

00382

6

24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LAS FASES PRECIPITADAS DE Eu^{2+} EN MONOCRISTALES
DE RbCl Y RbBr UTILIZANDO LAS TECNICAS DE ABSORCION
OPTICA Y FOTOLUMINISCENCIA

00382
1983

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

P R E S E N T A

CAROLINA DEL C.R. MEDRANO PEREZ

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D.F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

INTRODUCCION	1.
CAPITULO I	4.
I.1 HALOGENUROS ALCALINOS CON IMPUREZAS DIVALENTES	4.
I.2 AGREGACION	15.
I.3 PRECIPITACION	19.
CAPITULO II	28.
II.1 ABSORCION OPTICA	28.
II.1.1 EL ARREGLO EXPERIMENTAL	33.
II.2 LUMINISCENCIA	35.
II.2.1 EL ARREGLO EXPERIMENTAL	40.
CAPITULO III	42.
III.1 ESPECTROS DE ABSORCION OPTICA	45.
III.2 ESPECTROS DE EMISION Y EXCITACION	56.
III.2.1 RbBr:Eu ²⁺	59.
III.2.2 RbCl:Eu ²⁺	76.
III.3 EXPERIMENTOS DE DISOLUCION	86.
III.4 EXPERIMENTOS DE IRRADIACION	86.

CAPITULO IV	93.
IV.1 RbBr:Eu ²⁺	93.
IV.2 RbCl:Eu ²⁺	107.
IV.3 CONCLUSIONES	115.
BIBLIOGRAFIA	122.

INTRODUCCION

Desde la década de los cincuentas, los cristales de los halogenuros alcalinos han sido muy estudiados puesto que presentan varias ventajas sobre otros sistemas tales como su estructura sencilla, lo cual permite probar en ellos modelos o teorías que pueden extenderse a sistemas más complicados; también presentan la ventaja de que pueden ser crecidos fácilmente. Además, muchas de las propiedades de estos cristales han sido de una gran importancia tecnológica como por ejemplo en la fabricación de ventanas de laser, filtros, etc.

Estos estudios mostraron, que las propiedades de los halogenuros alcalinos tales como sus propiedades ópticas, eléctricas o mecánicas se pueden ver fuertemente modificadas dependiendo de la impureza presente en ellos así como de su concentración. Es importante hacer notar, sin embargo, que en la mayoría de estos trabajos no se determinó de manera precisa el estado de la impureza dentro del cristal en el momento de ser analizado. De hecho, en los últimos cuatro años se ha observado que además del tipo y concentración de impurezas presentes en el cristal, el estado de agregación-precipitación de la impureza puede modificar de manera importante las propiedades características de un halogenuro alcalino.

Es por esto, que es de gran importancia tener carac-

terizado el estado de la impureza dentro del cristal con el fin de tener una base de donde partir para cualquier estudio posterior de sus propiedades. Con esta finalidad en el Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la U.N.A.M., se ha venido realizando un estudio sistemático del fenómeno de precipitación de la impureza Eu^{2+} en diversos cristales de los halogenuros alcalinos como son NaCl , KCl , NaBr , KBr y KI .

El propósito de este trabajo es continuar con éste estudio, investigando las fases precipitadas de Eu^{2+} en cristales de RbCl y RbBr con el objeto de tener caracterizado de manera general el estado de precipitación de esta impureza en los cristales de los halogenuros alcalinos. Esto además permitirá tener una visión más amplia acerca del comportamiento del ión Eu^{2+} cuando está presente en este tipo de cristales.

El trabajo está dividido en cuatro capítulos. En el primer capítulo se describen los aspectos más importantes del sistema halogenuro alcalino-impureza divalente y se describen los fenómenos de agregación y precipitación. En el capítulo II se describen las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia empleadas en este trabajo para el estudio de la precipitación de Eu^{2+} en los cristales de RbCl y RbBr . En el capítulo III se describe el desarrollo experimental, detallando los experimentos de envejecimiento, disolución e irradiación y se presentan los resultados obtenidos en cada uno de estos. La discu

si3n de los resultados obtenidos en cada experimento, para los dos sistemas estudiados se presenta en el capítulo IV, así como las conclusiones generales.

