inhibición del decaimiento del excitón o suspensión de la cadena de colisiones.

1.4 b) Región de temperaturas intermedias. En esta región la coloración F se ve fuertemente influenciada por los mecanismos secundarios. Los centros I y H son móviles cerca de los 50 K. La producción de electrones por la radiación puede incrementar la movilidad de los intersticiales. La formación de agregados de centros F entre 170 K y 200 K in

dica que las vacancias de ión negativo son móviles en este intervalo de temperaturas.

Las impurezas incrementan la coloración en esta región. Esto se debe a que las impurezas capturan a los centros H impidiendo la recombinación de F y H, con lo cual se estabilizan los F.

Las impurezas de catión monovalente con radio menor que el del catión original aumentan la eficiencia de la coloración, como lo ha probado Giuliani<sup>(21)</sup>. Para impurezas con radio mayor, no hay efecto en la coloración. El incremento se ha asociado con la formación de centros  $H_A$ .

Para impurezas divalentes de catión, la situación es más complicada debido a la presencia de la vacancia de catión necesaria para preservar la neutralidad eléctrica, y debido a la formación de agregados y fases precipitadas. Sin embargo esto último afecta más a temperaturas altas. Una conclusión general es que las impurezas divalentes aumentan la producción de centros F<sup>(22,23,24,25)</sup>. La explicación es similar: las impurezas capturan centros H impidiendo la recombinación de F y H.

Para impurezas que capturan electrones como el  $Pb^{2+}$  o el  $Tl^+$  se ha observado un incremento en la coloración como función de la concentración de las impurezas, hasta las 100 partes por millón<sup>(22)</sup> (ppm). Para concentraciones mayores se ha observado una disminución en la coloración con la formación adicional de estados reducidos de la impureza,  $Pb^+$  o  $Tl^0$ . Estos resultados se han interpretado considerando que las impurezas actúan como centros de re-

combinación preferencial de electrones y huecos, inhibiendo la captura de Intersticiales H<sup>(26)</sup>. También se ha interpretado la reducción en términos de procesos electrónicos competitivos que dan lugar a que la razón  $F^+/F$  se incremente en presencia de estas impurezas, por lo cual los centros F disminuyen debido a la formación de centros  $F^+$ , lo cual ha sido observado experimentalmente (22,27,28).

1.4 c) Región de temperaturas altas. Debido a la menor dificultad experimental para irradiar a temperatura ambiente, la mayor parte de los trabajos sobre coloración F se han realizado a esta temperatura. Sin embargo, el número de defectos móviles y de mecanismos presentes que afectan la coloración, es mucho mayor, por lo que la explicación de los comportamientos observados se vuelve más difícil.

En la figura 1.4 se muestra una curva de coloración F típica, obtenida a temperatura ambiente; la curva consta de tres etapas.

La etapa I corresponde al crecimiento rápido inicial de los centros F. La etapa II es una etapa de estabilización del número de centros F y puede aproximarse por una recta de pendiente pequeña. La intersección de esta recta con el eje vertical da el número de centros F de saturación de la etapa I, conocido como eficiencia de coloración de la primera etapa. La etapa III es un nuevo crecimiento del número de centros F. La curva de color cambia drásticamente con la razón de dosis, por lo que las comparaciones entre curvas de color obtenidas bajo diferentes condiciones deben hacerse con precaución.

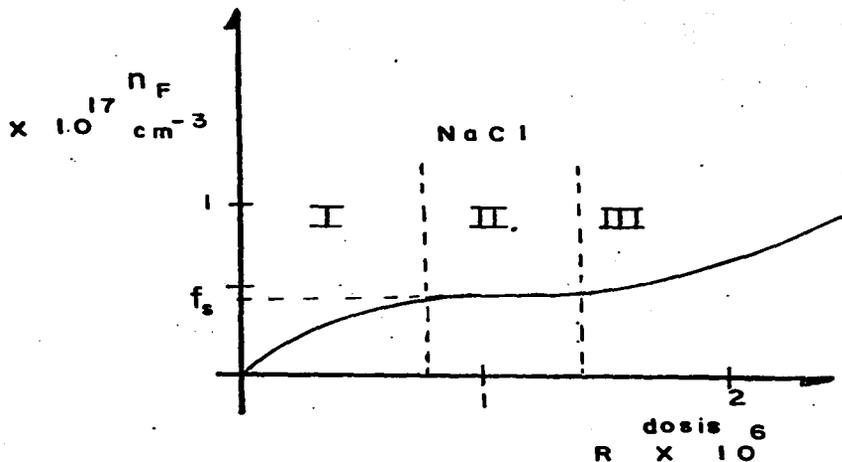


Fig. 1.4. Curva típica de coloración F obtenida a temperatura ambiente  $T_a$ .

La forma de la curva de color ha sido entendida razonablemente (29-32). La etapa I está asociada con la captura de los Intersticiales H en los defectos preexistentes, tales como las vacancias de catión, los dipolos y los agregados de dipolos; esta etapa ha sido la más estudiada. El nivel de saturación varía como la raíz cuadrada de la concentración de impurezas (2). Este nivel de saturación depende, también de la rapidez de dosis y de la

temperatura de irradiación, lo cual indica que hay un proceso térmicamente activado y que las reacciones directas (formación de centros F) y las reacciones inversas (des - trucción de centros F o inhibición de su formación) tienen diferentes dependencias con la dosis.

El equilibrio entre los dos procesos opuestos, saturación de las trampas y liberación (bien por la radiación o bien por la temperatura) de algunos de los intersticiales capturados, da lugar a la etapa estacionaria II. En esta etapa se forman algunos agregados de intersticiales, que constituyen puntos de nucleación para una mayor agregación de intersticiales.

El rápido crecimiento de los núcleos de inters - ticiales estables, por medio de la captura de más intersti - ciales, es la causa de la etapa III.

El efecto neto de las impurezas en la curva de coloración F consiste generalmente en incrementar el nivel de saturación de la primera etapa, aumentar la longitud de la etapa II, e inhibir la etapa III. Esto ocurre tanto para las impurezas de catión monovalentes como para las divalentes. El aumento en la etapa I y la inhibición en la etapa III da lugar a que las curvas para cristales con diferente concentración de impurezas se crucen. Un ejemplo de esto se observa en la figura 1.5 para  $KCl:Pb^{2+}$ .

Como se mencionó, las impurezas divalentes de ca - tión introducen igual número de vacancias positivas. Las impurezas y las vacancias se atraen electrostáticamente, pues tienen cargas opuestas, y tienden a formar dipolos. Ha habi

do controversias acerca de si son las vacancias aisladas o si son las vacancias ligadas a impurezas, i.e. los dipolos, los que estabilizan a los centros F. En 1966 Ikeya et. al. (25), realizaron irradiaciones de NaCl con  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  con rayos X. Concluyeron que son las vacancias aisladas las que dan lugar a los centros F, o dicho en otros términos, son las vacancias aisladas las que capturan a los intersticiales. Su conclusión se basó en los siguientes argumentos. Primero, el resultado obtenido de que para todas las impurezas divalentes estudiadas la eficiencia de coloración de la primera etapa,  $f_s$ , resultó proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas :  $f_s \propto \sqrt{s}$ .

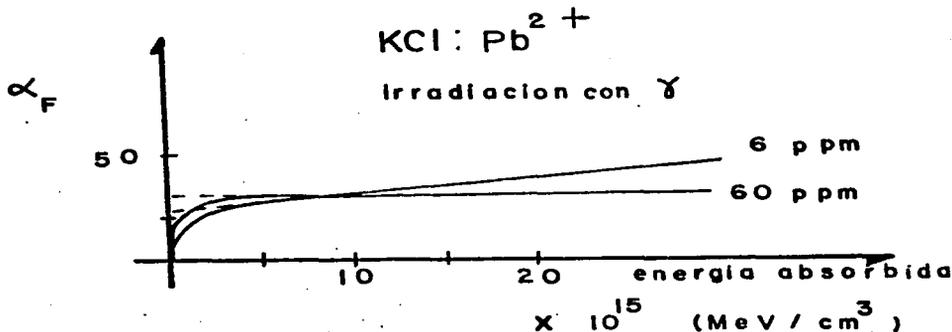


Fig. 1.5 Incremento que causan las impurezas en el nivel de la etapa I e inhibición de la etapa III. (De Sibley et. al. (33)).

Además consideraron los cálculos de Lidiard (34) para el equilibrio termodinámico entre el número de vacancias aisladas y el de vacancias ligadas en dipolos, que en fracción molar podemos representar por  $N_+/N_0$  y  $S/N_0$  respectivamente, con  $N_0$  el número de sitios de halógeno por mol, cuyo resultado es (2) :

$$\frac{N_+^2}{N_0 (S-N_+)} = e^{-E/kT} \quad (1.6)$$

Con E la energía libre de asociación de una vacancia y una impureza. Si se consideran energías de asociación  $E \approx 10^{-1}$  eV, lo cual está de acuerdo con datos de Jain (35), la mayor parte de las vacancias estarán ligadas en dipolos (2), y la ecuación (1.6) queda:

$$\frac{N_+}{N_0} \approx \sqrt{\frac{S}{N_0}} \quad (1.7)$$

y entonces,

$$f_S \approx \sqrt{\frac{S}{N_0}} \approx \frac{N_+}{N_0}$$

$$f_S \approx \frac{N_+}{N_0} \quad (1.8)$$

Además los datos de conductividad que obtuvieron indican que el decremento en la conductividad al irradiar es directamente proporcional a la concentración de centros F generados. En 1971 Chowdari e Itoh (36) obtuvieron una conclusión similar al irradiar  $KCl:Eu^{2+}$ .

Por otra parte, desde 1962 Hayes había sugerido que eran más bien los dipolos los responsables de la estabilización de los centros F. Los trabajos recientes de Marat - Mendes et. al. (38-41) y de López et. al. (42,43), han mostrado que aunque las vacancias de catión aisladas son trampas para los intersticiales, son los dipolos y los primeros agregados los que juegan un papel fundamental en estabilizar a los centros F.

Además se ha observado que la transición de la etapa I a la etapa II no involucra la saturación de las trampas formadas por los dipolos. Esto llevó a plantear un modelo en el cual la saturación de la primera etapa es un proceso dinámico en lugar de un proceso de llenar trampas. Este modelo fue desarrollado por Aguilar et. al. (44) en 1981, basándose en el modelo previo de Agulló - López et. al. (31). El modelo considera que son las impurezas, i.e. los dipolos, las trampas que capturan a los centros interticiales H. Estas trampas no son saturables, por lo que pueden seguir capturando dos, tres y más intersticiales. Sin embargo el modelo considera que en el proceso de agregación de intersticiales, uno de los agregados intermedios es muy inestable y de corta duración. Este agregado inestable es el responsable de la etapa II. En particular se considera que la captura de un intersticial por una trampa inicialmente vacía produce un centro estable y es el responsa-

ble de la etapa I. La captura de un intersticial adicional por esta trampa produce un centro inestable, de vida corta, el cual, después de la captura de uno ó más intersticiales adicionales, se transforma en un centro estable a partir del cual procede la agregación de más intersticiales. Como se vé, este es un modelo de nucleación heterogénea, pues no considera la agregación de intersticiales H en intersticiales H, sino solo en impurezas.

Se indentifica por  $f$  a la concentración de centros F, por  $l$  la concentración de intersticiales libres,  $s_0$  la concentración de trampas vacías,  $s_1$  la concentración de trampas que han capturado un intersticial,  $s_2$  la concentración de trampas que han capturado dos intersticiales y por  $a$  la concentración de trampas que han capturado tres o más intersticiales en un instante dado; por  $\sigma$  se denota la rapidez de captura de un intersticial por un centro F o una trampa vacía o una trampa con un intersticial o con dos intersticiales; por  $\sigma_a$  se denota la rapidez de captura de un intersticial por un agregado; por  $\beta$  la rapidez de liberación térmica de un intersticial de una trampa que ha capturado un  $l$  y por  $\alpha$  la rapidez de liberación térmica de un intersticial de una trampa que ha capturado dos  $l$ ; por  $g$  la rapidez de formación de defectos producidos por la radiación, la cual es constante para una razón de dosis constante.

Las ecuaciones cinéticas del modelo son:

$$\frac{df}{dt} = g - \sigma f \quad (1.9)$$

$$\frac{df}{dt} = g + \beta s_1 + \alpha s_2 - \sigma_i f - \sigma_i s_0 - \sigma_i s_1 - \sigma_i s_2 - \sigma_a i a \quad (1.10)$$

$$\frac{ds_0}{dt} = \beta s_1 - \sigma_i s_0 \quad (1.11)$$

$$\frac{ds_1}{dt} = \alpha s_2 + \sigma_i s_0 - \sigma_i s_1 \quad (1.12)$$

$$\frac{ds_2}{dt} = \sigma_i s_1 - \alpha s_2 - \sigma_i s_2 \quad (1.13)$$

$$\frac{da}{dt} = \sigma_i s_2 \quad (1.14)$$

La ecuación (1.9) dice que  $f$  crece con la formación de defectos y disminuye por la recombinación de  $i$  con  $f$  (H y F). (1.10) dice que los intersticiales  $i$  crecen con la formación de defectos, con la liberación térmica de  $i$  por trampas que han capturado uno y dos  $i$ ; disminuye con la

recombinación de  $i$  con  $f$  ( $H$  y  $F$ ), y con la captura de intersticiales por trampas vacías, trampas con un  $i$ , trampas con dos  $i$  y agregados.

La ecuación (1.11) dice que el número de trampas vacías aumenta con la liberación térmica de intersticiales por trampas que han capturado un  $i$ , y disminuyen con la captura de intersticiales en trampas vacías. La ecuación (1.12) dice que el número de trampas que ha capturado un  $i$  crece con la liberación térmica de intersticiales por trampas que han capturado dos  $i$ , y por captura de un intersticial en una trampa vacía, y disminuye por captura de un intersticial en una trampa que ya ha capturado un  $i$ . La ecuación (1.13) dice que las trampas con dos intersticiales aumentan con la captura de  $i$  por trampas con un  $i$  y disminuyen tanto por liberación térmica de intersticiales de trampas con dos  $i$ , como por captura de intersticiales por trampas con dos  $i$ . Por último (1.14) dice que los agregados crecen con la captura de intersticiales por trampas con dos  $i$ .  $\sigma$  se considera de la forma <sup>(44)</sup>:

$$\sigma = \frac{v_0 e^{-E/kT}}{N} \quad (1.15)$$

Con  $N$ , número de moléculas por unidad de volumen,  $E$  la energía de activación para el movimiento de intersticiales y  $v_0$  un factor de frecuencia  $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Además se considera que  $a = 0$ ,  $f = 0$ ,  $i = 0$ ,  $a = 0$ ,  $s_0 = s$  (concentración inicial de impurezas).

Para resolver las ecuaciones no lineales (1.9 - 1.14) se emplea un programa de computadora que sigue un proceso iterativo para determinar los valores de las concentraciones de cada defecto. Se introducen valores para  $\rho$  y  $\sigma$  obtenidos de datos experimentales. Ajustando valores de  $\alpha$  y  $\beta$  se logra predecir la estructura de tres etapas, como se muestra en la figura 1.6, así como la variación de la coloración con la concentración de impurezas y con la dosis.

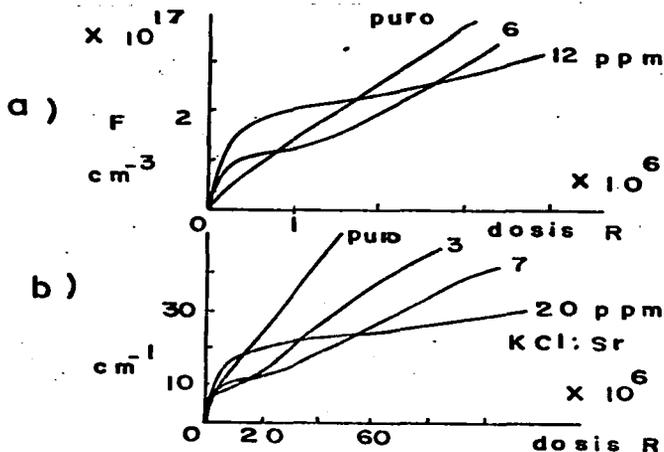


Fig. 1.6 a) Curva simulada de coloración obtenida de la solución de las ecs. (2.9) a (2.14). b) Curva experimental (de Aguilar et. al. (44)).

Para la etapa I se hacen las siguientes consideraciones: básicamente la transformación que ocurre es

$s_0 + s_1$  y  $s_2 \approx 0$ ,  $\sigma i s_1 \approx \alpha s_2$ ,  $a = 0$ , por lo que las ecuaciones quedan:

$$\frac{df}{dt} = g - \sigma i f \quad (1.16)$$

$$\frac{di}{dt} = g + \beta s_1 - \sigma i s_0 - \alpha i s_1 - \sigma i f \quad (1.17)$$

$$\frac{ds_0}{dt} = \beta s_1 - \sigma i s_0 \quad (1.18)$$

y las demás ecuaciones son cero.

Ahora bien, al alcanzar el nivel de saturación de la etapa I,  $di/dt = 0$ ; con esta condición la ecuación (1.17) da:

$$i = \frac{\beta s_1 + g}{\sigma (s_0 + f)} = \frac{\beta s_1 + g}{\sigma s} = \frac{\beta f + g}{\sigma s} \quad (1.19)$$

pues  $s_0 + f = s$  y  $f = s_1$ . Sustituyendo (1.19) en (1.16) se obtiene:

$$\dot{f} = g - \frac{\beta f^2 + g}{s} \quad (1.20)$$

Para el nivel de saturación  $f_s$ , ocurre que  $\dot{f} = 0$ , con lo cual (1.20) da:

$$\beta f^2 + g f - g_s = 0 \quad (1.21)$$

Ahora bien, al usar rayos X,  $g \leq 10^4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  y si la concentración de impurezas no es muy baja  $f_s \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y a  $T_a$   $\beta \in [10^{-2}, 10^{-3}] \text{ seg}^{-1}$ , por lo que  $\beta f_s \gg g$ . Con esto (1.21) da como resultado:

$$f_s = \sqrt{\frac{g_s}{\beta}} \quad (1.22)$$

La ecuación (1.22) predice que el nivel de saturación de la etapa I es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas, lo cual coincide con la observación experimental. Aún más, la ecuación (1.22) predice también que  $f_s$  es proporcional a la raíz cuadrada de la dosis  $g$ . Un experimento reciente (45), ha confirmado esta predicción.

Comins y Carragher (46) han desarrollado un modelo en el que se consideran también a las impurezas (los dipolos) como las trampas fundamentales de los Intersticiales H. Aunque sus ecuaciones son un poco diferentes, y consideran que la rapidez de liberación de Intersticiales es más

bien inducida por la radiación que por la temperatura, bajo condiciones particulares predicen una ecuación similar a la (1.22). Por lo tanto es un modelo que coincide con el de Aguilar et. al. en la etapa I.

Por lo anterior, el hecho de que experimentalmente  $f_s$  sea proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas no indica cuales son las trampas que capturan a los intersticiales producidos por la irradiación, pues tanto Ikeya como Aguilar, con hipótesis opuestas, justifican la dependencia señalada. Por ésto es necesario realizar experimentos con técnicas distintas que permitan identificar la naturaleza de las trampas. Esto es lo que hemos pretendido hacer al irradiar  $\text{NaCl:Pb}^{2+}$ .

La precipitación de impurezas es otro fenómeno que afecta la coloración. Ikeya<sup>(25)</sup> observó diferentes eficiencias en la coloración de  $\text{NaCl:Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  dependiendo de si las impurezas estaban precipitadas o si habían sido disueltas por un templado reciente.

Describiremos brevemente el proceso de precipitación. El número máximo de impurezas que pueden estar disueltas dentro de un cristal se conoce como límite de solubilidad  $n_0$ . Este límite depende de la temperatura y es proporcional a ella, como se indica en la figura 1.7 a). Supongamos que se introdujeron  $n_{01}$  impurezas al cristal durante el crecimiento a la temperatura  $T_1$ . Al enfriar el cristal hasta temperatura ambiente  $T_2$ , el límite de solubilidad disminuirá hasta  $n_{02}$ . Por consiguiente habrá un exceso de impurezas disueltas dentro del cristal. Estas impurezas en exceso empezarán a moverse dentro de la red, juntándose y

formando cúmulos. A este proceso se le denomina agregación. Al transcurrir el tiempo los agregados seguirán creciendo, llegando a formar eventualmente nuevas estructuras, denominadas genéricamente como precipitados o fases precipitadas. Este proceso de precipitación queda ilustrado con la curva superior de la figura 1.7 b) .

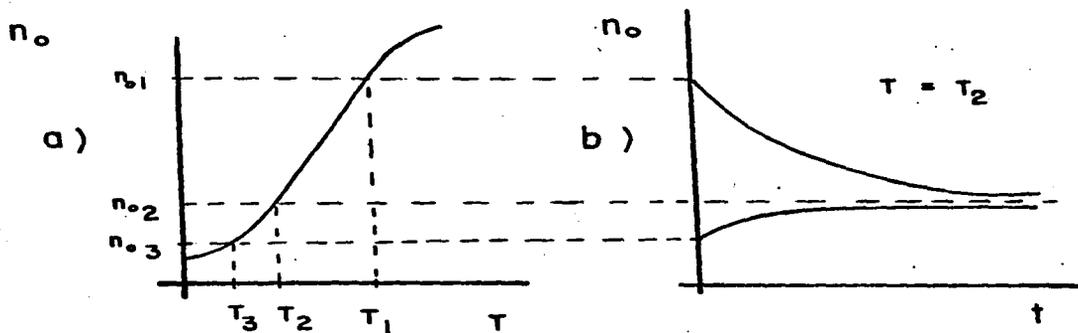


Fig. 1.7 a) Curva de solubilidad contra temperatura.  
b) Procesos de precipitación (curva superior) y de disolución (curva inferior).