CAPITULO I

En este capítulo se discuten algunas de las características que presentan los cristales de los halogenuros alcalinos que contienen impurezas divalentes y que son de gran interés para este trabajo. Se discuten también los procesos de agregación-precipitación y el efecto de la irradiación sobre las diferentes fases precipitadas de impurezas divalentes que pueden formarse en un halogenuro alcalino bajo diversos tratamientos térmicos.

I.1 HALOGENUROS ALCALINOS CON IMPUREZAS DIVALENTES.

Los cristales iónicos y en particular los halogenuros alcalinos, han sido de los primeros sólidos para los cuales se pudieron predecir un gran número de propiedades a partir de las características de los átomos de los cuales están compuestos. Este tipo de cristales han sido ampliamente investigados tanto desde el punto de vista teórico como experimental; esto es debido fundamentalmente a que estos cristales están constituidos por una red muy sencilla, además de que pueden conseguirse en forma monocristalina de manera relativamente fácil y pueden crecer con un alto índice de pureza. Otra razón por la cual son tan populares es que pueden ser estudiados por varios métodos como son los ópticos, eléctricos, magnéticos o mecánicos. Además, dada su estructura sencilla, pueden probarse en ellos modelos o teorías que pueden extenderse después a sistemas más complicados.

Muchas de las propiedades que presentan estos cristales dependen básicamente de los defectos o impurezas presentes en ellos. Por defecto se entiende cualquier desviación del sólido respecto de la red perfecta y estos pueden clasificarse en tres grandes grupos. Uno de estos lo constituyen los defectos puntuales entre los cuales están las vacancias que pueden ser catiónicas o aniónicas, átomos intersticiales, átomos de impureza sustitucional y los diferentes centros de color. Estos defectos se ilustran a continuación, exceptuando los centros de color que se presentan más adelante.

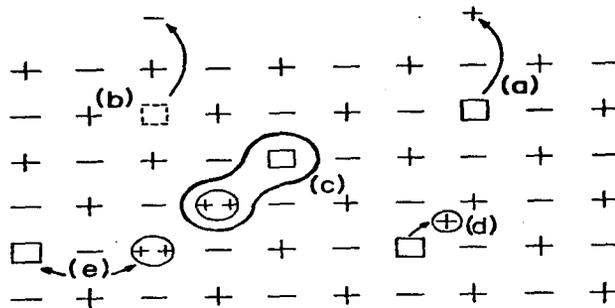
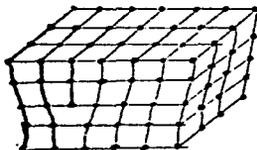
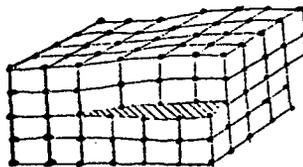


Fig. 1.1. Defectos Puntuales. a) vacancia catiónica, b) vacancia aniónica, c) dipolo, d) posición intersticial, e) impureza sustitucional y vacancia ligada a segundos vecinos

En el segundo grupo se encuentran los defectos lineales o de superficie entre los que están las dislocaciones; un ejemplo de estas se muestra en la figura I.2.



(a)



(b)

Fig. 1.2. Defectos Lineales; Dislocaciones en un cristal cúbico. a) Dislocación de borde; hay un semiplano extra de átomos, entre planos atómicos sobre el plano de deslizamiento. b) Dislocación de tornillo, se formó por un desplazamiento de una parte del cristal sobre el plano de deslizamiento paralelo a la línea de la dislocación.

Por último está el grupo de defectos de volumen en el que se consideran agregados de defectos puntuales de tamaño

considerable tales como agregados de intersticiales, fases precipitadas microscópicas y agregados dipolares (I-V). En la figura (I.3) se muestran como ejemplo algunos tipos de agregados dipolares⁽¹⁾.

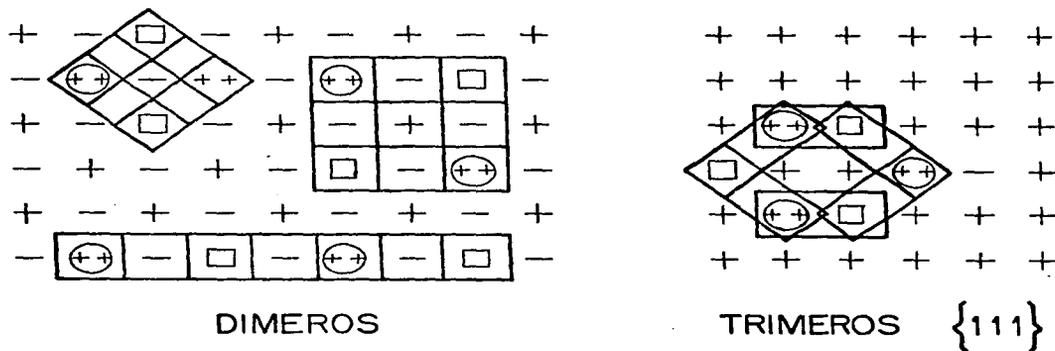


Fig. 1.3. Agregados Dipolares

Un razonamiento termodinámico sencillo⁽²⁾ muestra que cualquier cristal real debe presentar algún defecto en forma espontánea, aunque también existen métodos de producción de los mismos, contándose entre los más importantes el templado a partir de una temperatura alta que trae como resultado principalmente la producción de vacancias. Estas también pueden producirse por implantación iónica o adición de impurezas al fun-

dente en el momento de crecer el cristal. Entre los métodos para producir centros de calor se tienen la coloración aditiva, la coloración electrolítica y la radiación ionizante. También se producen defectos al formar aleaciones y por deformación plástica⁽³⁾. Para los fines de este trabajo conviene discutir con más detalle el caso de los defectos impureza-valencia catiónica (I-V).

Quando se introduce una impureza catiónica divalente en la matriz de un cristal de un halogenuro alcalino, esta se incorpora generalmente en la red sustitucionalmente, y con el fin de mantener la neutralidad eléctrica del cristal, se produce una vacancia catiónica. Al considerar la red perfecta, la impureza representa un exceso de carga positiva, mientras que la vacancia catiónica representa un exceso de carga negativa. Por tanto entre estos dos defectos existe una interacción Coulombiana atractiva por lo que tienden a asociarse formando un complejo dipolar impureza-vacancia denotada generalmente como (I-V). La formación de este dipolo se produce por acercamiento de la vacancia a la impureza por un mecanismo de difusión mediante un intercambio de ésta con el catión de la matriz. Las energías para la migración de la vacancia positiva varían de 0.5 a 0.7 eV⁽⁴⁾. Debido a esta movilidad y a la existencia de una interacción dipolar entre los complejos (I-V), estos tienden a asociarse entre sí, dando lugar al fenómeno de agregación del cual hablaremos más adelante.

Como se mencionó anteriormente, muchas de las características que presentan los halogenuros alcalinos son originadas por la presencia de impurezas y defectos. Algunas de estas propiedades y la forma en que se ven modificadas se mencionan a continuación.

1. Propiedades Eléctricas.-

La impureza divalente entra generalmente en forma sustitucional en la matriz de un cristal de un halogenuro alcalino, y para mantener la neutralidad del mismo por cada ión divalente se genera una vacancia de ión positivo. A ciertas temperaturas, los experimentos muestran que la conductividad inducida es casi proporcional a la concentración del ión divalente, siempre que la concentración de impurezas sea superior al número de vacancias generadas por la temperatura. En algunos sistemas como AgCl y NaCl con impurezas de Cd^{2+} o Pb^{2+} , se ha observado que la conductividad aumenta hasta 100 veces aproximadamente, con respecto a la de un cristal nominalmente puro. Por otro lado, los iones positivos divalentes pueden influir en las pérdidas dieléctricas de los halogenuros alcalinos ya que al asociarse con las vacancias de ión positivo forman los llamados agregados dipolares los cuales en general afectan la respuesta dieléctrica de los materiales.