Spongamos ahora que el cristal se enfrió, después de crecerlo, hasta una temperatura ambiente  $T_3$ , menor que la temperatura ambiente  $T_2$ . El límite de solubilidad disminuyó hasta  $n_{o3}$  y se formaron fases precipitadas. Si ahora el cristal se calienta hasta temperatura ambiente  $T_2$ , el límite de solubilidad aumentará hasta  $n_{o2}$ . Por lo tanto, el cristal podrá contener más impurezas disueltas. Esto dará lugar a la disolución de los precipitados presentes en el cristal. Este proceso de disolución está ilustrado por la curva inferior de la figura 1.7 b) .

Sin embargo puede ocurrir que al enfriar a una temperatura a partir de otra, las impurezas no cuenten con energía térmica suficiente para moverse. Por consiguiente, el límite de solubilidad de la nueva temperatura no se alcanzará nunca, existiendo por consiguiente una situación de desequilibrio termodinámico. En casos como éste, es posible la formación de fases metaestables.

El proceso de templado consiste en calentar las muestras a temperaturas altas para lograr la disolución total de los precipitados, seguido de un enfriamiento brusco para mantener "congeladas" a las impurezas disueltas durante tiempos cortos (que pueden ser de algunas horas a días), y de esta forma hacer los experimentos propuestos (por ejemplo, coloración F) con las impurezas disueltas.

Debemos enfatizar que no se han elaborado curvas de solubilidad para impurezas en los halogenuros alcalinos, por lo que las temperaturas de disolución o de agregación se determinan por ensayo y error para cada caso particular.

Por otra parte, aunque se considera que los precipitados son "porciones homogéneas, con composición química y estructura definidas, físicamente distinguibles y mecánicamente separables", esto no es del todo realista, pues las concentraciones usuales de la impureza son del 0.01 %, 0.1 %, ó máximo, 1 %. Esto hace difícil localizar y separar mecánicamente estas fases del resto del material. Tal vez un nombre más apropiado sería el de microfases.

También debe señalarse que no existen diagramas de fase de los halogenuros alcalinos con impurezas, esto es en parte consecuencia de lo dicho anteriormente. Solo muy recientemente se han hecho trabajos para identificar las fases precipitadas que forman las impurezas divalentes en los halogenuros alcalinos. (47-56)

Debe decirse también que la regla de Gibbs para predecir el número de fases presentes en equilibrio termodinámico a una temperatura dada, no puede aplicarse siempre en los cristales señalados, pues pueden existir diversas fases que no estén en dicho equilibrio.

Por lo tanto, si desea averiguarse la forma en que las impurezas influyen en la coloración F, es necesario identificar las fases que forman estas impurezas, y después observar como influye cada fase en dicha coloración. Como las fases precipitadas de europio en algunos halógenos alcalinos han sido previamente identificadas, el propósito de la segunda parte de este trabajo ha sido averiguar la influencia de dichas fases en la coloración F.

En resumen, los objetivos del presente trabajo han sido dos. Por un lado estudiar los efectos de la irradiación X en monocristales de  $\text{NaCl}:\text{Pb}^{2+}$ , para averiguar si son las vacantes aisladas o si son los dipolos las trampas que capturan a los defectos intersticiales, complemento de los centros F, producidos por la irradiación. Con ésto dar evidencias en favor o en contra de los modelos de Aguilar<sup>(44)</sup> y de Comins y Carragher<sup>(46)</sup>.

Por otro lado, se ha propuesto conocer y comparar las eficiencias relativas que tienen, en la coloración F, los dipolos, las fases metaestables y las fases estables de europio en tres tipos de halógenos alcalinos: KBr, KI y RbBr.

C A P I T U L O . 2

T E C N I C A S

Y

A N T E C E D E N T E S .

## 2.1 ABSORCION OPTICA.

En la técnica de absorción óptica se hace incidir un haz de luz monocromática sobre el material bajo estudio (la muestra), que contiene los defectos absorbentes, y de manera alternada se hace incidir el mismo haz sobre un pedazo del mismo material pero que no contiene defectos absorbentes (la referencia). Lo que se busca es comparar la intensidad del haz transmitido por la muestra con la intensidad del haz transmitido por la referencia.

La intensidad del haz en la muestra disminuye con la distancia  $z$ , debido a la absorción, como <sup>(5)</sup>:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda) z} \quad (2.1)$$

siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción, que depende de la longitud de onda  $\lambda$ , e  $I_0$  la intensidad inicial del haz. Por lo tanto, si la muestra tiene un espesor  $d$ :

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda) d} \quad (2.2)$$

y el haz transmitido será:

$$I_1 = I_0 (1-R)^2 e^{-\alpha(\lambda) d} \quad (2.3)$$

con  $R$  el coeficiente de reflexión del material. Para la referencia, que no contiene centros absorbentes, la intensidad del haz transmitido será <sup>(57)</sup>:

$$I_2 = I_0 (1-R)^2 \quad (2.4)$$

y por lo tanto :

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{-\alpha(\lambda)d}$$

Lo que se mide experimentalmente en los instrumentos convencionales es la llamada densidad óptica (O.D.) :

$$\text{O.D.} = \log_{10} \frac{I_2}{I_1} = \alpha(\lambda) d \log_{10} e \quad (2.5)$$

La variación de O.D. como función de  $\lambda$  proporciona una gráfica que es el espectro de absorción de la muestra, como se ilustra en la figura 2.1 .

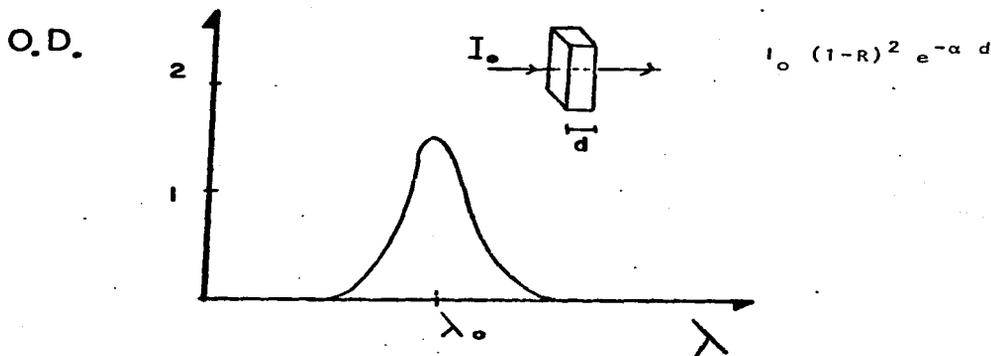


Fig. 2.1 Espectro de absorción óptica.

La relación de  $\alpha$  con el índice de refracción del material, con el número de centros absorbentes dentro de él, y con la probabilidad de absorción se puede obtener

bajo las siguientes consideraciones globales. Como punto de partida se considera la aproximación semiclásica, que consiste en considerar al campo de radiación clásicamente y a los centros absorbentes del sistema desde el punto de vista cuántico. En nuestro caso los centros absorbentes son los defectos.

La onda electromagnética incidente puede ser descrita por el potencial vectorial  $\vec{A}$  (58) :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{T} ( e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} ) \quad (2.6)$$

siendo  $\vec{k}$  el vector de propagación,  $\vec{T}$  el vector unitario de polarización y  $\omega = \frac{kc}{\lambda}$  la frecuencia de la onda.

El cristal es perturbado por la onda electromagnética, pudiendo describirse la interacción por medio del hamiltoniano :

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \left( \frac{i\hbar}{c} \sum_s \frac{e_s}{m_s} \vec{A} \cdot \nabla_s + \sum_s \frac{e_s}{2m_s} \frac{A^2}{c^2} \right) \\ &= H_0 + \frac{i\hbar}{c} \sum_s \frac{e_s}{m_s} \vec{A} \cdot \nabla_s \\ &= H_0 + H' \end{aligned} \quad (2.7)$$

con  $e_s$  y  $m_s$  la carga y masa de los centros absorbentes, y  $H_0$  el hamiltoniano del sistema en ausencia de radiación. La aproximación es válida para la mayoría de los casos prácticos (58) y  $H' \ll H_0$ . Por lo tanto  $H'$  puede considerarse como una perturbación al sistema.

Las funciones propias del sistema perturbado, desarrolladas en término de las funciones propias  $U_n$  del sistema no perturbado, están dadas por :

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) U_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \quad (2.8)$$

con  $E_n$  las energías propias del sistema no perturbado. Empleando la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo para resolver la ecuación de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + H^-) \psi \quad (2.9)$$

se determinan los coeficientes  $a_n(t)$ . Derivando con respecto al tiempo los cuadrados de las amplitudes de dichos coeficientes se obtiene la probabilidad de transición inducida por la radiación entre los estados  $k$  y  $m$  (58):

$$W_{km} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} I(|\omega_{km}|) |\bar{r}_{km}|^2 \quad (2.10)$$

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

$$A_0^2 = \left( \frac{2\pi c}{\omega} \right) I(\omega) d(\hbar\omega) \quad (2.11)$$

Además :

$$\omega_{km} = \frac{E_k - E_m}{\hbar} \quad (2.12)$$

y  $\bar{r}_{km}$  son los elementos de matriz dipolares :

$$\bar{r}_{km} = \int U_k^* \sum_{\xi} r_{\xi} U_m d\tau \quad (2.13)$$

Por otra parte se define la sección transversal de absorción para la transición entre los estados  $k$  y  $m$ ,  $\sigma_{km}$ , como la probabilidad de transición multiplicada por la energía absorbida durante la transición y dividida por el flujo de energía correspondiente a un fotón por unidad de volumen. Usando (2.10) se obtiene :

$$\sigma_{km}(E) = \frac{4\pi^2 e^2}{3c} \omega_{km} |\bar{r}_{km}|^2 S_{km}(E) \quad (2.14)$$

siendo  $S_{km}(E)$  la función analítica de la línea de absorción normalizada. La relación entre  $\alpha$  y  $\sigma$  es por lo tanto :

$$\alpha_{km}(E) = N \sigma_{km}(E) \quad (2.15)$$

con  $N$  el número de centros absorbentes por unidad de volumen en la muestra. Con (2.14) :

$$\alpha_{km}(E) = \frac{4\pi^2 e^2}{3c} N \omega_{km} |\bar{r}_{km}|^2 S_{km}(E) \quad (2.16)$$

Esta es la relación buscada entre  $\alpha$ ,  $N$  y  $\sigma_{km}$ .

Es más común emplear la llamada "intensidad del oscilador"  $f_{km}$ , que es una cantidad que surge históricamente de la comparación de los cálculos de las propiedades ópticas de un sistema obtenidas en forma clásica por un lado, y en forma cuántica por el otro. De esta comparación resulta (59) :

$$f_{km} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{km} |\bar{r}_{km}|^2 \quad (2.17)$$

con lo que (2.13) queda :

$$\alpha_{km}(E) = \frac{2 \pi^2 \hbar e^2}{m c} N f_{km} S_{km}(E) \quad (2.18)$$

Se hacen ahora las siguientes aproximaciones : los centros absorbentes se consideran embebidos en un medio de índice de refracción  $n$ , que en general depende de la energía. Los centros están suficientemente alejados como para no interactuar entre sí, absorben a longitudes de onda en que el material es transparente, tienen una masa efectiva  $m^*$  y actúa sobre ellos un campo eléctrico efectivo que induce la transición. Si  $\epsilon_0$  es el campo eléctrico promedio en el medio, el campo eléctrico efectivo puede calcularse mediante el campo local de Lorentz (58) que, hasta correcciones dipolares, está dado por :

$$\frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_0} = \frac{n^2 + 2}{3} \quad (2.19)$$

Con estas aproximaciones, el coeficiente de absorción resulta :

$$\alpha_{km}(E) = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2 \pi^2 \hbar e^2}{m^* c} N f_{km} S_{km}(E) \quad (2.20)$$

Si se integra esta expresión sobre las energías de la banda de absorción  $E_a$  (recordando que  $S_{km}(E)$  está normalizada) resulta :

$$\int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{2 \pi^2 \hbar e^2}{m^* c} N f_{km} \quad (2.21)$$

con  $\bar{n}$  el índice de refracción promedio en la banda.

De (2.21) :

$$N f_{km} = \frac{\bar{n}}{(\bar{n}^2 + 2)^2} \frac{m^* c}{2 \pi^2 \hbar e^2} \int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE \quad (2.22)$$

La ecuación (2.22) es conocida como "fórmula de Smákula"<sup>(60)</sup>. Si la banda de absorción es gaussiana, como se observa en la mayoría de los espectros<sup>(61)</sup>, la integral de (2.22) está dada por :

$$\int_{E_a} \alpha_{km}(E) dE = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \alpha_{km}(\text{máx}) U_{km} \quad (2.23)$$

donde  $\alpha_{km}(\text{máx})$  es el coeficiente de absorción en el máximo de la banda medido en  $\text{cm}^{-1}$ , y  $U_{km}$  es la anchura de la banda medida en electrónvolts a la mitad del valor de  $\alpha_{km}(\text{máx})$ .

Sustituyendo (2.23) en (2.22) se obtiene:

$$N f_{km} = 8.7 \times 10^{16} \frac{\bar{n}}{(\bar{n}^2 + 2)^2} \alpha_{km}(\text{máx}) U_{km} \text{ cm}^{-3} \quad (2.24)$$

donde se han sustituido las constantes por sus valores respectivos y  $\bar{n}$  es el índice de refracción en el pico de la banda.

Si se mide la concentración de centros absorbentes, impurezas por ejemplo, por otra técnica y se determinan los valores de  $\alpha$  y  $N$  de un espectro de absorción, la

ecuación (2.24) permite calcular la  $f$  del oscilador. De esta forma la ecuación queda calibrada, pues con  $f$  conocida, la fórmula (2.24) nos permite calcular, de manera no destructiva, la concentración  $N$  de centros absorbentes a partir de un espectro de absorción óptica.

En el caso particular de europio divalente en los halogenuros alcalinos esta calibración fué hecha por Hernández et. al. (62) a temperatura ambiente, determinando primero  $N$  por absorción atómica. Para plomo divalente en NaCl a temperatura ambiente la calibración ha sido hecha por la Dra. C. Medrano, del IFUNAM.

La ecuación de la calibración resulta :

$$N = A \alpha \text{ p.p.m.} \quad (2.25)$$

con  $N$  en partes por millón si  $\alpha$  se mide en  $\text{cm}^{-1}$ , para lo cual según (2.5), basta medir el O.D. y el grosor  $d$  en cm. Los valores de la constante de calibración  $A$  de (2.25) para los cristales empleados en este trabajo son :

TABLA 2.1

crystal	impureza	posición de la banda ( $10^3 \text{cm}^{-1}$ )	A
NaCl	Pb <sup>2+</sup>	36.63	1.36± 0.1 (8.61± 0.8)
KBr	Eu <sup>2+</sup>	39.81	9.6± 0.8
KI	Eu <sup>2+</sup>	39.22	8.8± 0.7
RbBr	Eu <sup>2+</sup>	36.40	6.6± 0.5

el número entre paréntesis corresponde a la constante de calibración  $A$  para  $N$  en unidades de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ .

La posición del centro F en NaCl está en 465 nm. Utilizando la semianchura de esta banda a temperatura ambiente, una  $f$  del oscilador de 0.79<sup>(63)</sup> y un índice de refracción de 1.556<sup>(64)</sup> la fórmula (2.24) queda de la forma (2.25):

$$N = 3.78 \alpha_F \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad (2.25 \text{ a})$$

con  $\alpha_F$  el coeficiente de absorción óptica medido a partir de la banda F en  $\text{cm}^{-1}$ . Con la fórmula (2.25 a) se determina la concentración de centros F.

### 2.1.1 Diagrama del dispositivo experimental.

Las mediciones de absorción óptica se realizaron en un espectrofotómetro de doble haz Perkin - Elmer modelo 330. El intervalo de barrido de este aparato es de 185 nm. a 2600 nm. En el intervalo de longitudes de onda de 185 nm a 350 nm. emplea una lámpara de deuterio, y entre 350 nm. y 2600 nm. emplea una lámpara de tungsteno. La incertidumbre en la medición de longitudes de onda es de  $\pm 1$  nm.

En la figura 2.2 se muestra el diagrama de bloques del espectrofotómetro. La luz de la lámpara se descompone por medio de una rejilla de difracción en el monocromador, del cual sale un haz monocromático. El separador de haz divide en dos el haz de entrada haciendo llegar, en forma alternada, uno a la muestra y otro a la referencia. Estos haces se recombinan y el haz pasa al fotomultiplicador donde se amplifica. De él sale una señal que se divide y compara en el discriminador. El logaritmo del cociente de las intensidades de estas señales alternadas se envía al graficador.

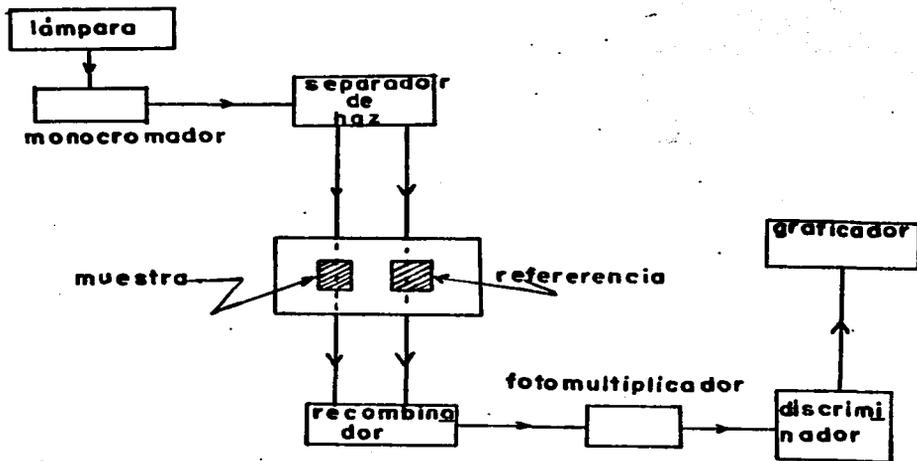


Fig. 2.2. Diagrama de bloques del espectrofotómetro.

## 2.2 CORRIENTES TERMOESTIMULADAS (CTE)

Esta es una técnica introducida en 1964 por C. Bucci y R. Fieschi <sup>(65)</sup>. Consiste básicamente en orientar, con un campo eléctrico externo  $\bar{E}$ , los defectos con momento

dipolar eléctrico distinto de cero contenidos dentro del material de interés. En nuestro caso estos defectos son los dipolos impureza-vacancia. Una vez orientados los dipolos paralelos al campo, se enfría el material hasta una temperatura en la que los dipolos quedan "congelados", esto es, no se desorientan aún después de quitar el campo eléctrico. Se quita entonces  $\vec{E}$  y se conecta el material a un electrómetro. Se realiza entonces un calentamiento del material con velocidad constante. Al adquirir energía térmica los dipolos empiezan a desorientarse y dan lugar a una corriente de despolarización. Generalmente se registran en una graficadora, de manera simultánea, la corriente y la temperatura como función del tiempo. La corriente resultante dá lugar a un pico asimétrico. La figura 2.3 ilustra el procedimiento descrito. Durante el intervalo 1 no actúa campo alguno sobre la muestra, ésta se mantiene a la temperatura de polarización seleccionada  $T_p$ , y los dipolos se encuentran orientados al azar. Durante el intervalo 2 se aplica el campo eléctrico  $E_p$  a la temperatura  $T_p$ , ocasionando la orientación de los dipolos y originando una corriente que decae a cero conforme se logra la polarización de saturación  $P_o$ . El intervalo 3 se inicia al alcanzar la polarización de saturación (en  $\sim 1$  min. cuando  $T_p$  es temperatura ambiente). Sin quitar  $\vec{E}_p$ , se disminuye la temperatura hasta un valor  $T_o$ . El tiempo que tardan los dipolos en desorientarse (tiempo de relajación) depende de la temperatura en la forma (66) :

$$\tau = \tau_o e^{U/kT} \quad (2.26)$$

con  $U$  la energía de activación para la desorientación y  $\tau_0$  el tiempo de relajación característico del proceso.  $T_0$  se selecciona de manera que  $\tau$  sea del orden de días. Alcanzada  $T_0$  se quita el campo y se conecta el electrómetro. En el intervalo 4 se realiza el calentamiento lineal de la muestra y se registra el pico de CTE.

La polarización de saturación esta dada por :

$$P_0 = \frac{N \alpha p^2 E_p}{k T_p} \quad (2.27)$$

donde  $N$  es la concentración de dipolos,  $p$  el momento dipolar eléctrico,  $E_p$  el campo de polarización,  $T_p$  la temperatura de polarización y  $\alpha$  es un factor geométrico. Esta es la conocida aproximación para la función de Langevin<sup>(67)</sup>, para NaCl,  $\alpha = 1/3$  (dipolos libres de rotar<sup>(66)</sup>).