2. Propiedades Mecánicas.-

En particular la presencia de defectos e impurezas afecta considerablemente el límite elástico de los materiales y obstaculiza el movimiento de dislocaciones. En ocasiones, estos defectos también causan un incremento en la tensión crítica de cizalladura. Existen algunos datos en la literatura⁽⁵⁾ sobre el efecto de las impurezas catiónicas divalentes sobre la tensión crítica de cizalladura en halogenuros alcalinos, aunque en estos trabajos no se considera el estado de agregación de las impurezas. Investigaciones recientes⁽⁶⁾ han mostrado que la coherencia o incoherencia de los precipitados en la matriz juegan un papel fundamental en las propiedades mecánicas del material. Es en este sentido que es de gran utilidad tener caracterizado el estado de precipitación de la impureza en la matriz cristalina para estudiar en forma adecuada las propiedades mecánicas del material.

3. Propiedades Ópticas.-

La mayoría de los aislantes son transparentes a la luz visible debido a la existencia de una banda de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción. El ancho de esta banda, es igual a la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, siendo del orden de 5 a 10 eV.

Los defectos presentes en la red, o átomos de impurezas presentes en el cristal presentan niveles de energía que se localizan en la banda prohibida, y pueden dar lugar a la absorción de algunos componentes del espectro visible. Si los niveles de energía entre los cuales se produce una absorción, son afectadas grandemente por las vibraciones de la red, el resultado en el espectro de absorción es una banda ancha. Debido a que la densidad de impurezas y defectos de un cristal es menor comparada con la densidad de átomos de la red, las características más sobresalientes del espectro de absorción de un sólido pertenecen a la red huésped así que las bandas de absorción de la impureza usualmente son observadas si ocurren en una región del espectro en la cual el material que la contiene es transparente. Por otra parte la emisión de luz del sólido se ve dominada por las impurezas aún cuando su densidad sea tan baja como 1 en 10^6 ; en esta forma un sólido puede absorber fotones de una cierta energía y emitir fotones de energía usualmente menor, correspondiente a una transición entre niveles de energía de la impureza.

Las propiedades ópticas de los sólidos son de una gran importancia tecnológica. Uno de los grandes avances en las últimas dos décadas ha sido la extensión de las técnicas ópticas y de la espectroscopía con un alto nivel de resolución en el rango que abarca desde la luz visible hasta las microondas. La

física del Estado Sólido ha contribuido y favorecido a este desarrollo. La principal contribución ha sido en el campo de los detectores fotoconductores. La respuesta espectral de estos dispositivos es una propiedad óptica del sólido y se de termina por la energía fotónica necesaria para remover un e-lectrón del material. Además, la elección adecuada de impurezas y la cantidad con que son añadidas a un cristal, permite poder construir detectores rápidos o lentos que pueden ser usados a cualquier longitud de onda; también pueden construirse filtros, polarizadores, moduladores, intercambiadores de frecuencia, lentes, prismas, etc..

4.- Daño por Irradiación.-

Este tipo de proceso es de gran interés en el estudio de defectos en sólidos. Este daño se produce principalmente a través de la interacción de la radiación con los electrones del sólido, excitándolos y dando lugar a la formación de pares electrón-agujero (excitón). La estabilización de estos pares se verifica a través de una serie de mecanismos de relajación que entran en competencia con el proceso de recombinación que puede ser radiativa o no radiativa (7). Existen dos formas de estabilización: intrínseca y extrínseca. El primer proceso da lugar a la formación de defectos como el centro F, que es un electrón atrapado en una vacancia de ión

halógeno; el centro M que son dos F juntos; el centro V_K que se forma por un mecanismo de "autoatrapamiento" que permite que el agujero pueda estabilizarse⁽⁸⁾; el centro F'; el centro H, etc.⁽⁸⁾ En la figura (I.4) se muestran algunos de estos defectos. El segundo proceso, denominado de estabilización extrínseca, es debido al atrapamiento de los electrones y agujeros por impurezas presentes en el cristal. El estudio de este tipo de defectos permite la caracterización de muchas impurezas⁽⁹⁾.

Hemos dicho que los defectos (I-V) de carácter dipolar, poseen cierta movilidad aún a temperatura ambiente y pueden llegar a formar defectos más complejos. Este caso se discute a continuación.

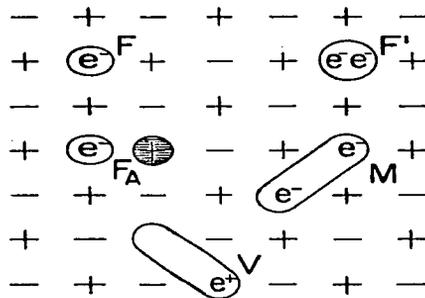


Fig. 1.4 Centros de Color.

F : electrón atrapado en una vacancia de ión negativo.

F_A : electrón atrapado en una vacancia de ión negativo vecino a una impureza.

F' : dos electrones atrapados en una vacancia de ión negativo.

M : dos centros F vecinos.

V : un agujero compartido.

I.2 AGREGACION.-

El término agregación se utiliza cuando los dipolos dan lugar a aglomerados de tamaño reducido. Si en cambio llega a nuclearse una fase bien definida de tamaño apreciable entonces se habla de una precipitación. Cabe hacer notar sin embargo, que en algunas ocasiones se usan estos términos en forma indistinta. En ambos procesos existen dos variables fundamentales que son la concentración de impurezas y la temperatura. La concentración de impurezas afecta en primer lugar al tipo de proceso que se va a producir. Cuando la concentración de impurezas rebasa el límite de solubilidad a una temperatura dada, la formación de precipitados es inevitable, mientras que en el caso contrario los precipitados no llegan a nuclearse. Cuando se tienen concentraciones intermedias, la temperatura juega un papel muy importante en la formación de los precipitados. Además la temperatura afecta la solubilidad del sistema soluto (catión divalente) y disolvente (cristal de halogenuro alcalino). A medida que aumenta la temperatura, el límite de solubilidad aumenta, lo cual permite la incorporación de impurezas en proporción elevada, por adición de éstas al fundente previamente al crecimiento del cristal. Una vez que se ha crecido el cristal, al enfriarlo el límite de solubilidad disminuye y se tiene el caso de sobresaturación, es decir el número de impurezas puede sobrepasar el límite de solubilidad del cristal, produciéndose entonces la precipitación.

La movilidad de la impureza dentro del cristal se ve afectada por la temperatura. Este movimiento se realiza por difusión a través de la vacancia catiónica con energías de activación del orden de 3 eV⁽¹⁰⁾. Este movimiento se ve favorecido al aumentar la temperatura, entorpeciendo con la disminución de ésta. Sin embargo, el papel que juega la temperatura en la movilidad y el límite de solubilidad de las impurezas puede no ser único. Por ejemplo a temperaturas del orden de 20°C o menos, si el límite de solubilidad es bajas impurezas contenidas en el cristal tienden a agregarse o precipitarse, pero la velocidad del proceso es muy lenta a esta temperatura, pudiéndose llevar años en alcanzar la situación de equilibrio. Al aumentar la temperatura la difusión de impurezas a través de la red se favorece, aumentando con esto la velocidad de precipitación. Sin embargo, como ya hemos dicho, la temperatura también aumenta el límite de solubilidad lo cual disminuye la agregación, y si la temperatura es suficientemente alta puede llegarse hasta la ruptura del dipolo.

Las energías de enlace que estabilizan un agregado de dipolos, provienen de una interacción tipo dipolo-dipolo o multipolo, lo cual da lugar a energías de estabilización y radio de captura inferiores al proceso de formación de los complejos (I-V) a partir de la impureza y la vacante aisladas. Como además, la difusión de la vacante tiene menor energía de activación, puede entenderse que la agregación a temperatura

ambiente tarde años, mientras que la formación de dipolos tarda del orden de segundos incluso a temperaturas menores que 50°C ⁽¹¹⁾.

Por todo lo anterior, los estudios en los que están involucrados los fenómenos de agregación y precipitación están limitados a ciertas temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta 300°C , dependiendo de la concentración y de la naturaleza específica de la impureza y de la matriz de halogenuro alcalino.