Debido a la relajación dipolar, la polarización varía como :

$$dP = - P \tau^{-1} dt \quad (2.28)$$

$$dP = - (b\tau)^{-1} P dT \quad (2.29)$$

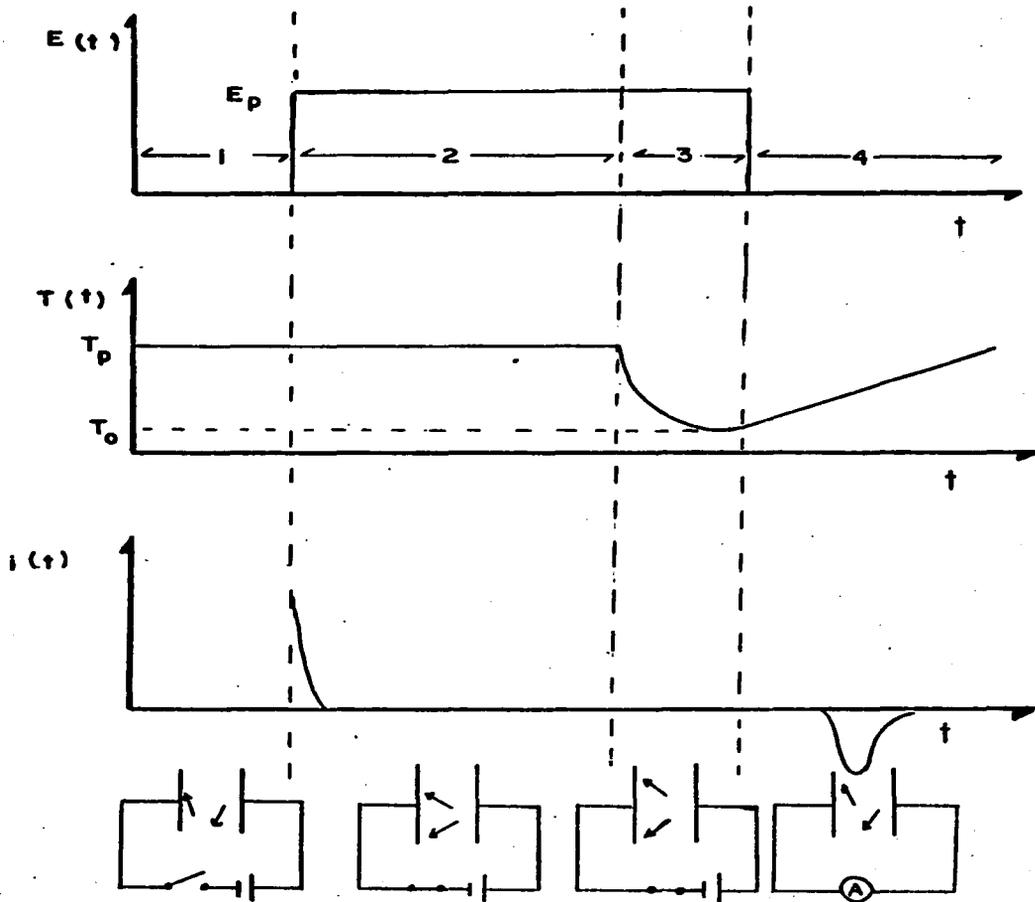


Fig. 2.3 Diagrama del proceso de CTE .

donde se ha considerado la rapidez lineal de calentamiento:

$$\frac{dT}{dt} = b \quad (2.30)$$

Integrando (2.29) se obtiene :

$$P = P_0 \exp. \left( \int_{T_i}^{T_f} (-b \tau_0 e^{U/kT})^{-1} dT \right) \quad (2.31)$$

donde se ha sustituido (2.26).

La despolarización dá lugar a una densidad de corriente  $J(t)$  :

$$J(t) = - \frac{dP}{dt} \quad (2.32)$$

Sustituyendo (2.30) en (2.32) :

$$J(t) = -b \frac{dP}{dt} \quad (2.33)$$

$$J(t) = \tau^{-1} P \quad (2.34)$$

donde se ha sustituido (2.28).

En la figura 2.4 se ilustra cómo se produce la corriente de despolarización.

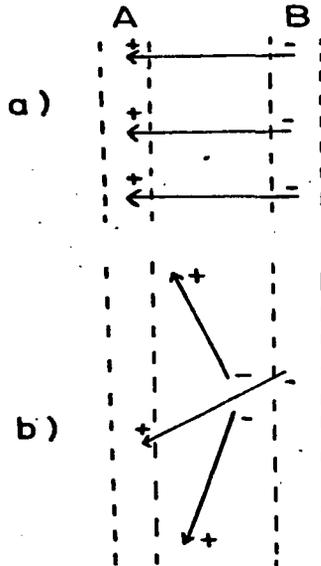


Fig. 2.4 Corrientes de despolarización. Al despolarizarse el sistema ocurre un transporte efectivo de carga : en la sección A hay un flujo efectivo de carga positiva hacia la derecha, y en la B hay un flujo efectivo de carga negativa hacia la izquierda. El flujo total es el doble de cualquiera de éstos.

Sustituyendo (2.31) en (2.34) con  $P_0$  de (2.27), y recordando que  $J = iA$ , siendo  $A$  el área de la muestra, se obtiene :

$$i(T) = (\tau_0 e^{U/kT})^{-1} \frac{N_\alpha p^2 EA}{k T_p} \exp \left( \int_{T_i}^{T_f} (-b\tau_0 e^{U/kT})^{-1} dT \right) \quad (2.35)$$

La ecuación (2.35) representa el pico asimétrico de CTE. La razón de la asimetría proviene de la dependencia de  $\tau$  con  $T$  señalada en (2.26). El máximo del pico ( $\frac{di}{dT} = 0$ ) aparece a una temperatura dada por :

$$T_m = \left( \frac{b U \tau_m}{k} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

con  $\tau_m$  el tiempo de relajación en el máximo dado por la ecuación :

$$\tau_m = \tau_0 e^{U/kT_m} \quad (2.37)$$

Es importante hacer notar que la temperatura del máximo resulta independiente de  $T_p$  y de  $E_p$ .

Despejando  $\tau_m$  de (2.36) y sustituyendo en (2.37) se determina  $\tau_o$ , resultando :

$$\tau_o = \frac{T_m^2 k}{b U} e^{-U/kT_m} \quad (2.38)$$

La energía de activación  $U$  puede obtenerse por dos caminos. Por el primero se consideran los datos de la parte inicial del pico de CTE, donde se cumple que  $U \gg kT$ , con lo cual la integral en (2.35) es aproximadamente uno. Por lo tanto, tomando logaritmos :

$$\ln i(T) = \ln \left( \frac{N \alpha p^2 EA}{k T_p} \right) - \ln \tau_o - \frac{U}{kT} \quad (2.39)$$

Considerando dos datos  $i_1 = i_1(T_1)$  e  $i_2 = i_2(T_2)$  en esta parte inicial del pico, se obtiene  $U$  con (2.39) :

$$U = \frac{\ln i_1 - \ln i_2}{1/T_2 - 1/T_1} k \quad (2.40)$$

Con (2.40) y  $T_m$  determinada de la gráfica del pico,

se calcula  $\tau_0$  de (2.38). Se tienen determinados de esta manera los parámetros característicos del proceso.

Integrando la ecuación (2.33) entre  $T_0$  y  $T_f$  con  $T_0$  la temperatura del inicio del pico, y  $T_f$  la temperatura final para la cual se cumple que  $P_f = 0$ , se obtiene :

$$P_0 = (bA)^{-1} \int_{T_0}^{T_f} i(T) dT \quad (2.41)$$

Es decir, la polarización de saturación es proporcional al área bajo el pico.

El momento dipolar eléctrico,  $p = d e$ , puede estimarse haciendo ciertas suposiciones sobre la distancia  $d$  entre la impureza divalente y la vacancia de catión ( a primeros o segundos vecinos, por ejemplo ) en función del parámetro de la red.

Sustituyendo la ecuación (2.41) en la (2.27), la concentración de dipolos resulta :

$$N = \frac{k T_p (bA)^{-1}}{\alpha P_0^2 E_p} \int_{T_0}^{T_f} i(T) dT \quad (2.42)$$

La ecuación (2.42) nos dice que si se emplean siempre el mismo campo  $E_p$ , la misma temperatura de polarización  $T_p$  y la

misma rapidez de calentamiento  $b$  ( $\alpha$  es un factor geométrico igual a  $1/3$  para NaCl), para una muestra dada de área  $A$  el número de dipolos será siempre proporcional al área bajo el pico de CTE. Esta característica fué empleada en este trabajo para obtener la variación del número de dipolos de una muestra de NaCl :  $Pb^{2+}$  que se sometió a irradiación X, conforme la dosis aumentaba.

El otro camino para determinar la energía de activación no requiere que la rapidez de calentamiento sea lineal, lo cual es lo usual en los experimentos.

Integrando la ecuación (2.32) entre los tiempos  $t_j$  y  $t_f$ :

$$\int_{t_1}^{t_f} J(t) dt = - (P_2 - P_1) \quad (2.43)$$

Sustituyendo  $P$  de la ecuación (2.34) en (2.43) :

$$\int_{t_1}^{t_f} J(t) dt = - (J(t_f) \tau_2 - J(t_1) \tau_1) \quad (2.44)$$

con  $\tau_2 = \tau(T_2(t_2))$  y  $\tau_1 = \tau(T_1(t_1))$ .

Seleccionando  $t_f$  como el tiempo del final del pico, para el cual  $J(t_f) = 0$ , y sustituyendo el valor  $\tau_1$  de (2.26) en (2.44), se obtiene :

$$J(t_1) \tau_Q e^{U/kT} \int_{t_1}^{t_f} J(t) dt \quad (2.45)$$

con  $T_1 = T(t_1)$ . Tomando logaritmos en (2.45) resulta :

$$\ln \left( \frac{\int_{t_1}^{t_f} i(t) dt}{i(T_1)} \right) = \ln \tau_0 + U/kT_1 \quad (2.46)$$

Por lo tanto, si se selecciona  $t_1$  con un valor entre el inicio del pico  $t_0$  y el final del mismo  $t_f$ , se puede realizar la integral de (2.46) por medio de los datos del pico de CTE. Haciendo variar  $t_1$ , el miembro izquierdo de (2.46) se puede graficar como función de  $1/kT$ , cuya gráfica resulta una recta de pendiente  $U$  con ordenada al origen  $\tau_0$ . De esta forma se determinan los dos parámetros característicos de la corriente de despolarización.

### 2.2.1 Dispositivo Experimental.

El diagrama del dispositivo experimental de CTE se muestra en la figura 2.5

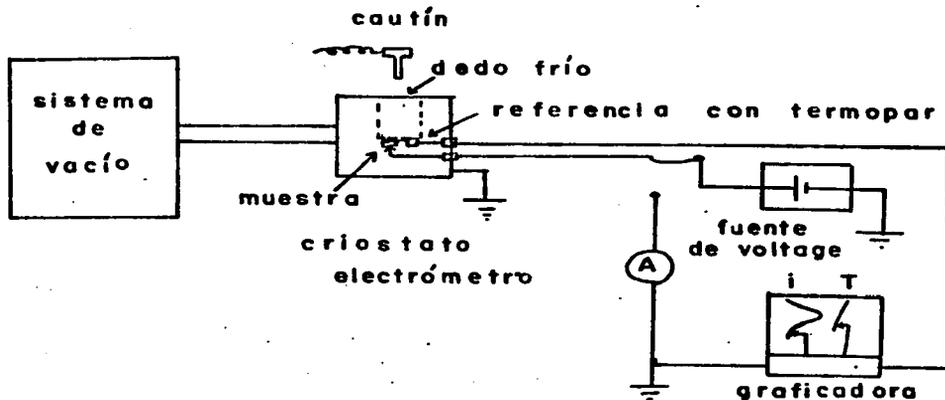


Fig. 2.5 Diagrama del sistema de CTE.

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica, una bomba difusora y un sistema de detección de vacío. En las medidas de CTE se emplea un vacío de  $\sim 2 \times 10^{-5}$  Torr. La muestra está en contacto con el fondo del dedo frío. Gotando nitrógeno líquido en el dedo frío se logra mantener la muestra a una temperatura de polarización  $\sim 0$  °C. Se aplica el campo eléctrico conectando la fuente y después de  $\sim 3$  min. se llena el dedo frío con Ne líquido. Se quita el campo, y se introduce el cautín en el dedo frío para produ-

cir el calentamiento de la muestra. Se conecta el electrómetro con la muestra y se registra el pico de CTE. La corriente del registro es generalmente de  $\sim 10^{-14}$  A por lo que debe emplearse un electrómetro muy sensible y tomar precauciones para aislar el sistema y evitar el ruido. Sobre la muestra se coloca una placa de cobre como electrodo. El fondo del dedo frío hace las veces del otro electrodo. El sistema de vacío, así como el criostato, fueron construídos en el Instituto de Física de la UNAM. El detector es un Varian modelo 845 que emplea un bulbo y termopares, pudiendo leer hasta  $\sim 10^{-7}$  Torr. La fuente es una Hewlett Packard modelo 6515 A de 16 KV. Se empleó un electrómetro digital Keithley modelo 616 con sensibilidad máxima de  $10^{-16}$  A. Se empleó una graficadora de dos plumas marca Pekin Elmer modelo 56. El termopar para medir la temperatura tiene un corrector de punta fría marca Omega.

### 2.3 LUMINISCENCIA .

Un material que emite luz después de excitarlo se dice que luminesce. La excitación puede realizarse por varios métodos. Por ejemplo, térmicamente, con rayos X, irradiando con electrones, con luz, etc. Los nombres que recibe el pro-

ceso en cada caso son termoluminiscencia, luminiscencia de rayos X, catodoluminiscencia, y fotoluminiscencia, respectivamente. La fotoluminiscencia es la que nos interesa aquí.. Si el material emite luz inmediatamente después de excitarlo, se dice que fluoresce .Si la emisión permanece aún después de terminar la excitación se dice que hay fosforecencia . La técnica de fotoluminiscencia se ilustra en la figura 2.6 .

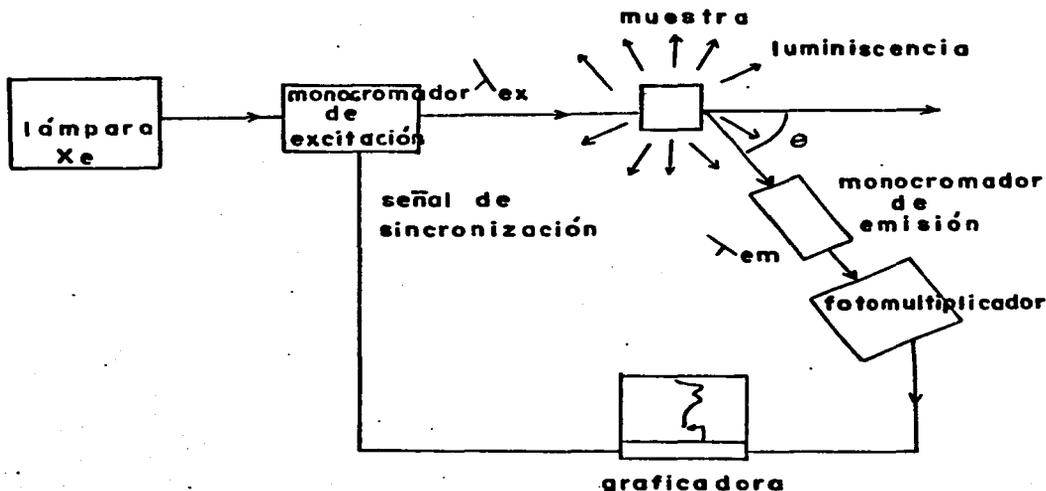


Fig. 2.6 Técnica de fotoluminiscencia.

La lámpara produce la luz, el monocromador de excitación selecciona un haz de luz monocromático de excitación con longitud de onda  $\lambda_{ex}$ . Este haz excita a la muestra provocando la fotoluminiscencia. De las diferentes longitudes de onda emitidas por la muestra el monocromador de emisión selecciona una,  $\lambda_{em}$ . El haz pasa al fotomultiplicador donde se mide su intensidad. A la graficadora se envía una señal proporcional a dicha intensidad. El monocromador de emisión se coloca a un ángulo  $\theta$  con respecto al haz incidente para evitar el haz directo transmitido que saturaría al fotomultiplicador.

En la técnica de fotoluminiscencia se pueden obtener espectros de excitación, o bien espectros de emisión. Para los espectros de excitación el monocromador de emisión está fijo en un valor  $\lambda_{em}$ . Este valor se selecciona de la información del espectro de absorción de la muestra, o bien de una determinación previa de intensidades de diversas  $\lambda_{em}$ . El monocromador de excitación en cambio vá seleccionando diversas  $\lambda_{ex}$  y para cada una se vá registrando en la graficadora la intensidad de  $\lambda_{em}$ . La gráfica de  $I_{\lambda_{em}}(\lambda_{ex})$ , con  $\lambda_{em}$  fija, es el espectro de excitación.

Para los espectros de emisión el monocromador de excitación se mantiene fijo en un valor  $\lambda_{ex}$ , seleccionado previamente como se dijo antes para  $\lambda_{em}$ . El monocromador

de emisión en cambio está variando, seleccionando diversos valores de  $\lambda_{em}$  y para cada uno se registra su intensidad en la graficadora. La gráfica de  $I_{\lambda_{em}}(\lambda_{ex})$ , con  $\lambda_{ex}$  fija, constituye el espectro de emisión.

Como se mencionó en el capítulo 1, la luz visible en un halogenuro alcalino sólo interactúa con los defectos del mismo. Por lo tanto la luminiscencia es debida a las impurezas y defectos del cristal.

Consideremos una impureza con niveles de energía como los mostrados en la figura 2.7 donde  $E_0$  es el estado base y  $E_1$  a  $E_6$  representan los estados excitados.

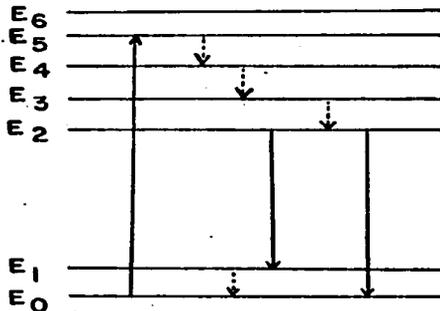


Fig. 2.7 Diagrama de niveles de energía de una impureza hipotética.

Supongamos que un fotón produce una transición del estado base al estado excitado  $E_5$ . Como hay estados excitados muy próximos, pueden producirse decaimientos no radiativos del tipo  $E_5 \rightarrow E_4$ ,  $E_4 \rightarrow E_3$ ,  $E_3 \rightarrow E_2$ , emitiendo fonones (cediendo energía a la red en que está situada la impureza). Las transiciones de  $E_2$  a  $E_1$  o de  $E_2$  a  $E_0$  se realizan emitiendo fotones y dan lugar a las bandas de emisión. La transición de  $E_1$  a  $E_0$  se realiza emitiendo fonones.

Otra forma de entender el fenómeno de la luminiscencia es mediante el modelo de coordenada configuracional introducido en 1936 por Von Hippel<sup>(68)</sup> y aplicado a problemas de luminiscencia por Seitz<sup>(69)</sup>. Este modelo se basa en la aproximación adiabática de Born - Oppenheimer, en el cual se considera que el movimiento de los electrones se realiza en el potencial creado por el ión impureza y los iones vecinos estáticos. Esta aproximación se justifica debido a la rapidez del movimiento que tienen los electrones, por su pequeña masa, comparado con el movimiento lento de los iones. Los iones pueden responder lentamente al cambio de configuración de los electrones, mientras que los electrones responden rápidamente (en forma adiabática) al cambio en posición de los iones. En el estado excitado la interacción del ión impureza con los iones vecinos es diferente a la interacción respectiva en el estado base. Por consiguiente, la posición

de equilibrio del ión impureza en el estado excitado, relativa a los demás iones de la red, es distinta a la posición de equilibrio respectiva en el estado base. Por lo tanto puede considerarse una coordenada llamada "de configuración", que especifique las posiciones relativas de los iones vecinos respecto a la impureza. Dependiendo de la interacción de la impureza con la red, la coordenada configuracional describirá la posición de los iones situados a primeros vecinos, o se extenderá a un mayor número de iones.

En la figura 2.8 se representan esquemáticamente las curvas en coordenada configuracional de los estados base y excitado de una impureza hipotética. En el eje vertical se representa la energía total del sistema, incluidos tanto los términos iónicos como los electrónicos, para el estado base y para uno de los estados excitados. Las vibraciones de la red que interactúan con el estado base tienen frecuencias  $\nu_g$ , que son valores propios del oscilador armónico. Para el estado excitado las frecuencias son  $\nu_e$ .

Las energías propias del sistema acoplado son  $E_g = (n + 1/2) h \nu_g$  y  $E_e = (m + 1/2) h \nu_e + E_0$ , siendo  $n$  y  $m$  números cuánticos vibracionales y  $E_0$  la energía de separación entre los estados correspondientes a  $n$  y  $m$  iguales a cero. La posición de equilibrio del estado base se representa en  $Q = 0$ . A 0 °K el único nivel vibracional ocupado en el estado base corresponde a  $n = 0$ . Si la impureza

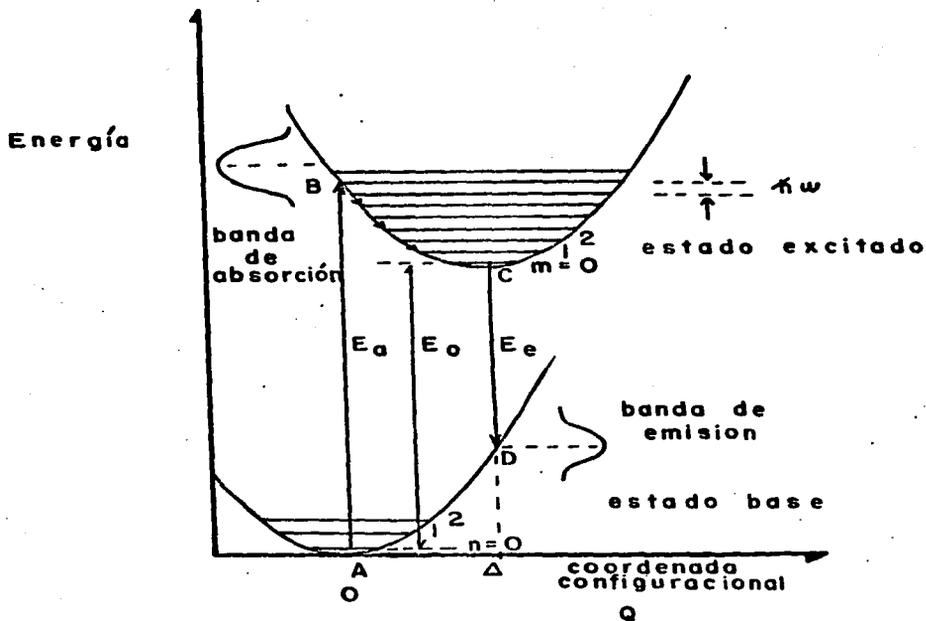


Fig. 2.8 Curvas en coordenada configuracional del estado base y el estado excitado de una impureza hipotética.

absorbe luz, se realiza una transición  $E_a$  al estado excitado en el punto B. La transición es vertical puesto que, de acuerdo al principio de Franck-Condon, la transición electrónica ocurre en un tiempo muy corto comparado con el tiempo necesario para que los iones se muevan apreciablemente. Después de alcanzar el estado excitado en B, los iones se mueven hasta alcanzar la posición de equilibrio  $Q=\Delta$  en C. La diferencia de energía entre B y C se cede a la red en forma de fonones. Una vez alcanzada la posición de equilibrio en C, ocurre la emisión luminiscente  $E_e$  de C a D. Los iones se relajan de nuevo a la posición  $Q=0$  en A y los electrones regresan al estado base con  $n=0$  en A emitiendo fonones nuevamente. Como  $E_a > E_e$ , hay un corrimiento entre las posiciones relativas en energía de las bandas de absorción y de emisión; este desplazamiento es conocido como corrimiento de Stokes. Consideraciones detalladas muestran que la forma de la banda de emisión es gaussiana alrededor de  $Q=0$ .