El primer trabajo en el que se presta atención a los problemas de agregación de impurezas divalentes en cristales de halogenuros alcalinos es el de Cook y Dryden⁽¹²⁾, quienes trataron el problema a través de estudios de pérdidas dieléctricas concluyendo que el primer producto de agregación era un trímero (agregado de tres dipolos). Estudios posteriores efectuados mediante otras técnicas como I.T.C. (Corrientes Termiónicas) y R.P.E. (Resonancia Paramagnética Electrónica), confirmaron este resultado en sistemas como $\text{KCl}:\text{Sr}$ ⁽¹³⁾, $\text{KCl}:\text{Ba}$ ⁽¹³⁾, $\text{NaCl}:\text{Mn}$ ⁽¹³⁾, $\text{NaCl}:\text{Co}$ ⁽¹⁴⁾ y $\text{NaCl}:\text{Ca}$ ⁽¹⁵⁾. Los resultados de estos trabajos estaban en contra de lo que lógicamente podía esperarse, puesto que parecía ser mucho más probable la formación de un primer agregado de dos dipolos en lugar de uno de tres dipolos. En el sistema $\text{NaCl}:\text{Sr}$ ⁽¹⁶⁾ se observó en cambio como primer producto de agregación la formación de un dímero (agregado de dos dipolos); este resultado experimental y el

hecho de que no es muy convincente la formación de un primer agregado de tres dipolos, dió lugar a la aparición de algunas interpretaciones que intentaban resolver el problema considerando el comportamiento observado de tercer orden como consecuencia de un proceso de dimerización controlada por difusión⁽¹⁷⁾ o bien por el resultado de un proceso de dos fases con la formación de un dímero de muy baja energía de formación⁽¹⁸⁾.

Recientemente Unger y Perlman⁽¹⁹⁾ han propuesto un nuevo mecanismo en el que conceden mayor importancia al proceso de disociación de agregados (dímeros y trímeros), lo cual no se había considerado en modelos anteriores. Se han hecho algunos cálculos sobre la estabilidad de los agregados⁽²⁰⁾ y junto con los éxitos del mecanismo de Unger y Perlman parecen indicar como más probable la formación de un agregado de dos dipolos como primer eslabón en la cadena de agregación. No obstante puede pensarse que ambos mecanismos jueguen un papel competitivo, ya que uno u otro son válidos dependiendo del sistema y de la temperatura consideradas, en esta forma puede ocurrir que a temperatura suficientemente baja el dímero sea estable mientras que a alta temperatura no lo sea.

Teniendo en cuenta que el interés de este trabajo está orientado hacia el estudio de los procesos de precipitación del ión Eu^{2+} en la matriz de un halogenuro alcalino, a continuación se describen los aspectos más importantes que

intervienen en el fenómeno de precipitación y se revisan algunos de los trabajos relacionados con este proceso que resultan de particular interés en el desarrollo de este trabajo.

I.3 PRECIPITACION.-

Como se mencionó anteriormente cuando un cristal de un halogenuro alcalino posee impurezas divalentes, con el fin de mantener la neutralidad eléctrica se generan defectos y eventualmente, dependiendo de las condiciones de saturación, tanto la impureza como los defectos tienden a agregarse formando defectos mas complejos como son los agregados dipolares (I-V) de los cuales ya se habló.

Dependiendo de la temperatura, de la matriz y de la impureza, los pequeños agregados pueden adquirir formas bien estructuradas dentro de la matriz hasta llegar incluso a formar segundas fases dentro del cristal, las cuales pueden modificar de manera importante las propiedades intrínsecas del mismo.

El crecimiento artificial de un cristal se efectúa a partir de la sal del mismo usando varias técnicas, las impurezas se agregan directamente al fundente en la proporción requerida. El límite de solubilidad depende de la temperatura⁽²¹⁾. Este se define como el número máximo de impurezas por unidad de volumen que pueden estar disueltas en la red cristalina.

En la figura (I.5a) se muestra cualitativamente la dependencia con la temperatura del límite de solubilidad.