Todo lo desarrollado antes para el proceso de absorción óptica en la sección 2.1 es válido para luminiscencia, excepto que hay que considerar el corrimiento de Stokes.

La determinación del diagrama configuracional para una impureza es complicado en general. Para ello deben determinarse cuatro características: las constantes de

fuerza para las parábolas del estado base y del estado excitado, el corrimiento de Stokes  $\Delta$ , y la diferencia de energías  $E_0$  entre los estados vibracionales correspondientes a  $n=m=0$ . Por otro lado debe considerarse el diagrama teórico de niveles de energía del ión impureza libre. En seguida considerar los posibles desdoblamientos de los niveles de energía ocasionados por las interacciones del campo cristalino del cristalhuésped sobre la impureza. Posteriormente aplicar reglas de selección para predecir las probabilidades de transición y por lo tanto las intensidades de las líneas del espectro de emisión. Por último, deben hacerse correcciones al comparar los resultados teóricos con los experimentales.

Para el presente trabajo la importancia de la luminiscencia ha sido la gran sensibilidad que presentan los espectros de emisión ante el estado de agregación y precipitación de la impureza. Si bien la impureza en dos estados de agregación distintos da el mismo espectro de absorción, en general por emisión dará dos espectros distintos que permitirán diferenciar estos estados.

Un espectro de emisión complejo puede descomponerse en una suma de gaussianas. Realizando un tratamiento térmico específico sobre la muestra se modificará el estado

de agregación de la impureza resultando un espectro de emisión distinto. La descomposición en suma de gaussianas de este espectro, manteniendo fijas las posiciones de las gaussianas originales y modificando sólo sus intensidades e introduciendo nuevas gaussianas si es necesario, permitirá seguir la evolución de los estados de agregación conforme se efectúa el tratamiento térmico.

El empleo simultáneo de otras técnicas (ver sección 2.4.3) permitirá la asignación de dichas gaussianas a algún estado de agregación o precipitación específico. Una vez hecha la asignación, es posible generar las fases precipitadas repitiendo el tratamiento térmico específico y observar ahora la influencia que la presencia de dichas fases tienen en algún fenómeno particular. Para el presente trabajo se han considerado las fases precipitadas de europio divalente identificadas previamente en KBr (54), KI (55) y RbBr (56). En nuestro caso el fenómeno específico ha sido la primera etapa de la coloración F a temperatura ambiente.

### 2.3.1. Diagrama del dispositivo experimental.

El diagrama del dispositivo experimental es el mostrado en la figura 2.6 . Se empleó un espectrofotómetro

de luminiscencia Perkin Elmer modelo 650 - 10S que consta de una lámpara de Xenón de 150 watts, dos monocromadores que operan entre 220 nm y 830 nm con una incertidumbre de  $\pm 2$  nm, y un fotomultiplicador tipo R 372F . El ángulo entre el monocromador de excitación y el de emisión es de  $30^\circ$ . Se empleó también una graficadora de una pluma Perkin Elmer modelo 56.

## 2.4 ANTECEDENTES .

### 2.4.1 Absorción Óptica.

Los niveles de energía del ión europio en los halogenuros alcalinos se encuentran ilustrados en la figura 2.9 . Dentro de estos cristales el europio se encuentra en un sitio de simetría fundamentalmente cúbica. Debido a la vacancia de catión, necesaria para preservar la neutralidad eléctrica, que se sitúa a primeros vecinos en dirección  $\langle 110 \rangle$  , se produce una ligera distorsión<sup>(70)</sup> que modifica ligeramente la simetría hacia ortorrómbica<sup>(71)</sup>.

El campo cristalino cúbico desdobra los niveles del estado excitado del europio  $4f^6$  (7F) 5d en sus niveles

$e_g$  y  $t_{2g}$ . La magnitud de este desdoblamiento, conocida como  $10 DQ$ , es proporcional a la magnitud del campo cristalino en el sitio de la impureza. La transición del estado base  $4f^7(^8S)$  a la componente  $t_{2g}$  del estado excitado produce una banda de absorción que se extiende entre 310 nm y 400 nm. La transición del estado base a la componente  $e_g$  del estado excitado produce una banda de absorción entre 220 nm. y 280 nm. Estas bandas muestran una estructura debida a las interacciones de Coulomb y de intercambio entre los electrones  $4f$  y  $5d$  (62). Debido a la ligera simetría ortorrómbica, el estado base sufre también un desdoblamiento leve que no es observable ópticamente.

A la banda de alta energía contribuyen tanto los dipolos como los primeros productos de agregación (50). Es esta banda de alta energía la que ha sido calibrada usando cristales recién templados para obtener la concentración de iones europio con la fórmula (2.25), como se indicó en la sección 2.1.

El plomo divalente es un ión que pertenece a la familia de iones con configuración similar a la del talio  $Tl^+$  (Ga, In, Sn, Ag, y Au pertenecen también a esta familia). Su estado base tiene una configuración electrónica  $s^2$ , i.e. hay dos electrones en la capa más externa. El primer estado

excitado es un  $s_p$ , con simetría esférica y degeneración doce. En los halogenuros alcalinos estos iones ocupan sitios con un alto grado de simetría cúbica, aunque existe una pequeña contribución axial u ortorrómbica, en el caso del  $Pb^{2+}$ , debida a la presencia de la vacancia. El campo cristalino cúbico (simetría  $O_h$ ) desdobra el estado excitado en los niveles  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  y  $^1P_1$ . En la representación irreducible  $O_h$  estos niveles se identifican por  $^3A_{1u}$ ,  $^3T_{1u}$ ,  $^3E_u + ^3T_{2u}$  y  $^1T_{1u}$ , respectivamente. En la figura 2.10 se muestran estos niveles de energía. El espectro de absorción óptica consta por lo tanto de tres bandas denominadas en orden creciente de energía como A, B y C. La identificación de las transiciones correspondientes a cada banda para  $Pb^{2+}$  en NaCl ha sido realizada por Fukuda (72,73). La banda A está centrada en 273 nm. y es debida a la transición  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$  permitida dentro de la aproximación espín-órbita. La banda B está centrada en 212 nm. y es debida a la transición  $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_u + ^3T_{1u}$  inducida por vibraciones de la red. La banda C está centrada en 199 nm. y es debida a la transición  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$  permitida tanto dipolar como de espín. La transición  $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{1u}$  difícilmente se observa pues es estrictamente prohibida.

A la banda A contribuyen los dipolos y los primeros productos de agregación (47,48). Esta banda ha sido calibrada para obtener la concentración de  $Pb^{2+}$  en KCl por

Schulman et al. (74) y por Sibley et. al. (33). Para NaCl la calibración de la banda A ha sido realizada por C. Medrano como se indicó en la sección 2.1, por lo que la concentración de  $Pb^{2+}$  puede determinarse empleando la fórmula (2.25).

Al someter a rayos X los cristales de  $NaCl:Pb^{2+}$  ocurren cambios de valencia de la impureza. El plomo puede capturar tanto electrones como huecos. De hecho la banda en el espectro de absorción óptica de los cristales irradiados situada en 253 nm. ha sido asignada a  $Pb^+$  (35,48,75-78). En cambio para  $Pb^0$  la asignación no ha sido unívoca. Ben-Dor sitúa la banda en 325 nm. (75). Stott et.al. (76) la ubican en 210 nm. Jain et. al. (35) la reportan en 214 nm. Tsuboi (78) reporta dos bandas situadas en 285nm. y 227 nm. Para  $Pb^{3+}$  Schoemaker et.al. (79,80) reportan tres bandas situadas en 216 nm., 303 nm. y 465 nm. Cabe hacer notar que para ninguna de las bandas señaladas se ha reportado la  $f$  del oscilador por lo que la concentración de los iones  $Pb^+$ ,  $Pb^0$  y  $Pb^{3+}$  no puede determinarse directamente por absorción óptica.

El centro F en NaCl está situado en 465 nm; en KBr está en 625 nm.; y en KI y RbBr está en 690 nm. La determinación del número de centros F en NaCl se realiza por medio de la fórmula (2.25 a)

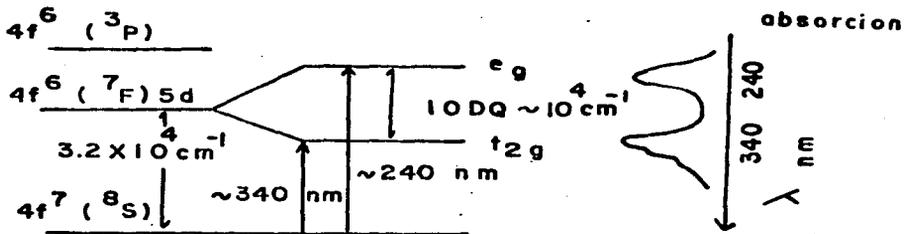


Fig. 2.9 Diagrama de niveles de energía de  $\text{Eu}^{2+}$  en halogenuros alcalinos.

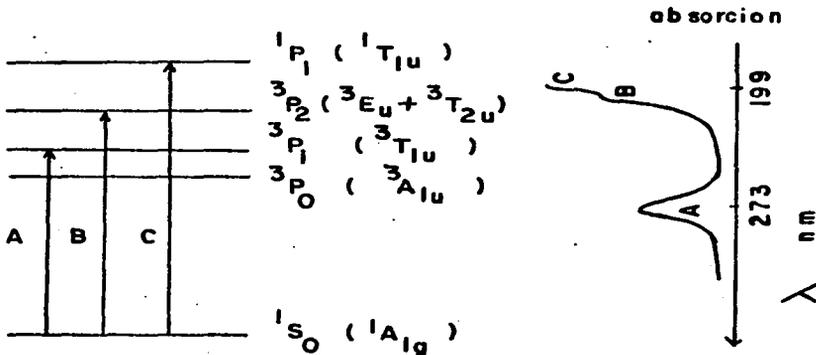


Fig. 2.10 Diagrama de niveles de energía de  $\text{Pb}^{2+}$  en los halogenuros alcalinos.

Para los demás cristales lo que interesa es el coeficiente de absorción del centro F  $\alpha_F$ , pues los resultados se acostumbra dar en gráficas de  $\alpha_F$  como función de la dosis.

#### 2.4.2 CTE

La técnica de CTE se empleó en este trabajo para medir el número de dipolos en  $\text{NaCl:Pb}^{2+}$  irradiado con rayos X, conforme la dosis aumentaba.

Para  $\text{NaCl:Pb}^{2+}$  el tiempo de relajación y la energía de activación para la reorientación de los dipolos fueron medidos primero por Stott y Crawford Jr. (76) obteniendo  $\tau_0 = 2 \times 10^{-13}$  seg.,  $E = 0.66$  eV, apareciendo el máximo del pico en 226 °K. Posteriormente Cussó (81) repitió estas medidas obteniendo  $\tau_0 = 2.3 \times 10^{-13}$  seg.,  $E = 0.645$  eV., con el máximo del pico en 223.8 °K.

#### 2.4.3 Luminiscencia e identificación de fases precipitadas.

El espectro de emisión del ión europio divalente en los halogenuros alcalinos se debe a la transición entre el nivel  $t_{2g}$  del estado excitado de la configuración  $4f^6 5d$  y el estado base ( $8s_{7/2}$ ). Sin embargo, los espectros de emisión varían dependiendo del estado de agregación y precipitación en que se encuentre la impureza. Este hecho ha sido empleado para caracterizar las fases precipitadas del europio.

Las fases precipitadas que el europio forma en los halogenuros alcalinos y que dan lugar a bandas de emisión son : la fase estable del dihaluro  $\text{EuX}_2$ , con X el -

ión halógeno respectivo; las fases metaestables en dos dimensiones que tienen una estequiometría del tipo  $\text{EuX}_2$  y que son conocidas como plaquetas; la fase de Suzuki que es una fase metaestable con estequiometría  $6\text{YXEuX}_2$ , con Y el ión alcalino respectivo. La figura 2.11 muestra esquemáticamente la fase de Suzuki. Este autor (82-86) estableció la forma de esta fase a partir de experimentos de difracción de rayos X en  $\text{NaCl}:\text{Cd}^{2+}$ . Por último, los dipolos impureza-vacancia también dan lugar a una banda de emisión.

La identificación de las fases precipitadas de europio se ha realizado en diversos halogenuros alcalinos (49-52,54-56) siguiendo un procedimiento que se desarrolló en NaCl y que se ha aplicado en todos los casos. El procedimiento consiste en hacer una descomposición del espectro de emisión en curvas gaussianas. Una vez halladas las posiciones de las gaussianas, éstas se mantienen fijas en todos los ajustes posteriores. Se toman además espectros de absorción y de excitación, estos últimos para cada una de las bandas de emisión. Se realizan tratamientos térmicos isócronos de disolución, calentando las muestras a diversas temperaturas. Se toma el espectro de emisión después de cada tratamiento y se obtiene la intensidad de cada banda. De esta forma se determina la estabilidad térmica de cada banda. Por otro lado, se realizan tratamientos de envejecimiento sometiendo las muestras a diversos tratamientos térmicos para ir las sacando periódicamente. Se toman los espectros de emisión, se hace la descomposición en gaussianas respectiva para obtener la variación de las intensidades de las bandas conforme aumenta el tiempo de envejecimiento. Se someten las muestras a irradiación X y se observa la variación en la intensidad de las bandas de emisión. Se compara la información con la de la literatura acerca de las carac-

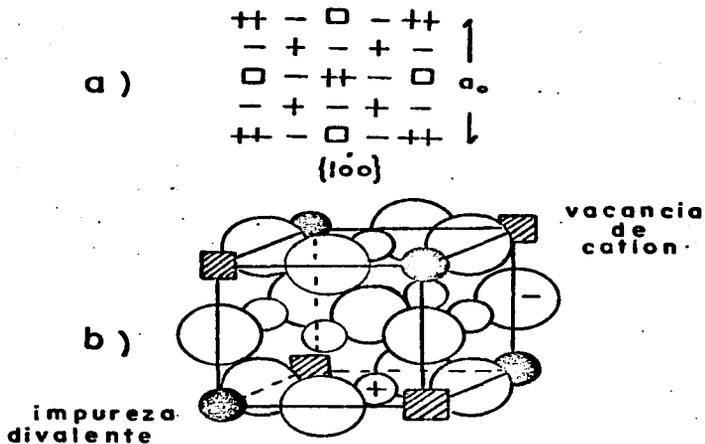


Fig. 2.11 Fase de Suzuki. a) Vista en el plano {100},  $a_0$  es el parámetro de la red de esta fase. b) Celda unidad.

terísticas de la fase de Susuki, de las plaquetas y de la fase del dihaluro determinadas por microscopía electrónica y por difracción de rayos X .

Indicaremos en particular el procedimiento seguido en  $\text{NaCl:Eu}^{2+}$  y  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  . Se tomó el espectro de emisión de una muestra recién templada, apareciendo sólo una banda en 427 nm. En cambio, para una muestra de  $\text{NaCl:Eu}^{2+}$  que había permanecido cuatro años a temperatura ambiente el espectro de emisión presentaba cuatro bandas ubicadas en 410 nm., 427 nm., 439 nm. y 485 nm. Al realizar la disolución isócrona se observó que la banda de 485 nm. desapareció a los 250 °C, la banda de 439 nm. desapareció a los 400 °C, y la de 410 nm. desapareció a los 430 °C en tanto que la banda de 427 nm. creció a expensas de las anteriores. Para realizar el envejecimiento se procedió primero a templar los cristales, apareciendo por lo tanto la banda de 427 nm. En el envejecimiento a temperatura ambiente la única banda generada hasta las 350 hs. fué la de 485 nm. En los envejecimientos entre 50 °C y 200 °C se generaron las bandas de 439 nm. y 485 nm. a las 20 hs. En los envejecimientos a 300 °C la banda de 439 nm. se generó a las 10 hs. y la de 410 nm. a las 70 hs.

Como la banda de emisión en 427 nm. es la única presente en cristales recién templados, se asignó a los dipolos. Sin embargo se hicieron observaciones simultáneas de esta banda de emisión y de la señal de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de los dipolos durante el envejecimiento. Lo que se notó fué que la señal de RPE de los dipolos disminuía más rápidamente que la banda de emisión de 427 nm. Por lo tanto se concluyó que a esta banda contribuyen tanto los dipolos aislados como los primeros pro-

ductos de agregación (dímeros, trímeros, etc.) pues éstos no dan ninguna señal de RPE.

La banda de 410 nm. se asignó a la fase del dihaluro  $\text{EuCl}_2$ , pues el espectro de emisión de éste dihaluro, reportado en la literatura, es muy similar a la banda de 410 nm. Además, por difracción de rayos X realizada en los cristales envejecidos se observó la presencia del dihaluro. Por último, el valor del 10DQ obtenido por absorción óptica fue similar al reportado en la literatura para  $\text{EuCl}_2$ .

Las bandas de 439 nm. y 485 nm. ante la disolución y el envejecimiento mostraron un comportamiento similar al reportado por Suzuki para las plaquetas metaestables, y por esto se les dió la misma asignación. Por otra parte, en estudios de microscopía electrónica realizados por Yacamán et. al. (87) en las muestras envejecidas de  $\text{NaCl:Eu}^{2+}$ , observó patrones de decoración similares a los reportados por Suzuki para las plaquetas. Aún más, los espectros de excitación de las bandas de 438 nm., 485 nm. y 410 nm. son muy similares. Por último, los valores del 10DQ obtenidos de estos espectros son muy parecidos, indicando que la impureza se encuentra en un campo cristalino muy semejante para cada caso.

En los cristales recién templados de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  se observó sólo una banda en el espectro de emisión situada en 419 nm. En cristales guardados cinco años a temperatura ambiente en cambio se observó sólo una banda situada en 427 nm. Durante la disolución, ésta banda desapareció entre los 80 °C y los 150 °C generándose la banda de 419 nm. En el envejecimiento a 50 °C la banda de 427 nm. se generó a las ~ 20 hs. El comportamiento de la banda de 427 nm. fue

muy similar al reportado para la fase de Suzuki en  $\text{NaCl}:\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{NaCl}:\text{Sr}^{2+}$  pues en estos cristales la fase de Suzuki también se disuelve en un intervalo estrecho de temperaturas. Además el valor del 10DQ resultó mayor para esta banda que para la de 419 nm. , indicando que el campo cristalino es mayor en la fase precipitada. Esta situación es la esperada para la fase de Suzuki pues los cálculos teóricos<sup>(70, 88,89)</sup> indican que los iones cloro están más cerca de la impureza en esta fase. Por consiguiente a la banda de 427 nm. se le asignó la fase de Suzuki, y a la banda de 419 nm. se le asignaron los dipolos y los primeros productos de agregación.

También se observó, en experimentos de irradiación X, que las plaquetas se destruyen al irradiar, en favor de la fase del dihaluro que crece más durante éste proceso<sup>(52)</sup>.

En forma análoga a la descrita, se han identificado las fases precipitadas de europio en  $\text{KBr}^{(54)}$ ,  $\text{KI}^{(55)}$  y  $\text{RbBr}^{(56)}$ . Los resultados se resumen en la tabla 2.2

TABLA 2.2

Muestra	Temperatura de envejecimiento	bandas en el espectro de emisión	Fases respectivas.
KBr:Eu <sup>2+</sup> ref. (54) estabilidad de las fases a las ~ 600 hs.	T <sub>a</sub> (23°C)	423 nm 433 nm	dipolos, dímeros, etc. Suzuki
	T < 100°C	433 nm	Suzuki
	T=200°C	427 nm 459 nm	dihaluro estable EuBr <sub>2</sub> plaquetas metaestables tipo EuBr <sub>2</sub>
KI:Eu <sup>2+</sup> ref. (55) estabilidad de las fases a las ~ 600 hs.	T <sub>a</sub> (23°C)	433 nm 438 nm	dipolos, dímeros, etc. Suzuki
	T < 100°C	438 nm	Suzuki
	T=200°C	450 nm 470 nm	} plaquetas metaestables tipo EuI <sub>2</sub>
		421 nm	
	T=270°C	450 nm 470 nm	} dihaluro estable EuI <sub>2</sub> plaquetas metaestables tipo EuI <sub>2</sub>
RbBr:Eu <sup>2+</sup> ref. (56) estabilidad de las fases a las ~ 800 hs.	T <sub>a</sub> (23°C)	419 nm 430 nm	dipolos, dímeros, etc. Suzuki
	T=70°C	419 nm 430 nm	dipolos, dímeros, etc. Suzuki
	T=200°C	427 nm 440 nm 464 nm	dihaluro estable EuBr <sub>2</sub> } plaquetas metaestable tipo EuBr <sub>2</sub>

C A P I T U L O     3

E X P E R I M E N T O S     .

R E S U L T A D O S     Y     A N A L I S I S     .

C O N C L U S I O N E S     .

Los cristales usados en el presente trabajo fueron crecidos en el Instituto de Física por R. Guerrero, usando la técnica de Czochralski, en una atmósfera controlada de argón a 300 torr. Para introducir las impurezas a los cristales se usaron reactivos de  $PbCl_2$  y  $EuCl_2$  añadidos directamente al fundente en proporciones porcentuales seleccionadas de antemano.

Para evitar contaminación por impurezas de OH, que se sabe producen cambios significativos en la eficiencia de coloración F de los halogenuros alcalinos, se hizo un calentamiento previo en vacío a  $550^\circ C$  durante 24 horas aproximadamente, tanto de la sal como del reactivo respectivo.