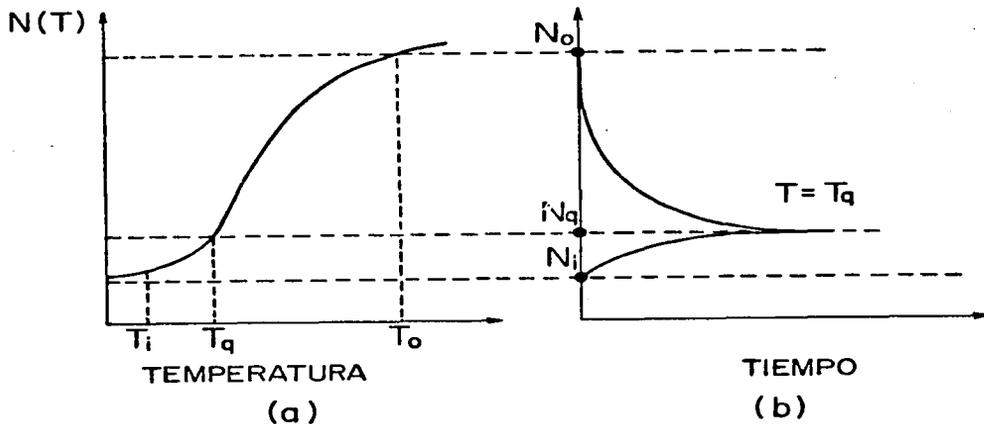


Fig. 1.5 (a) Dependencia entre la temperatura y el límite de solubilidad. (b) Proceso de Precipitación: curva superior; Proceso de disolución: curva inferior.

Al crecer el cristal a una temperatura cercana a la de fusión se pueden introducir un número considerable de impurezas; al enfriar el cristal hasta temperatura ambiente, el límite de solubilidad puede sobrepasarse fácilmente; entonces el exceso de impurezas abandona la solución sólida y forma una nueva fase dentro del cristal, formando agregados o precipitados que de acuerdo a su configuración pueden ser estables o metaestables. Al introducir impurezas divalentes en la ma-

triz de un halogenuro alcalino se generan vacancias catiónicas como compensadores de carga para mantener la neutralidad eléctrica dentro de la red. El exceso de impurezas junto con sus vacancias a una temperatura dada T_q pueden difundirse a través de la red para formar agregados. La concentración de impurezas disueltas en la red en equilibrio termodinámico $N(T_q)$, no se obtiene de inmediato, especialmente si la muestra ha sido templada desde una temperatura T_o cercana a la temperatura T_q , en donde la movilidad de la impureza es baja. Es entonces cuando se desarrolla una cinética que tiende a alcanzar el valor de saturación $N(T_q)$, con el consiguiente crecimiento de agregados de impurezas de distintos tamaños y estructuras, mediante un proceso de precipitación. Esto se ilustra en la curva superior de la figura (I.5b). Cuando el número de impurezas ha alcanzado el límite de saturación $N(T_i)$ a una temperatura T_i , por un proceso inverso al calentar la muestra a la temperatura T_q , los agregados existentes se disuelven dando lugar a defectos simples como los dipolos impureza-vacancia (I-V). Esto se realiza conforme se alcanza la concentración de equilibrio $N(T_q)$, como se ilustra en la figura (I.5b) en la curva inferior.

La existencia de segundas fases formadas mediante un proceso de precipitación, ha sido detectada por diversas técnicas como son difracción de Rayos X⁽²²⁾, microscopía electrónica⁽²³⁾, espectroscopía Raman⁽²⁴⁾ y recientemente por medio de

espectroscopía óptica⁽²⁵⁾. Entre los trabajos realizados por difracción de Rayos X, destacan los trabajos de Suzuki⁽²²⁾, en donde se investiga la naturaleza de los diferentes precipitados en los halogenuros alcalinos con impurezas catiónicas divalentes. En el sistema $\text{NaCl}:\text{Cd}^{2+}$ este autor encuentra que los iones se precipitan en los planos {100} formando plaquetas de una fase metaestable cuya estequiometría es $6\text{NaCl}\cdot\text{CdCl}_2$. Esta fase consiste en un arreglo ordenado sobre la red de NaCl de vacancias y de los iones Na^+ , Cd^{2+} , y Cl^- los cuales conservan sus posiciones originales, pero debido a la repulsión electrostática con la vacancia catiónica, se ven ligeramente desplazados hacia el ión divalente. Investigaciones posteriores⁽²⁶⁻²⁹⁾ mostraron que otras impurezas divalentes como Mg^{2+} ⁽²⁶⁾, Ni^{2+} ⁽²⁷⁾, Fe^{2+} ⁽²⁸⁾, Mn^{2+} ⁽²⁹⁾, precipitan en la red formando también la llamada fase de Suzuki. En la figura (I.6) se representa la estructura de esta fase en el plano {100} y una representación de la celda unidad.