Las irradiaciones se hicieron a temperatura ambiente con un equipo de rayos X que cuenta con un generador Philips de corriente directa estabilizada, y un tubo cuyo blanco es de tungsteno. Las condiciones de operación fueron siempre 30 kV de voltaje de aceleración y 20 mA de corriente en el filamento. En todos los casos se empleó una placa de aluminio, de 1 mm de espesor, como filtro para cortar los rayos X blandos y lograr un daño más uniforme en las muestras.

ESTA TESIS NO DEBE  
SER FOTOCOPIADA

### 3.1 IRRADIACION X, ABSORCION OPTICA Y CTE DE $\text{NaCl:Pb}^{2+}$ .

Se tomó una muestra de  $\text{NaCl:Pb}^{2+}$  de dimensiones  $1.00 \times 0.80 \times 0.08 \text{ cm}^3$ . Se calentó 30 min. a  $500^\circ\text{C}$  y se tem pló, sacándola rápidamente del horno y dejándola caer so bre una placa de cobre. De esta forma se tienen todos los dipolos disueltos. Se tomó el espectro de absorción óptica, y a partir del coeficiente de absorción de la banda A ( $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ ), se determinó la concentración de plomo empleando la fórmula (2.25) :

$$N_{\text{Pb}^{2+}} = 8.61 \times 10^{15} \times \alpha_{\text{Pb}^{2+}} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3} \quad (3.1)$$

ó :

$$N_{\text{Pb}^{2+}} = 1.36 \times \alpha_{\text{Pb}^{2+}} \text{ p.p.m.} \quad (3.2)$$

con  $\alpha$  en  $\text{cm}^{-1}$ . El resultado fué  $7.77 \times 10^{17}$  átomos/ $\text{cm}^3$ , ó 123 ppm.

Se metió la muestra al criostato y se hizo la medida de CTE. Para enfriar la muestra se utilizó nitrógeno líquido. Durante el calentamiento se empleó una rapidez de  $10^\circ\text{K/min}$ . En la graficadora se obtuvo el registro sí - multáneo de la corriente I y la temperatura T como función

del tiempo, observándose el pico de CTE. Al área bajo este pico se le asignó un número de dipolos igual al número de plomos obtenido anteriormente, pues se consideró que todo el plomo estaba en forma dipolar. Para comprobar esta asignación se estimó el momento dipolar, considerando que la vacancia está a primeros vecinos de la impureza en dirección  $\langle 110 \rangle$ . Con el parámetro de la red de NaCl y la carga del electrón, se obtuvo  $p$ . Integrando el área bajo la curva de CTE, de acuerdo a la fórmula (2.41), y junto con el valor de  $p$  anterior sustituido en (2.42), se obtuvo el número de dipolos. Este número resultó igual al número de plomos obtenido por absorción óptica, dentro del 10 % de incertidumbre que se tiene en la calibración de la banda A.

Para observar la agregación del plomo a temperatura ambiente, se dejó la muestra a esta temperatura dentro del criostato durante 30 min. Enseguida se volvió a tomar el registro de CTE. El pico resultante tuvo un área menor que la anterior. Esta disminución es debida a los dipolos que se han agregado, pues al hacerlo el momento dipolar resultante es cero. Lo anterior se repitió para tiempos de agregación de 70 min., 85 min y 145 min. Los resultados aparecen en la figura 3.1.

Se sacó la muestra del criostato y se templó. Se sometió a irradiación X durante 12 min bajo las condiciones ya señaladas. Se tomó el espectro de absorción óptica. Se observó que la banda A disminuyó y apareció la banda F en 465 nm. La banda A fue corregida restando la pequeña banda que aparece superpuesta en 285 nm y que según Tsuboi (78) es debida a  $Pb^0$ . Con la fórmula 3.1 se obtuvo la concentración de plomo divalente presente en la muestra, pues a

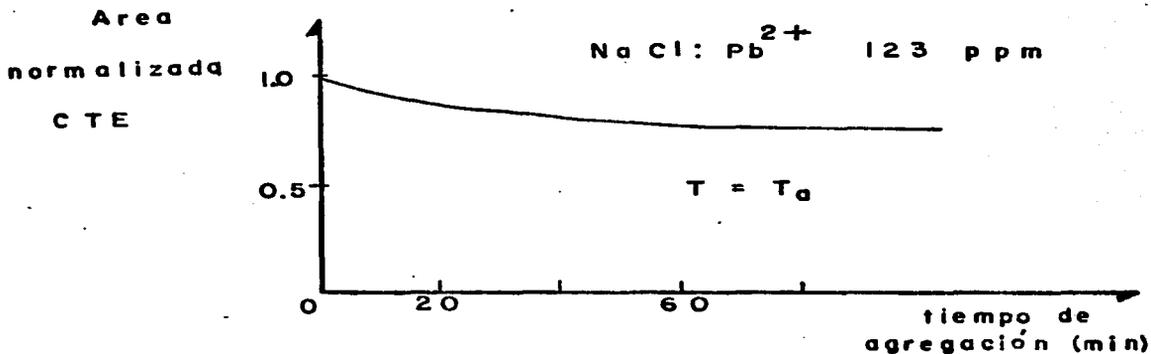


Fig. 3.1 Agregación de plomo a temperatura ambiente. Area bajo el pico de CTE como función del tiempo.

la banda A contribuyen tanto los dipolos como los primeros agregados<sup>(48)</sup>. La diferencia de este número respecto al número inicial de plomos, denominado  $\Delta \text{Pb}^{2+}$ , indica el número de plomos divalentes que han disminuido durante la irradiación. Empleando la fórmula (2.25-a) :

$$F = 3.78 \times 10^{15} \times \alpha_F \frac{1}{\text{cm}^3} \quad (3.3)$$

con  $\alpha_F$  el coeficiente de absorción de la banda F en  $\text{cm}^{-1}$ , se determinó la concentración de centros F generados por la radiación X. Se tomó enseguida el registro de CTE y se midió el área bajo el pico de CTE. Se corrigió este valor por la disminución de dipolos ocurrida debido a la agregación durante el tiempo que estuvo la muestra a temperatura ambiente al irradiar. Para ello se empleó la información de la figura 3.1. El área corregida se comparó con la del pico de CTE del cristal recién templado. Con esto se obtuvo el número de dipolos presentes en la muestra después de irradiar. Por la diferencia se obtuvo el número de dipolos que se destruyeron por la irradiación. A este número se le denominó  $\Delta N_d$ .

Lo anterior se repitió para irradiaciones de 30 min, 65 min y 120 min. Los resultados se reportan en la tabla 3.1.

En la gráfica G.1 se ilustra la variación que presentó el espectro de absorción óptica de esta muestra conforme crecía el tiempo de irradiación (dosis).

En la gráfica G.2 se ilustra la disminución del pico de CTE como función de la dosis.

En la gráfica G.3 se representa la variación de la concentración de centros F como función de la dosis. También se muestran las modificaciones en las diferencias de concentraciones del plomo divalente y las de los dipolos como función de la dosis.

La gráfica G.4 ilustra cómo varían los centros F generados con respecto a los dipolos destruidos durante la

### Irradiación.

Los experimentos anteriores se repitieron en otra muestra de  $\text{NaCl}:\text{Pb}^{2+}$  de dimensiones  $0.80 \text{ cm} \times 0.70 \text{ cm} \times 0.05 \text{ cm}$ , que resultó tener una concentración de 217 partes por millón de plomo. La figura 3.2 indica el proceso de agregación a temperatura ambiente para esta muestra.

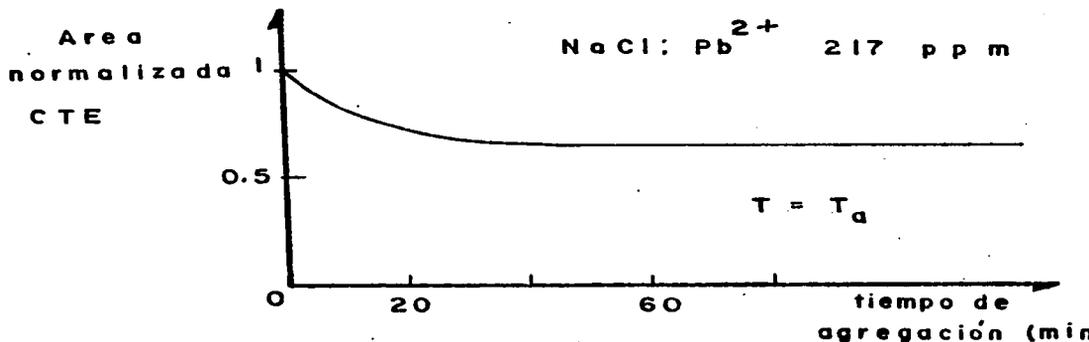


Fig. 3.2 Agregación de plomo a temperatura ambiente.

Los resultados respectivos están en la tabla 3.2 y se ilustran en las gráficas G.5 y G.6 .

### 3.2 EFICIENCIAS DE LA COLORACION F DE LAS FASES PRECIPITADAS DE EUROPIO EN KBr, KI Y RbBr .

#### 3.2.1 Envejecimiento.

Primero fué necesario generar las fases precipitadas de europio en los cristales señalados. Para lograrlo, las muestras se sometieron a los tratamientos térmicos originales (envejecimiento) empleados para su generación e identificación (ver tabla 2.2) . Durante el envejecimiento, diversos cristales se fueron irradiando para averiguar los cambios de eficiencia en la coloración F conforme procedía la precipitación.

Los cristales fueron crecidos en forma similar a la reportada para  $\text{NaCl}:\text{Pb}^{2+}$  . Se empleó como reactivo para introducir las impurezas  $\text{EuCl}_2$  .

Para empezar se seleccionaron lotes de muestras de cada uno de los cristales. Las dimensiones aproximadas de cada muestra eran de 0.5 cm x 0.5 cm x 0.05 cm . Todas las muestras se calentaron durante media hora a 500°C . Después se sacaron y templaron; de esta manera todo el europio estaba disuelto. Enseguida se tomó el espectro de absorción óptica de cada muestra. Mediante el coeficiente de absorción de la banda de alta energía,  $\alpha_{\text{Eu}^{2+}}$  , se determinó la concentración de europio empleando la ecuación (2.25) :

$$N_{\text{Eu}^{2+}} = A \alpha_{\text{Eu}^{2+}} \quad (3.4)$$

con A de la tabla 2.1 .

De cada lote se seleccionaron aquellas muestras que tuvieron la misma concentración de europio, con diferencias menores entre sí del 10 %. Estas fueron las que se emplearon en el experimento.

Como se observa en la tabla 2.2, las fases precipitadas se generan básicamente a temperaturas menores de 100°C y a 200°C ó más. Estas fases ya no se modifican después de las 700 horas, aproximadamente. En base a esta información se seleccionaron dos temperaturas de envejecimiento : 70°C para generar la fase de Suzuki y 200°C para generar las plaquetas tipo  $\text{EuX}_2$  y la fase estable del dihaluro  $\text{EuX}_2$ .

Para realizar los envejecimientos a diferentes temperaturas, se usaron hornos eléctricos de resistencia de Kantal construidos en el Instituto de Física. El control de temperatura en ellos es de  $\pm 3^\circ$ .

La mitad de las muestras de cada lote se metieron a 70°C y la otra mitad a 200°C. Para cada cristal y cada temperatura se seleccionó una muestra testigo.

Durante el tiempo de envejecimiento, entre las 0 hrs y las 700 hrs, aproximadamente, se fueron sacando muestras de los hornos, se templaron y se irradiaron 30 min en las condiciones señaladas con anterioridad. En cada ocasión se tomó el espectro de absorción óptica y se midió el coeficiente de absorción del centro F ( $\alpha_F$ ). De esta forma se rastreó el cambio en la eficiencia de coloración  $\alpha_F$  conforme se iban generando las fases precipitadas de europio. Cada vez que se sacaba una muestra del

horno, se tomaba el espectro de emisión de la muestra testigo respectiva. Esto se hizo para comprobar que se fuera generando la fase precipitada correspondiente.

Los resultados para el envejecimiento a 70°C se reportan en la tabla 3.3. En la gráfica G.7 se representa el cambio de  $\alpha_F$  como función del tiempo de envejecimiento.

Los resultados del envejecimiento a 200°C están en la tabla 3.4 y se representan en la gráfica G.8.

### 3.2.2 Eficiencias en la coloración F de las fases precipitadas de europio.

Después de las 700 horas de envejecimiento, se observó en los espectros de emisión que las fases precipitadas ya no cambiaban. Esto está de acuerdo con la información de la tabla 2.2. Para observar las diferencias en la eficiencia de coloración de las fases precipitadas, se hicieron curvas de coloración,  $\alpha_F$  como función del tiempo de irradiación (dosis), como sigue. Para un tipo de cristal,  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ , por ejemplo, se utilizó una muestra envejecida a 700°C y que fué templada. En ella estaban presentes la fase estable  $\text{EuBr}_2$  y las plaquetas metaestables con estructura tipo  $\text{EuBr}_2$ . Se irradió esta muestra, en las condiciones señaladas, durante 15 min, 30 min, 60 min, 135 min y 243 min en total. Después de cada irradiación se tomó el espectro de absorción óptica respectivo y se midió el coeficiente  $\alpha_F$ ; con estos datos se dibujó la curva de coloración F.

Por otro lado, se utilizó una muestra envejecida a  $70^{\circ}\text{C}$ , la cual fue templada, y se repitió el procedimiento anterior. Con esto se dibujó la curva de coloración de la fase de Suzuki en KBr. Se hizo también una curva de coloración para un cristal de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ , recién templado. Igualmente se obtuvo la curva de coloración de un cristal de KBr puro; los resultados aparecen en la tabla 3.5. Las curvas de coloración se muestran en la gráfica G.9. Son notorias las diferencias entre estas curvas, es decir, las diferencias entre las eficiencias de coloración.

En forma similar se obtuvieron las curvas de coloración para KI puro,  $\text{KI:Eu}^{2+}$  recién templado;  $\text{KI:Eu}^{2+}$  con la fase de Suzuki de la impureza; y de  $\text{KI:Eu}^{2+}$  con la impureza precipitada en la forma de plaquetas metaestables tipo  $\text{EuI}_2$ . Los resultados se dan en la tabla 3.6 y las curvas de coloración respectivas se muestran en la gráfica G.10.

De manera análoga, se obtuvieron las curvas de coloración F para RbBr puro,  $\text{RbBr:Eu}^{2+}$  recién templado,  $\text{RbBr:Eu}^{2+}$  con la impureza en fase de Suzuki, y de  $\text{RbBr:Eu}^{2+}$  con la impureza en la fase estable  $\text{EuBr}_2$  y las fases metaestables (plaquetas) tipo  $\text{EuBr}_2$ . Los resultados se reportan en la tabla 3.7 y en la gráfica G.11 se muestran las curvas de coloración F respectivas.

### 3.3 TABLAS DE RESULTADOS.

- tabla 3.1 Irradiación X de  $\text{NaCl:Pb}^{2+}$ , 123 ppm, gráficas G.1 - G.4.
- tabla 3.2 Irradiación X de  $\text{NaCl:Pb}^{2+}$ , 217 ppm. Gráficas G.5 y G.6.
- tabla 3.3  $\alpha_F$  durante los envejecimientos a  $70^\circ\text{C}$ . Gráfica G.7.
- tabla 3.4  $\alpha_F$  durante los envejecimientos a  $200^\circ\text{C}$ . Gráfica G.8.
- tabla 3.5 Curvas de coloración F de KBr puro, con dipolos y con fases precipitadas de europio. Gráfica G.9.
- tabla 3.6 Curvas de coloración F de KI puro, con dipolos y con fases precipitadas de europio. Gráfica G.10.
- tabla 3.7 Curvas de coloración F de RbBr puro, con con dipolos y con fases precipitadas de europio. Gráfica G.11.

TABLA 3.1

$$N_{Pb^{2+}} = 123 \text{ p.p.m.}$$

$t_{irrad}$ min	Area CTE	$\alpha_{Pb^{2+}}$ u.a.	$\alpha_F$ u.a.	$Pb^{2+}$ $\times 10^{17}$ at./cm <sup>3</sup>	$F$ $\times 10^{17}$ 1/cm <sup>3</sup>	$N_d$ $\times 10^{17}$ 1/cm <sup>3</sup>	$\Delta Pb^{2+}$ $\times 10^{17}$ at./cm <sup>3</sup>	$\Delta N_d$ $\times 10^{17}$ 1/cm <sup>3</sup>	$F + \Delta Pb^{2+}$ $\times 10^{17}$ at./cm <sup>3</sup>
0	1.00	90.42	-	7.77	-	6.53	-	-	-
12	0.61	74.56	10.58	6.42	0.40	3.98	1.35	2.55	1.75
30	0.35	58.30	21.16	5.02	0.80	2.28	2.75	4.25	3.55
65	0.25	49.82	31.75	4.29	1.20	1.63	3.48	5.00	4.68
120	0.10	42.62	33.86	3.67	1.28	0.65	4.10	5.88	5.38

( Ver gráficas 6.1, 6.2, 6.3, y 6.4 )

Concentración de  $Pb^{2+}$  :  $Pb^{2+} = 8.61 \times 10^{15} \alpha_{Pb^{2+}} \text{ at./cm}^3$  ó  $Pb^{2+} = 1.36 \alpha_{Pb^{2+}} \text{ p.p.m.}$   
 Concentración de centros F :  $F = 3.78 \times 10^{15} \alpha_F \text{ 1/cm}^3$

TABLA 3.2

$N_{Pb^{2+}} = 217$  p.p.m.

$t_{irrad}$ min	Area CTE	$\alpha_{Pb^{2+}}$ u.a.	$\alpha_F$ u.a.	$Pb^{2+}$ $\times 10^{17}$ at./cm <sup>3</sup>	F $\times 10^{17}$ 1/cm <sup>3</sup>	$N_d$ $\times 10^{17}$ at./cm <sup>3</sup>	$\Delta Pb^{2+}$ $\times 10^{17}$ at./cm <sup>3</sup>	$\Delta N_d$ $\times 10^{17}$ at./cm <sup>3</sup>	$F + \Delta Pb^{2+}$ $\times 10^{17}$ at./cm <sup>3</sup>
0	1.00	159.90	-	13.77	-	10.33	-	-	-
30	0.45	137.55	24.70	11.84	0.93	4.60	1.93	5.73	2.86
60	0.29	116.99	31.07	10.07	1.17	3.00	3.70	7.33	4.87
120	0.14	98.37	34.52	8.47	1.30	1.44	5.30	8.89	6.60
180	0.10	83.27	37.10	7.17	1.40	1.03	6.60	9.30	8.00

( Ver gráficas 6.5 y 6.6 )

Temperatura de Envejecimiento : 70 °C

TABLA 3.3

Coefficiente de absorción óptica del centro  $F, \alpha_F$ , (en unidades arbitrarias), como función del tiempo de envejecimiento  $t_{env}$ .

Muestras	fase química	templado	Tiempo de envejecimiento ( hs. )													
			5	8	12	22	36	46	93	180	221	359	445	1025	1191	
KBr : Eu <sup>2+</sup>	Suzuki	53.0	-	-	-	22 60.5	-	-	46.9	54.4	60.1	56.6	60.9	675 59.0	-	58.0
RbBr : Eu <sup>2+</sup>	Suzuki	51.5	-	-	-	-	41.1	37.4	36.2	32.8	-	26.5	-	670 22.5	-	21.8
KI : Eu <sup>2+</sup>	tipo EuI <sub>2</sub> metaestable	28.0	37.0	39.3	58.2	27 48.9	51.1	-	37.5	32.5	-	39.1	-	672 36.0	34.5	-

( Ver gráfica 6.7 )

Temperatura de envejecimiento : 200 °C

TABLA 3.4

Coefficiente de absorción óptica del centro F,  $\alpha_F$ , (en unidades arbitrarias), como función del tiempo de envejecimiento  $t_{env}$ .

Muestras	fases que se generan	Tiempo de envejecimiento ( hs. )									
		templado	21	89	120	180	359	672	1100	1200	2000
KBr : $Eu^{2+}$	$EuBr_2$ estable tipo $EuBr_2$ metaestable	53.0	48.8	30.2		24.1	19.7	20.9	25.1	23.4	16.8
RbBr : $Eu^{2+}$	$EuBr_2$ estable tipo $EuBr_2$ metaestable	51.5	42.4	27.3	26.1	13.0	21.4	12.8	12.4	-	-
KI : $Eu^{2+}$	tipo $EuI_2$ metaestable	28.0	33.1	44.2	41.6	38.0	33.9	17.4	-	20.3	-

( Ver gráfica 6.8 )

TABLA 3.5

KBr :  $\text{Eu}^{2+}$

posición del centro F : 625 nm.

puro		recién templado		1191 hs a 70°C		2000 hs a 200°C	
t <sub>irrad</sub> min	$\alpha_F$ u.a.						
15	12.5	20	38.4	30	57.0	15	13.7
30	19.3	60	46.4	60	55.0	30	16.8
60	26.3	90	48.8	120	55.5	60	18.6
135	38.8	150	50.5	240	55.0	120	23.7
243	50.5	240	49.7	-	-	240	31.0

( Ver gráfica 6.9 )

TABLA 3.6

KI : Eu<sup>2+</sup>

posición del centro F : 690 nm.

p u r o		recién templado		1191 hs a 70°C		1500 hs a 200°C	
t <sub>irrad</sub> min	α <sub>F</sub> u.a.						
15	6.6	15	10.5	30	47.8	30	18.4
30	7.2	33	27.0	60	53.1	75	44.1
67	7.9	60	44.8	122	60.5	120	49.5
120	9.0	120	50.5	242	64.0	240	52.5
242	9.8	240	54.0	463	68.1	-	-

( Ver gráfica 6.10 )

TABLA 3.7

RbBr : Eu<sup>2+</sup>

posición del centro F : 690 nm.

p u r o		recién templado		1191 hs a 70°C		1167 hs a 200°C	
t <sub>irrad</sub>	α <sub>F</sub>						
min	u.a	min	u.a.	min	u.a.	min	u.a.
15	6.2	15	32.0	30	21.8	34	12.4
30	8.8	30	51.0	60	29.6	62	20.4
60	10.5	60	54.1	120	31.7	121	21.6
141	13.3	120	62.9	240	32.2	248	22.7
251	16.0	240	59.5				

( Ver gráfica 6.11 )

### 3.4 ANALISIS DE RESULTADOS.

#### 3.4.1 Irradiación de $\text{NaCl}:\text{Pb}^{2+}$ .

Como se mencionó en la sección 2.4.1 el plomo cambia de valencia durante la irradiación (77,90,91). A la banda A del espectro de absorción óptica contribuyen tanto los dipolos como los primeros agregados. Esta banda, junto con la B y la C, es muy sensible a la conversión de plomo divalente a otros estados de valencia. Por consiguiente, la disminución de ella durante la irradiación, que la hemos identificado con  $\Delta\text{Pb}^{2+}$ , nos dice cuántos plomos divalentes han sufrido dicho cambio. Por CTE se ha seguido la disminución de los dipolos. Los resultados de la tabla 3.1, para  $\text{NaCl}:\text{Pb}^{2+}$  123 ppm, ilustrado en la gráfica G.3, indican que se cumple la relación:

$$\Delta N_D = F + \Delta\text{Pb}^{2+} \quad (3.5)$$

dentro del 10 % que se tiene en la determinación de las concentraciones respectivas. Esto se deduce también de la recta  $(F + \Delta\text{Pb}^{2+})$  vs.  $\Delta N_D$  de la gráfica G.4, pues la pendiente es  $0.9 \approx 1$ . La recta  $F$  vs.  $\Delta N_D$  en esta gráfica, tiene pendiente  $\approx 0.25$ . Esto significa que cada vez que se pierden dipolos, o bien el plomo cambia de valencia, por lo que la vacancia para neutralizar la carga ya no es necesaria y el dipolo se destruye, o bien se forman centros  $F$ . Esto último nos indica que son los dipolos los que capturan a los intersticiales producidos por la irradiación, con lo cual se estabilizan los centros  $F$ . Un dipolo

que atrapa un intersticial no tendrá la libertad de girar para orientarse, como la tiene un dipolo aislado, y por lo tanto, no contribuirá al pico de CTE. Un plomo que cambia de valencia capturando un electrón, impide la recombinación de éste con un hueco, inhibiendo tanto el decaimiento del excitón como la consecuente formación de centros F y H. La recta F vs.  $\Delta N_D$  de la gráfica G.4, nos dice que se pierden cuatro dipolos por cada centro F formado. Es decir, tres dipolos se pierden por cambio de valencia del plomo y uno más captura un intersticial. Por lo tanto, estos resultados apoyan al modelo de Agullar et. al. (44), para la coloración F a temperatura ambiente, en contra de la proposición de Ikeya (25) de que las vacancias aisladas son las que capturan a los intersticiales. Este era uno de los puntos que se deseaba aclarar con el presente trabajo.

Los resultados de la tabla 3.2 fueron obtenidos para NaCl:Pb<sup>2+</sup> con una mayor concentración de plomo (217 ppm). Estos resultados, ilustrados en la gráfica G.5, establecen que:

$$\Delta N_D \gg F + \Delta Pb^{2+} \quad (3.6)$$

siendo la diferencia mayor que el error experimental. Incluso la gráfica de F +  $\Delta Pb^{2+}$  vs.  $\Delta N_D$  de la gráfica G.6 no es una recta. Esta diferencia se debe a que la radiación X ha inducido la agregación de los dipolos; hay que recordar que la agregación a la temperatura ambiente ya ha sido considerada. Esto está de acuerdo con la proposición de Mucillo y Rolfe (10), acerca de que la irradiación

Incrementa la agregación de los dipolos. El resultado coincide también con la agregación, inducida por rayos X, de Eu observada en KCl (11,92) y en NaCl (63).

3.4.2. Eficiencias en la coloración F de las fases precipitadas de europio.

3.4.2 a) KBr:Eu<sup>2+</sup>.

Como se observa en la tabla 3.3 y en la gráfica G.7, la eficiencia aumenta al envejecer a 70°C respecto del cristal recién templado (punto inicial en la gráfica G.7). Este incremento llega a ser de un 15 %. Esto significa que la fase de Suzuki incrementa la eficiencia en la coloración respecto a los dipolos. Esta diferencia se muestra mejor en las curvas de coloración de la gráfica G.9.

De la tabla 3.4 y de la gráfica G.8, se observa que durante el envejecimiento a 200°C se inhibe la coloración respecto del cristal recién templado. Esto significa que la fase estable EuBr<sub>2</sub> y las fases metaestables tipo EuBr<sub>2</sub>, tienen una eficiencia en la coloración F un 50 % menor que los dipolos. Esto es más claro en la gráfica G.9.

En la gráfica G.9 se observa que las fases estable y metaestables, colorean aún menos que el cristal puro; además, para el cristal puro prácticamente no hay etapa II.

En resumen, los dipolos y la fase de Suzuki tienen eficiencias en la coloración similares entre sí y son las mayores, en tanto que la fase estable es la que colorea menos; para el cristal puro no hay etapa II.

Esto quiere decir que los dipolos y la fase de Suzuki tienen una gran habilidad para capturar intersticiales. Las fases estable y metaestables tienen una eficiencia menor, incluso inhibiendo la coloración con respecto al cristal puro.

Estos resultados son similares a los obtenidos para las fases precipitadas de europio en KCl<sup>(11)</sup>.

#### 3.4.2 b) K1:Eu<sup>2+</sup>.

De la tabla 3.3 y en la gráfica G.7 se observa que el envejecimiento a 70°C produce un aumento en la eficiencia de un 30 % respecto del cristal recién templado. La diferencia se destaca mejor en la gráfica G.10. Esto revela que la fase de Suzuki incrementa la coloración F respecto a la coloración de los dipolos.

Es interesante notar el gran incremento en la coloración que ocurre entre las 10 hrs y 40 hrs de envejecimiento a 70°C, como se observa en la gráfica G.7; el incremento llega a ser hasta del 100 %. Esto revela la generación de una fase intermedia metaestable de corta vida.

En cuanto al envejecimiento a 200°C, cuyos resultados están en la gráfica 3.4 y que se ilustran en la gráfica G.8, se observa que la coloración disminuye hasta un 30 % respecto del cristal recién templado. Esto no se nota en la gráfica G.10, donde aparentemente la coloración de un cristal envejecido a 200°C es similar a la de un recién templado. Lo que pudo ocurrir es que el cristal envejecido empleado para esta gráfica, haya tenido una mayor concentración de europio que el resto de las muestras. De todas for-

mas, los datos de la gráfica G.8 son más confiables, pues se emplearon varios cristales para obtenerlos. Por lo tanto, el resultado es que las fases metaestables tipo  $Eul_2$  tienen una eficiencia en la coloración F menor que la de los dipolos.

Es también notable el incremento en la coloración entre las 25 y las 250 hrs de envejecimiento a  $200^{\circ}C$ , como se observa en la gráfica G.8. El incremento llega a ser hasta del 60 % a las 100 hrs. Esto revela también la generación de una fase intermedia metaestable, con gran habilidad para capturar intersticiales y de vida corta.

El cristal puro es el que menos colorea. Su diferencia con respecto a los dipolos es de un 80 %, como se observa en la gráfica G.10.

La eficiencia en la coloración de la fase estable  $Eul_2$  no pudo obtenerse, pues el equipo de rayos X sufrió una averfa que aún no ha podido ser reparada.

En resumen, de las fases de mayor duración, la fase de Suzuki es la que tiene la mayor eficiencia para colorear. La eficiencia de los dipolos es un 30 % menor que la anterior. Las fases metaestables tienen una eficiencia un 30 % menor que los dipolos. El cristal puro tiene una eficiencia muy baja, menor en un 80 % que la de los dipolos. Durante los envejecimientos, tanto a  $70^{\circ}C$  como a  $200^{\circ}C$ , se generan fases intermedias metaestables de corta duración, que son las que más colorean.

Esto significa que las fases intermedias metaestables son las que tienen la mayor habilidad para capturar

intersticiales, pero son de corta duración. La fase de Suzuki tiene una capacidad para capturar intersticiales un 40 % menor que la anterior. Los dipolos y las fases metaestables tienen habilidades menores que la fase de Suzuki en un 30 % y un 60 % respectivamente. En cualquier estado, el europio incrementa notablemente la coloración .

Un caso en el que también las fases metaestables (plaquetas) son las que tienen la mayor eficiencia para colorear, es el de  $\text{NaCl:Pb}^{2+}$ , estudiado recientemente (93) .

#### 4.4.2 c) $\text{RbBr:Eu}^{2+}$ .

Contrario a los dos tipos de cristales anteriores, aquí el envejecimiento a  $70^{\circ}\text{C}$  produce una disminución en la eficiencia de coloración F, disminución que llega a ser de un 50 % respecto del cristal recién templado, como se observa de los datos de la tabla 3.3 y de la gráfica G.7 . Esta diferencia se muestra más claramente en la gráfica G.11 . Esto indica que la fase de Suzuki disminuye la coloración respecto a la de los dipolos.

El envejecimiento a  $200^{\circ}\text{C}$  produce una inhibición de la coloración respecto del cristal recién templado, aún mayor que la anterior. Esto se deduce de la tabla 3.4 y de la gráfica G.8 . La diferencia llega a ser hasta de un 60 %; esto se marca más claramente en la gráfica G.11 . Este resultado nos indica que la fase estable  $\text{EuBr}_2$  y las plaquetas metaestables tipo  $\text{EuBr}_2$ , tienen una eficiencia en la coloración F un 60 % menor que la de los dipolos.

El cristal puro es el que menos colorea, como se

observa en la gráfica G.11. La diferencia en eficiencia respecto a los dipolos es de un 80 % .

En resumen, los dipolos son los que más colorean. La fase de Suzuki colorea un 50 % menos respecto de los dipolos. La fase estable y las metaestables colorean aún menos, siendo su eficiencia un 60 % menor que la de los dipolos. El cristal puro es el que menos colorea.

Por consiguiente, la habilidad para capturar intersticiales es máxima para los dipolos. Para la fase de Suzuki esta habilidad es un 50 % menor respecto a la anterior. La habilidad de las fases metaestables y de la fase estable es un 60 % menor respecto a los dipolos. En cualquier estado, el europio incrementa la coloración.

Con la información anterior acerca de la influencia que tienen, en la coloración F, las fases precipitadas de europio en KBr, KI y R5Br, así como la información respectiva de las fases de europio en KCl<sup>(11)</sup> y de las fases de plomo en NaCl<sup>(93)</sup>, es posible tratar de extender el modelo de Aguillar<sup>(44)</sup>. Esto consistiría en proponer secciones de captura de intersticiales para las diferentes fases precipitadas, considerar las disminuciones en la eficiencia por los cambios de valencia que ocurren, considerar también que arreglos de impurezas e intersticiales serán estables. Después proponer las ecuaciones cinéticas que consideren, además de las que contiene el modelo de Aguillar, la variación en el número de dipolos, la variación en el número de iones que cambian de valencia, la variación en el número de iones en cada fase, etc. Desde luego, se deberán considerar procesos tanto de asociación como de disociación de impure-

zas e intersticiales. El paso siguiente será intentar resolver estas ecuaciones, para lo cual se requerirá de un programa de computadora, y observar de la solución si las curvas de coloración resultantes se apegan (al menos cualitativamente) a las experimentales. Todo esto constituye parte de un programa que se desarrollará en el Departamento de Estado Sólido del IFUNAM.

Por último, debe observarse que la formación de las fases precipitadas llega a inhibir la coloración respecto a la de los dipolos. Además el plomo se precipita muy rápidamente a temperatura ambiente, como se destaca de las figuras 3.1 y 3.2. Por consiguiente, si las curvas de coloración de muestras que contengan plomo no se hacen rápidamente, habrá una agregación que modificará los resultados notablemente. Esto llevará a interpretaciones contradictorias acerca del papel del plomo en la coloración F.

### 3.5 CONCLUSIONES .

1ª Los dipolos son las trampas que capturan a los defectos intersticiales producidos durante la irradiación X, y son por lo tanto responsables de estabilizar a los centros F. Esto apoya el modelo de Aguilar et. al. (44) y el de Comins y Carragher (46).

2ª La irradiación X produce un incremento en el proceso de agregación del plomo a temperatura ambiente, de acuerdo a lo propuesto por Mucillo y Rolfe (10). Esto coincide con observaciones realizadas en otros sistemas (11,63,92).

3ª Para  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  los dipolos y las fases de Suzuki tienen una gran habilidad para capturar intersticiales. Las fases estables  $\text{EuBr}_2$  y metaestables tipo  $\text{EuBr}_2$ , tienen una habilidad un 50 % menor que la anterior; su habilidad también es menor que la del cristal puro, por lo que inhiben la coloración respecto de éste.

4ª Para  $\text{KI:Eu}^{2+}$  la fase de Suzuki es la que tiene la mayor habilidad para capturar intersticiales. La eficiencia respectiva de los dipolos es un 30 % menor. Las fases metaestables tienen una habilidad un 60 % menor que la de la fase de Suzuki. El cristal puro es el que menos colorea, su eficiencia es un 80 % menor que la de los dipolos.

Entre las 25 y 200 hrs de envejecimiento, tanto a  $70^\circ\text{C}$  como a  $200^\circ\text{C}$ , se generan fases intermedias metaestables que son las que tienen la mayor eficiencia para colorear, pero son de corta duración.

5ª Para  $\text{RbBr:Eu}^{2+}$  los dipolos son los que más colorean. La fase de Suzuki tiene una habilidad para capturar intersticiales, y por lo tanto, para colorear, un 50 % menor que los dipolos. La fase estable  $\text{EuBr}_2$  y las metaestables tipo  $\text{EuBr}_2$  tienen una eficiencia un 60 % menor que la de los dipolos. El cristal puro es el que menos colorea, por lo que la presencia de europio siempre incrementa la coloración.

6ª Con los resultados anteriores y los respectivos de las eficiencias en coloración F de las fases precipitadas de europio en  $\text{KCl}^{(11)}$  y de plomo en  $\text{NaCl}^{(93)}$ , es probable la extensión del modelo de Aguilar y el de Comins y Carragher, para considerar cambios en las contribuciones a

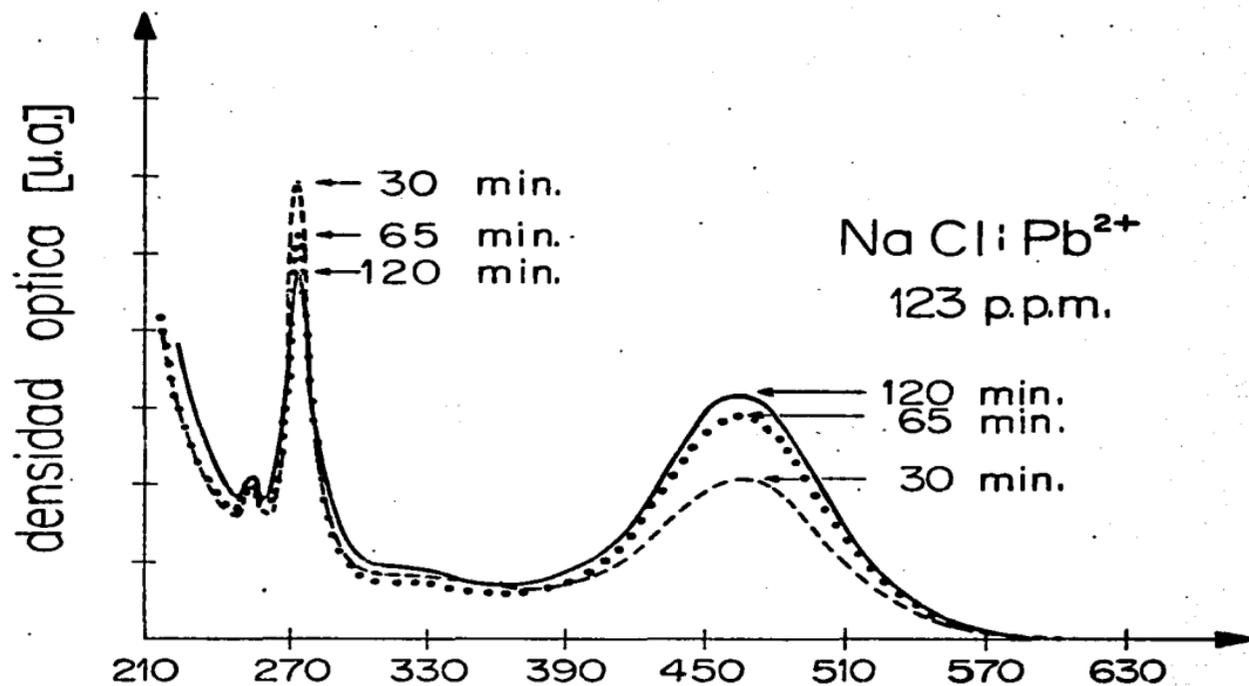
la coloración por la presencia de las fases precipitadas y por los cambios de valencia.

7º Las diferencias halladas entre las eficiencias en la coloración F de las distintas fases precipitadas, destaca la importancia de la caracterización previa de dichas fases. Por lo tanto, para decir si una impureza dada incrementa o inhibe la coloración es necesario decir en qué estado se encuentra. A pesar de la gran cantidad de estudios sobre coloración realizados, sólo existen a la fecha dos investigaciones muy recientes (11,93) sobre la caracterización e influencia en la coloración F de las fases precipitadas de impurezas. Estos trabajos han sido realizados dentro del Proyecto de Propiedades Ópticas y Electricas del grupo de Estado Sólido del IFUNAM.

8º Para muestras que contienen plomo, debe tenerse precaución por la rápida agregación de la impureza, que puede dar contribuciones a la coloración no deseadas ni controladas.

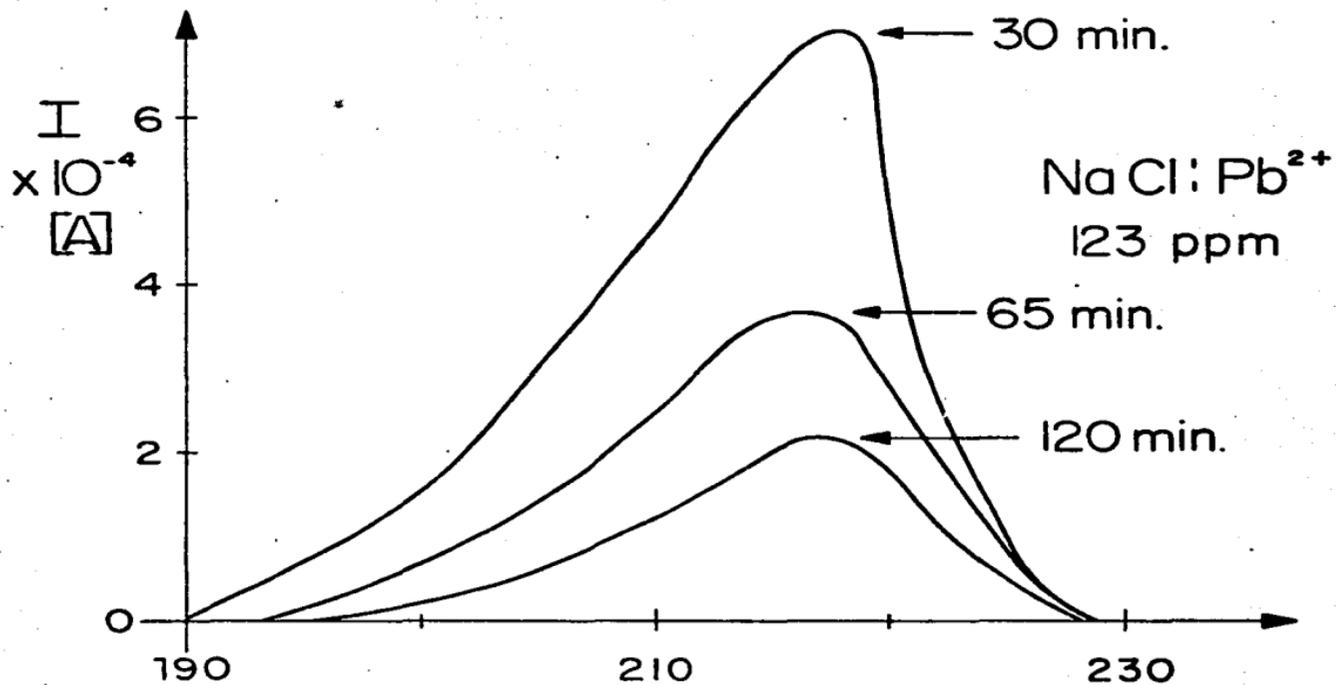
APENDICE A.1

G R A F I C A S .



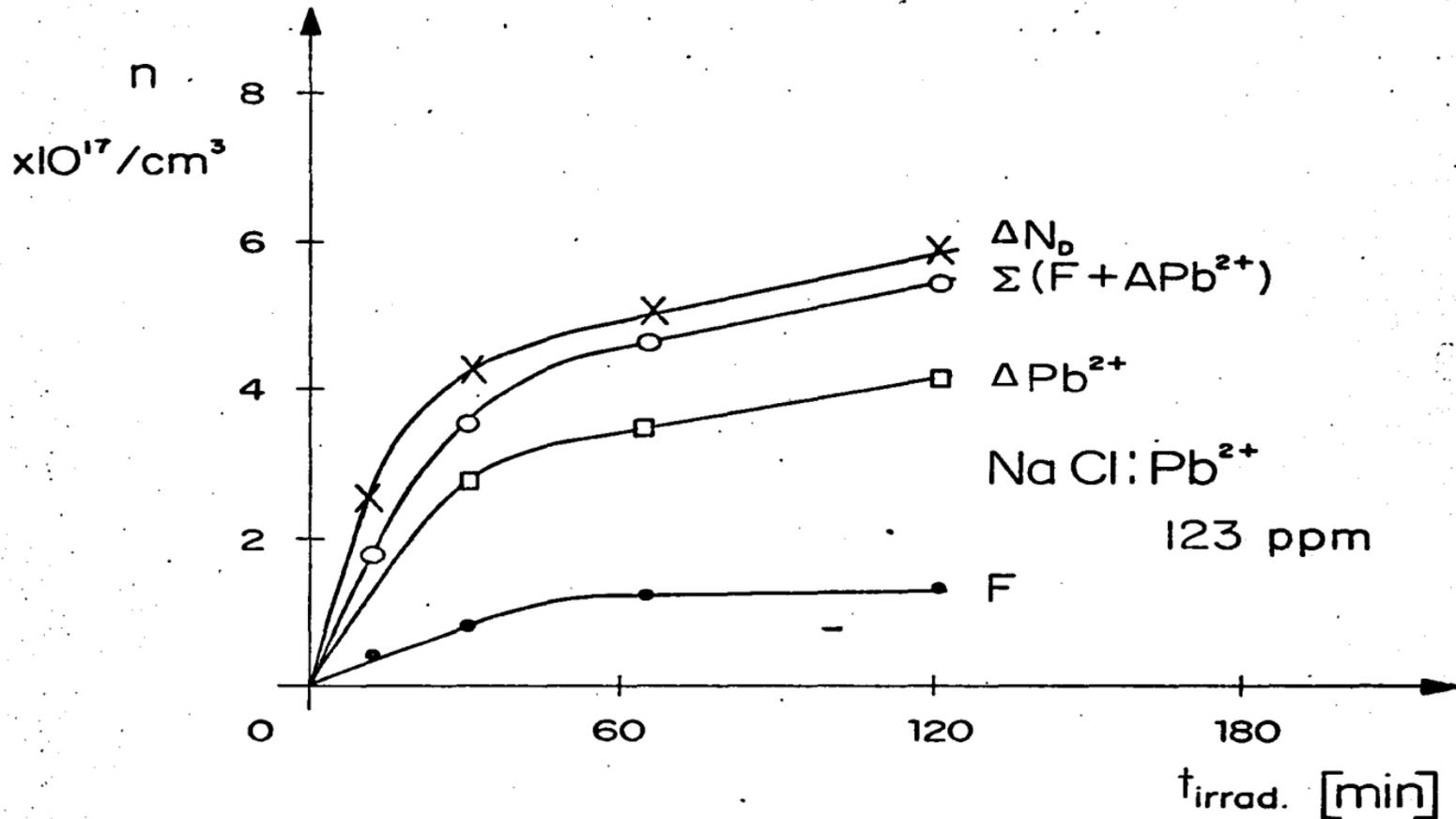
GRAFICA G.1

Variación de los espectros de absorción óptica de  $\text{NaCl} : \text{Pb}^{2+}$  como función del tiempo de irradiación X (dosis).



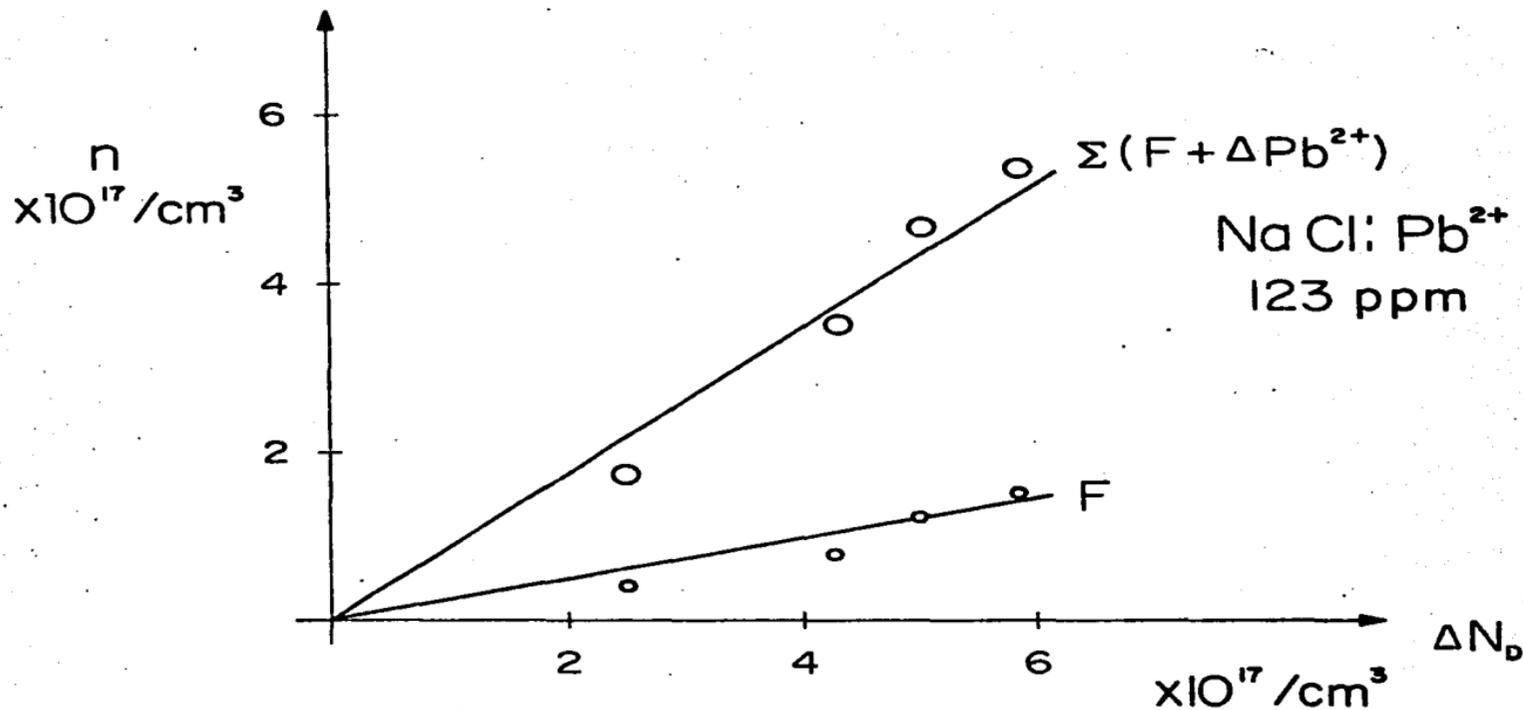
GRAFICA G.2

Variación del pico de CTE de NaCl : Pb<sup>2+</sup> como función del tiempo de irradiación X (dosis).



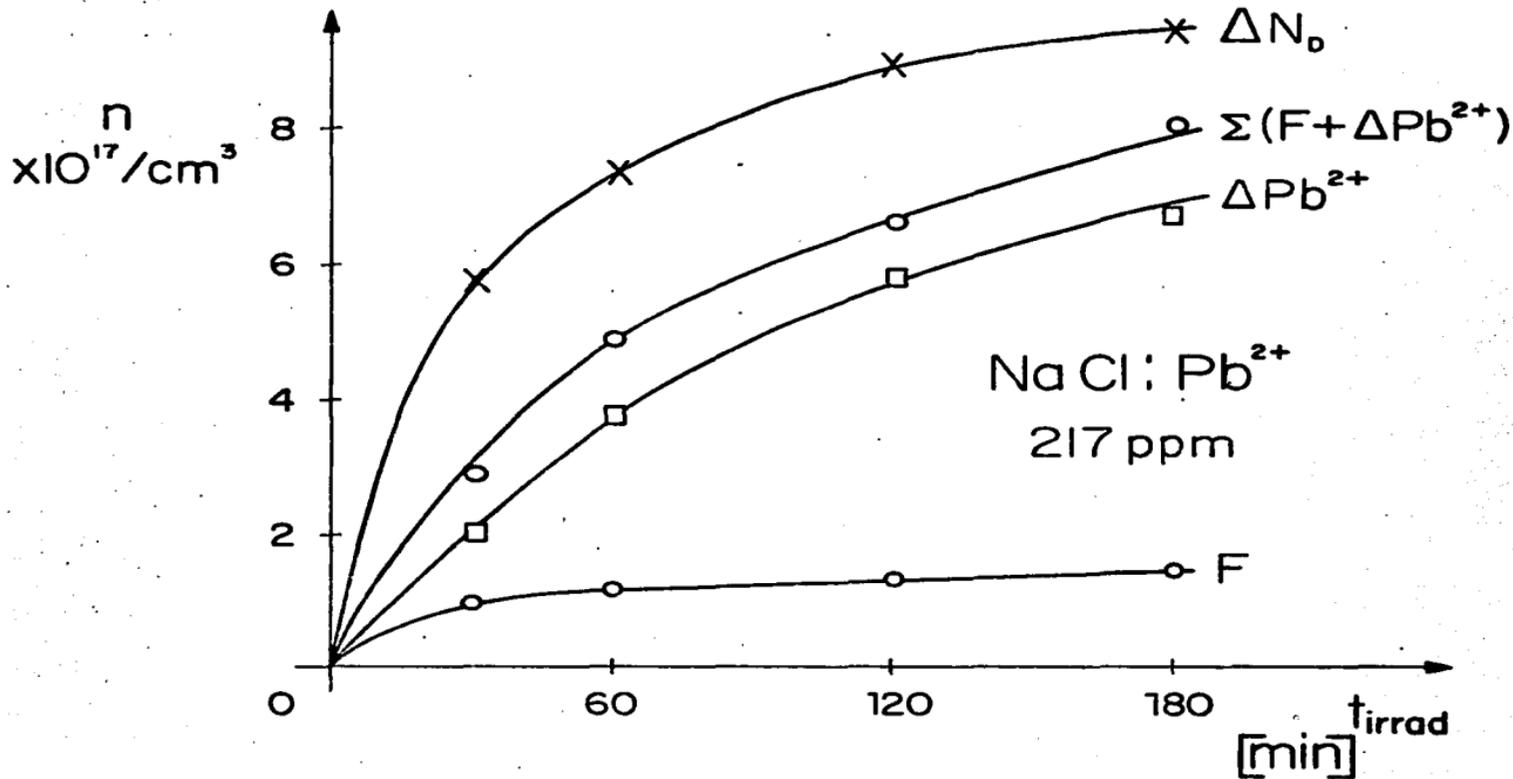
GRAFICA G.3

Variación de la concentración de centros  $F$ , de las diferencias de concentración del plomo divalente,  $\Delta\text{Pb}^{2+}$ , y de los dipolos,  $\Delta N_D$ , como función de la dosis.



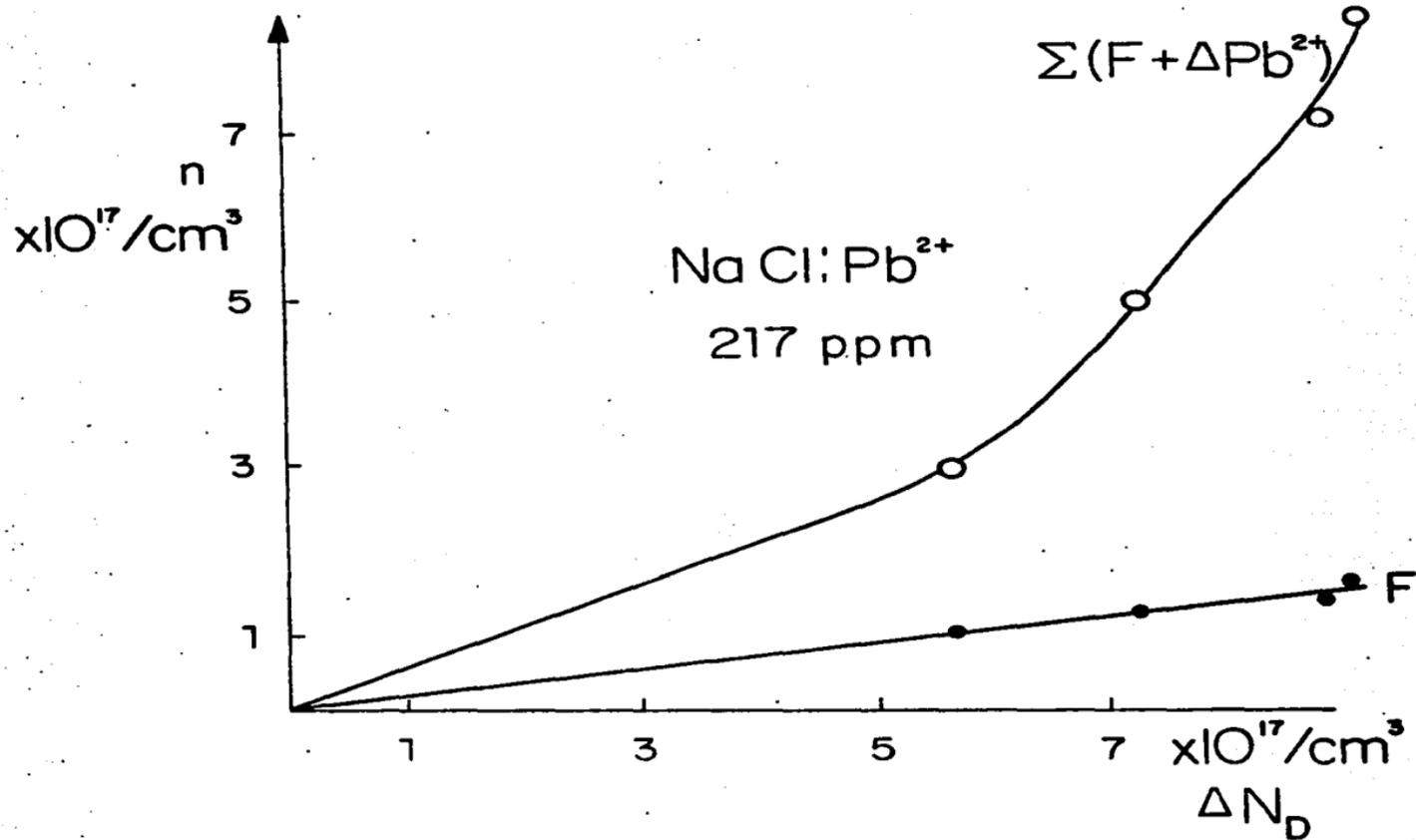
GRAFICA G.4

Relación entre el número de centros F generados y de los dipolos destruidos por la radiación X. También se muestran los cambios de valencia producidos.



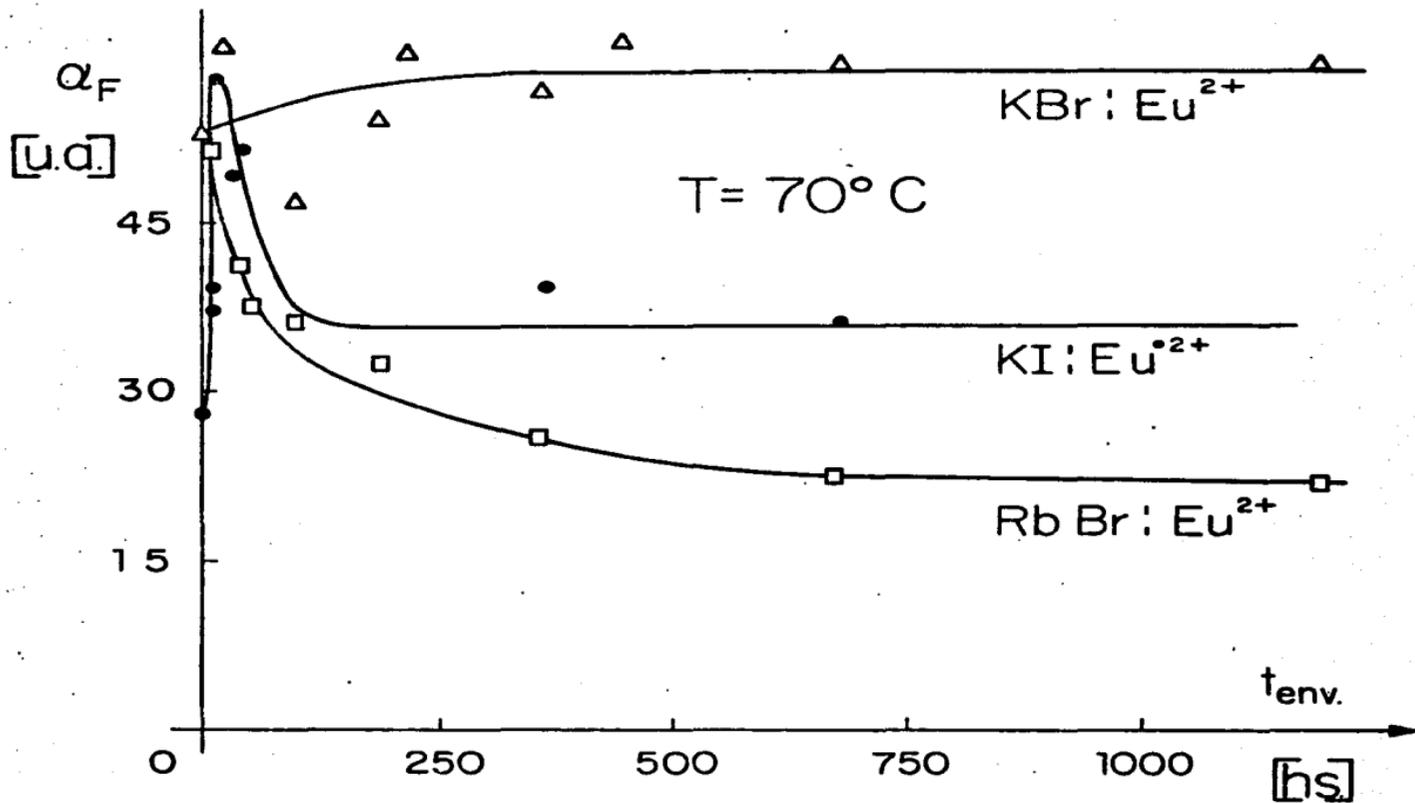
GRAFICA G.5

Variación de la concentración de centros F, de las diferencias de concentración del plomo divalente,  $\Delta\text{Pb}^{2+}$ , y de los dipolos,  $\Delta\text{N}_d$ , como función de la dosis.



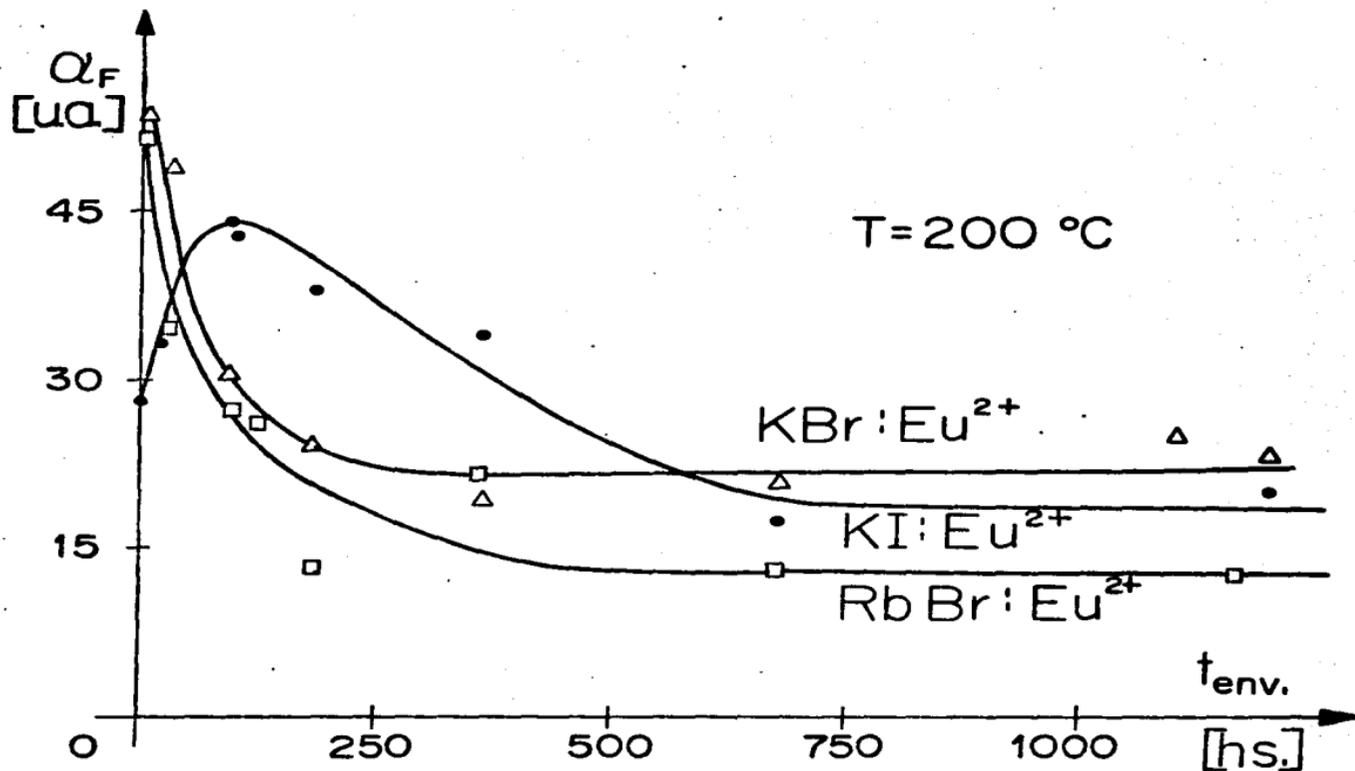
GRAFICA G.6

Relación entre el número de centros F generados y de los dipolos destruidos por la radiación X. También se muestran los cambios de valencia producidos.



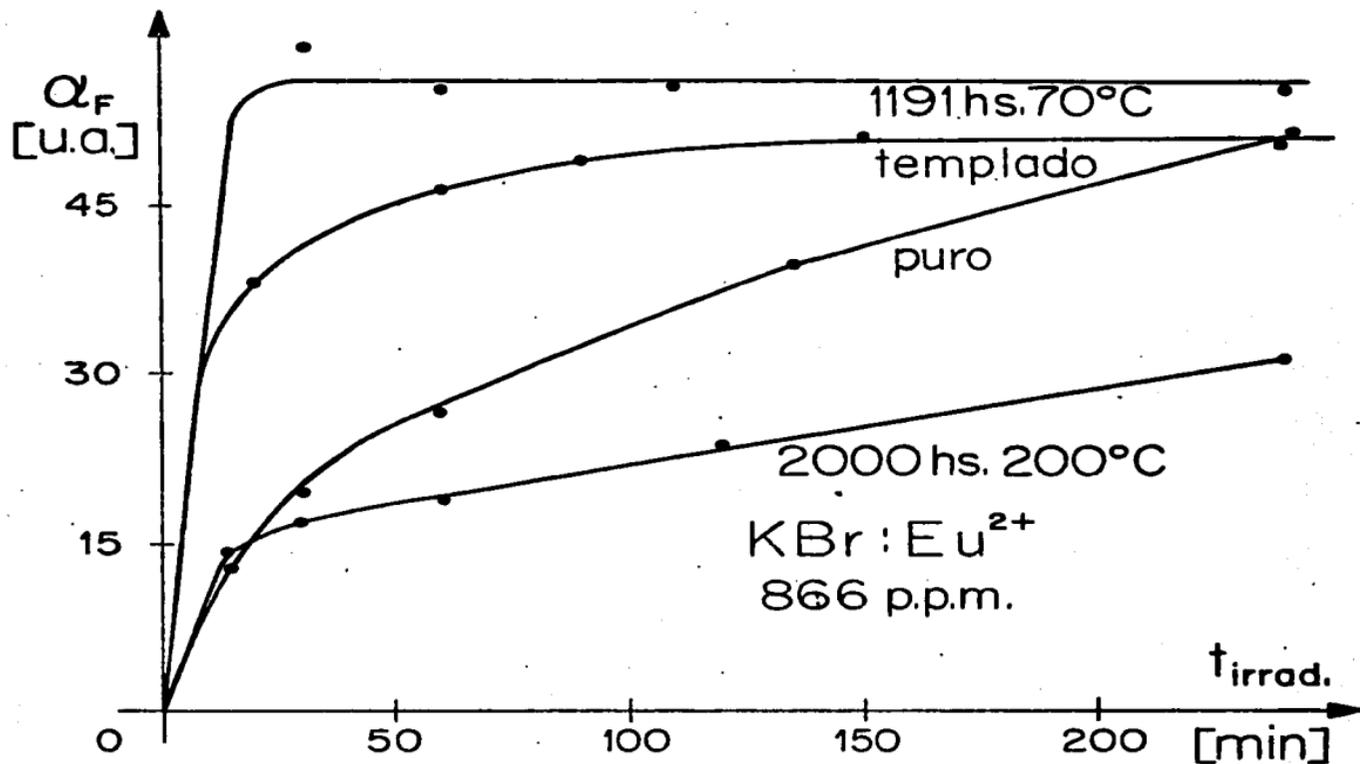
GRAFICA G.7

Cambio en el coeficiente de absorción del centro F,  $\alpha_F$ , como función del tiempo de envejecimiento a  $70^\circ \text{C}$ . Todas las muestras se irradiaron 30 min. bajo las mismas condiciones.



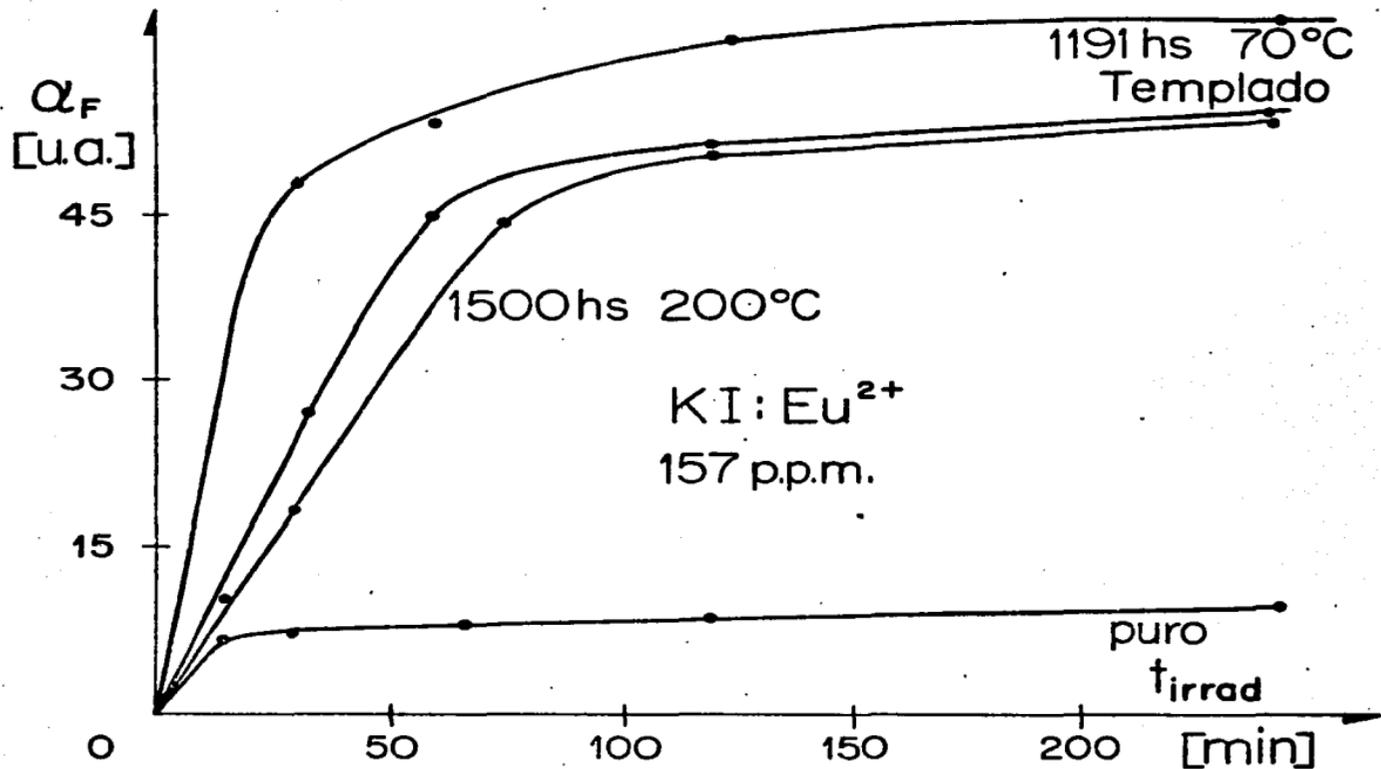
GRAFICA G.8

Cambio en el coeficiente de absorción del centro F,  $\alpha_F$ , como función del tiempo de envejecimiento a  $200^\circ\text{C}$ . Todas las muestras se irradiaron 30 min. bajo las mismas condiciones.



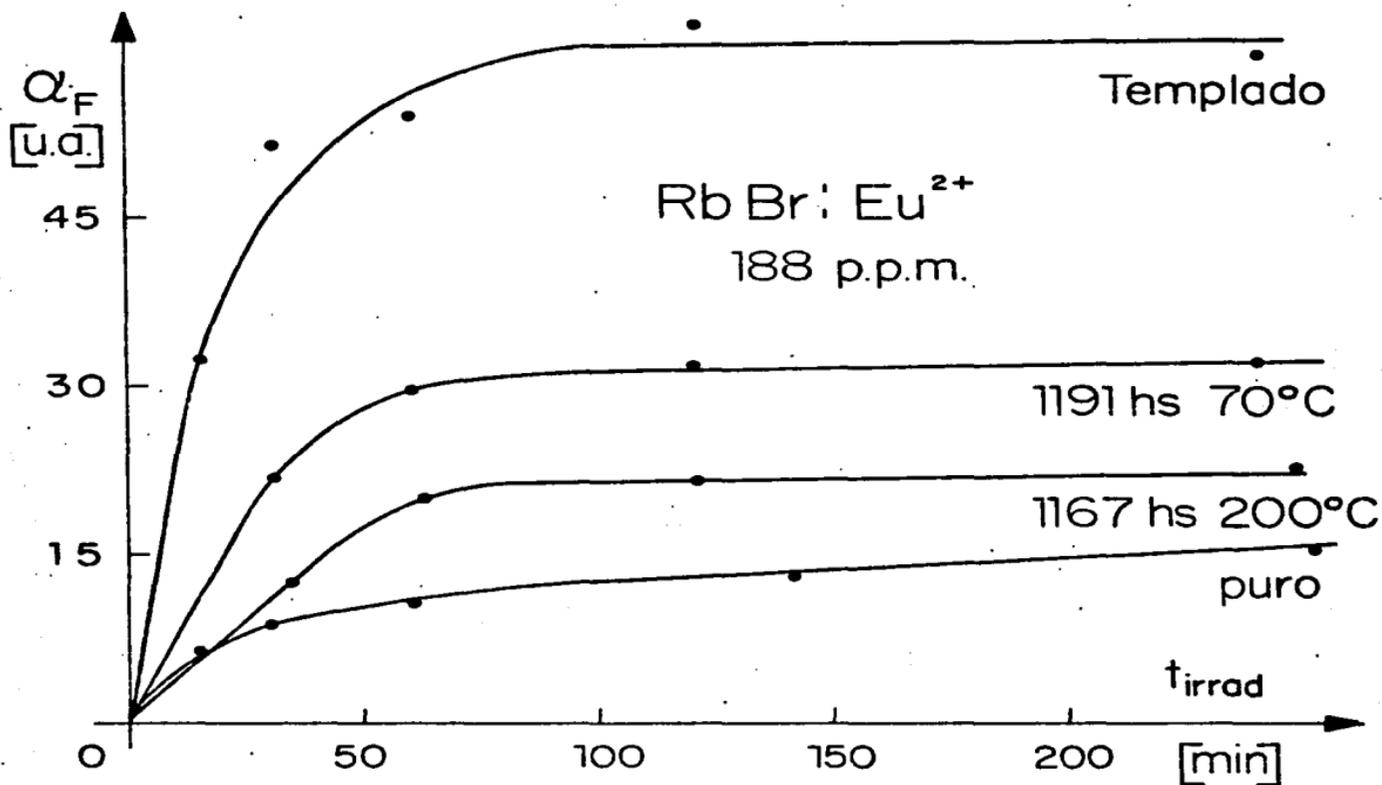
GRAFICA G.9

Curvas de coloración F para KBr puro, KBr:Eu<sup>2+</sup> recién templado, con la impureza en la fase de Suzuki (1191 hs. a 70°C), y con la impureza en la fase estable EuBr<sub>2</sub> y metaestable tipo EuBr<sub>2</sub> (2000 hs. a 200°C).



GRAFICA G.10

Curvas de coloración  $F$  para KI puro, KI:Eu<sup>2+</sup> recién templado, con la impureza en la fase de Suzuki (1191 hs. a 70°C), y con la impureza en la fase metaestable tipo Eul<sub>2</sub> (1500 hs. a 200°C).



GRAFICA G.11

Curvas de coloración F para RbBr puro, RbBr:Eu<sup>2+</sup> recién templado, con la impureza en la fase de Suzuki (1191 hs. a 70°C), y con la impureza en la fase estable EuBr<sub>2</sub> y metaestable tipo EuBr<sub>2</sub> (1167 hs. a 200°C).

REFERENCIAS

- 1.- C.R. Barrett, W.D. Nix, A.S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1973), pp. 65-98.
- 2.- E. Sonder y W.A. Sibley, "Point Defects in Solids", Ed. por J.H. Crawford, Jr. y L.M. Slifkin, Plenum Press, N.Y. (1972), pp. 201-290.
- 3.- N. Itoh, Cryst. Latt. Defects 3, 115 (1972).
- 4.- F. Aguiló-López, F.J. López y F. Jaque, Cryst. Latt. Defects 9, 227 (1982).
- 5.- R.J. Elliot y A.F. Gibson, "Solid State Physics", Macmillan, London (1976), pp.150-155,197.
- 6.- J.H. De Boer, Rec. Trav. Chim. 56, 301 (1937).
- 7.- F. Stockmann, Naturwiss 39, 230 (1952).
- 8.- H.E. Ivey, Phys. Rev. 47, 341 (1947).
- 9.- R.K. Dawson y D. Pooley, Phys. Stat. Sol. 35, 95 (1969).
- 10.- R. Mucillo y J. Rolfe, Phys. Stat. Sol. (b) 61, 579 (1974).
- 11.- J. Rubio O., C. Flores M., H. Murrieta S., J. Hernández A., F. Jaque y F.J. López, Phys. Rev. (B) 26, 2199 (1982).
- 12.- W. Kanzing y T.O. Woodruff, Phys. Rev. 109, 220 (1958); J. Phys. Chem. Solids 9, 70 (1958).
- 13.- W.D. Compton y C.C. Click, Phys. Rev. 110, 349 (1958).
- 14.- C.J. Delbecq, J.L. Kolopus, E.L. Yasatis y P.H. Yuster, Phys. Rev. 154, 866 (1967).
- 15.- M. Ueta, Y. Kondo, M. Hirai y T. Yoshinari, J. Phys. Soc. Jpn. 26, 1000 (1969).
- 16.- D.J. Elliot y P.D. Townsend, Phil. Mag. 23, 249 (1971).
- 17.- Y. Al Jammal, D. Pooley y P.D. Townsend, J. Phys. C 6, 249 (1971).
- 18.- M. Koyama, K. Tanimura y T. Okada, Phys. Lett. A 62, 189 (1977).

- 19.- K. Tanimura y T. Okada, Phys. Rev. (B) 13, 1811 (1976).
- 20.- Y. Kondo y M. Hirai, J. Phys. Soc. Jpn. 30, 1765 (1971).
- 21.- G. Giuliani, Phys. Rev. (B) 2, 464 (1970).
- 22.- E. Sonder y W.A. Sibley, Phys. Rev. 140, 539 (1965).
- 23.- H. Rabin y C.C. Click, Phys. Rev. 117, 1005 (1960).
- 24.- E. Sonder, G. Bassagni y P. Camagni, Phys. Rev. 180, 882 (1969).
- 25.- M. Ikeya, N. Itoh, T. Okada y T. Suita, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1304 (1966).
- 26.- D. Pooley, J. Phys. C 1, 323 (1968).
- 27.- G. Giuliani y E. Reguzzoni, Phys. Stat. Sol. 25, 437 (1968).
- 28.- J.H. Crawford Jr., W.A. Sibley y E. Sonder, Phys. Stat. Sol. 23, 301 (1967).
- 29.- E. Sonder, Phys. Stat. Sol. 35, 523 (1969).
- 30.- Y. Farge, J. Phys. Chem. Solids 30, 1375 (1969).
- 31.- F. Agulló-López y F. Jaque, J. Phys. Chem Solids 34, 1949 (1973).
- 32.- M. Aguilar, F. Jaque y F. Agulló-López, J. Physique 41, C 6-341 (1980).
- 33.- W.A. Sibley, E. Sonder y C.T. Butler, Phys. Rev. 136, A537 (1964).
- 34.- A.B. Lidiard, en "Handbook der Physik" edit. por S. Flugge, Springer-Verlag, Berlín (1957), Vol. 20, p. 246.
- 35.- V.K. Jain, Phys. Stat. Sol. (b) 44, 11 (1971).
- 36.- B.V.R. Chowdari y N. Itoh, Phys. Stat. Sol. (b) 46, 549 (1971).
- 37.- W. Hayes, J. Appl. Phys. Supp. 3, 329 (1962).
- 38.- J.N. Marat-Mendes y J.D. Comins, Cryst. Latt. Defects 6, 141 (1975).
- 39.- J.N. Marat-Mendes y J.D. Comins, Physique Colloq. 37, C7-132 (1976).
- 40.- J.N. Marat-Mendes y J.D. Comins, J. Phys. Chem. Solids 38, 1003, (1977).

- 41.- J.N. Marat-Mendes y J.D. Comins, J. Phys. C 10, 4425 (1977).
- 42.- F.J. López, F. Jaque, A.J. Fort y F. Agulló-López, J. Phys. Chem. Solids 38, 1101 (1977).
- 43.- F.J. López, J.M. Cabrera y F. Agulló-López, J. Phys. C 12, 1221 (1979).
- 44.- M. Aguilar, F. Jaque y F. Agulló-López, Rad. Eff. 61, 215 (1982).
- 45.- S. Ramos B., H. Murrieta S., M. Aguilar G. y J. Rubio O., Rad. Eff. (1983) (en prensa).
- 46.- J.D. Comins y B.O. Carragher, J. Physique C6, 166 (1980); J.D. Comins y B.O. Carragher, Phys. Rev. (B) 24, 283 (1980).
- 47.- J.L. Pascual, J.M. Cabrera y F. Agulló-López, Solid State Comm. 19, 917 (1976).
- 48.- J.L. Pascual, L. Arizmendi, F. Jaque y F. Agulló-López, J. Luminesc. 17, 325 (1978).
- 49.- F.J. López, H. Murrieta S., J. Hernández A. y J. Rubio O., Phys. Rev. (B) 22, 6428 (1980).
- 50.- F.J. López, H. Murrieta S., J. Hernández A. y J. Rubio O., J. Luminesc. 26, 129 (1981).
- 51.- J. Rubio O., H. Murrieta S., J. Hernández A. y F. J. López, Phys. Rev. (B) 24, 4847 (1981).
- 52.- M. Aguilar G., J. García Solé, H. Murrieta S. y J. Rubio O., Rad. Eff. Lett. 68, 63 (1982).
- 53.- E. Orozco M., A. Mendoza A., J. Soullard y J. Rubio O., Jpn. J. Appl. Phys. 21, 249 (1982).
- 54.- M. Aguilar G., J. Rubio O., F.J. López, J. García Solé y H. Murrieta S., Solid State Comm. 44, 141 (1982).
- 55.- F. Cussó, J. García Solé, H. Murrieta S., J. Rubio O. y F. J. López, Cryst. Latt. Defects (en prensa)
- 56.- C. Medrano P. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, U.N.A.M. México (1983).

- 57.- W.A. Sibley y D. Pooley, "Treatise on Material Science and Technology", Academic Press, San Francisco (1974), Vol 5, p. 52 .
- 58.- D. L. Dexter, Solid State Physics, Edit. por F. Seitz y D. Turnbull, Academic Press, N.Y. (1957), Vol 6.
- 59.- A.S. Davidov, "Quantum Mechanics", Edit. por D. Ter Haar, Pergamon Press, G.B. (1965).
- 60.- A. Smákula. Z. Phys. 59, 603 (1930).
- 61.- J. Cortés, Tesis Profesional, Facultad de Ciencias, U.N.A.M. México (1978).
- 62.- J. Hernández A., W.K. Cory y J. Rubio O., J. Chem. Phys. 72, 198 (1980).
- 63.- J. Rubio O., M. Aguilar G., F.J. López, M. Galán, J. García Solé y H. Murrieta S., J. Phys. C 15, 6113 (1982).
- 64.- Handbook of Chemistry and Physics, Edit. por R.C. Weast y M.J. Astle, C.R.C. Press, Florida (1981).
- 65.- C. Bucci y R. Fieschi, Phys Rev. Lett. 12, 16 (1964).
- 66.- C. Bucci y R. Fieschi, Phys. Rev. 148, 816 (1966).
- 67.- R. Reitz y F.J. Milford, "Fundamentos de la Teoría Electromagnética", U.T.H.E.A., México (1972), p. 106.
- 68.- A. Von Hippel, Z. Physik 101, 680 (1936).
- 69.- F. Seitz, Trans. Faraday Soc. 35, 79 (1939).
- 70.- C. Ruiz-Mejía, U. Oseguera V., H. Murrieta S. y J. Rubio O., J. Chem. Phys. 73, 60 (1980).
- 71.- G. Aguilar S., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, U.N.A.M. México (1973).
- 72.- A. Fukuda, Sci. Liht 13, 64 (1964).
- 73.- A. Fukuda, Phys. Soc. Jpn. 27, 96 (1969).
- 74.- J.H. Schulman, R.J. Ginther y C.C. Click, J. Opt. Soc. Am. 40, 854 (1950).
- 75.- L. Ben-Dor, A. Glasner y A. Zudkevitz, J. Electrochem. Soc. 117, 663 (1970).

- 76.- J.P. Stott y J.H. Crawford Jr., Phys. Rev. (B) 4, 639 (1971).
- 77.- J.L. Pascual y F. Agulló-López, Cryst. Latt. Defects 7 161 (1977).
- 78.- T. Tsuboi, Phys. Rev. (B) 21, 2635 (1980).
- 79.- D. Schoemaker y J.L. Kolopus, Solid State Comm. 7, 1001 (1969).
- 80.- D. Schoemaker y J.L. Kolopus, Solid State Comm. 8, 435 (1970).
- 81.- F. Cussó P., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, España (1980).
- 82.- S. Miyake y K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 9, 702 (1954).
- 83.- S. Miyake y K. Suzuki, Acta Cryst. 7, 514 (1954).
- 84.- K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 10, 794 (1955).
- 85.- K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 13, 179 (1958).
- 86.- K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 16, 67 (1961).
- 87.- M. José Yacamán y G.A. Basset, J. Appl. Phys. 47, 2313 (1976).
- 88.- R. Capelletti y E. Okuno, J. Electrochem. Soc. 120, 565 (1973).
- 89.- F. Bassani y F.G. Fumi, Nuovo Cimento X1, 274 (1954).
- 90.- N.I. Melnikov, R.A. Zhitnikov y V.A. Khransov, Sov. Phys. Sol. State 17, 2129 (1976).
- 91.- M. Kaira y R. Laiho, Cryst. Latt. Defects 5, 257 (1974).
- 92.- K.J. Kao y M.M. Perlman, Phys. Rev. (B) 19, 1196 (1979).
- 93.- C. Medrano P., J. García Solé, H. Murrieta S., J. Rubio O. y F. Agulló-López, Solid State Comm. (en prensa).
- 94.- J.L. Marín. A. Clark, R. Rodríguez, R. Aceves y S.A. Cruz, J. Chem. Phys. 76, 3107 (1982).