Cabe hacer notar sin embargo, que este tipo de estructura no se forma en el sistema $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$, encontrándose en cambio, una distribución en forma de varillas^(22d). En este caso, Suzuki observó reflexiones difusas de rayos X que interpretó como debidas a la precipitación de pequeñas estructuras en forma de placas llamadas placas de zona, paralelas a los planos {111} y {310} de la red de NaCl .

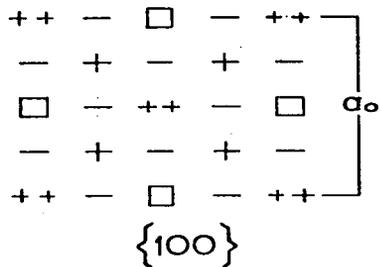


Fig. 1.6a Fase de Suzuki en el plano {100}

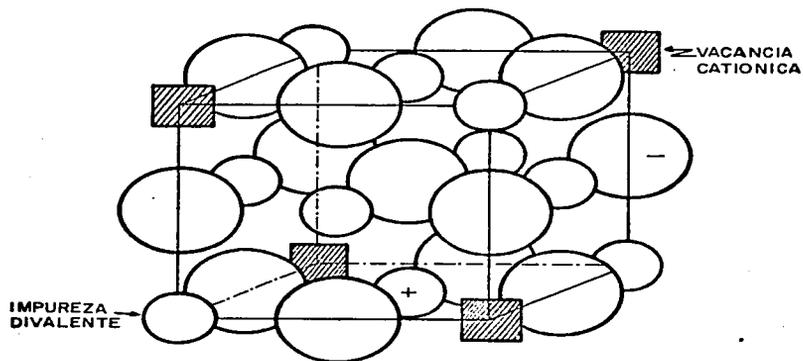


Fig. 1.6b Estructura de la fase de Suzuki. Celda unidad.

Después de un mes observó los formados en los planos $\{111\}$ y pequeños cristalitas de la fase CaCl_2 en la matriz de NaCl a tiempos posteriores. Al templar los cristales a una temperatura de 100°C se observaron ambas plaquetas. A medida que la temperatura aumentaba, las plaquetas $\{111\}$ daban lugar a puntos difusos mas intensos en el patrón de difracción, mientras que las plaquetas de los planos $\{310\}$ desaparecían casi por completo. Suzuki propuso que la estructura de las plaquetas $\{111\}$ y $\{310\}$ consistía de un arreglo periódico en dos dimensiones en direcciones paralelas al plano de la plaqueta, con estequiometría similar a la de CaCl_2 pero coherente con la matriz.

Además de esta estructura, se observó que a expensas de la plaqueta encontrada en los planos $\{111\}$, crecía la fase estable del dihaluro CaCl_2 , la cual era incoherente con la matriz. Este tipo de precipitado también se ha observado en sistemas como $\text{NaCl}:\text{Sr}^{2+}(30)$, $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}(25a)$ y $\text{NaCl}:\text{Ba}^{2+}(31)$.

Existen otros trabajos en los que se estudia el comportamiento de los distintos precipitados como función de la temperatura, es decir la disolución de las fases formadas. Este tipo de estudios permite obtener información sobre la energía de solución de la impureza divalente dentro de la red del halogenuro alcalino, así como determinar los productos de solución de las fases precipitadas. Entre estos trabajos

podemos citar los de Cappelletti et al^(32a), Hartmanova^(32b), García M. et al^(25a). Estos últimos autores investigaron la resolución térmica de la fase estable EuCl_2 en monocristales de NaCl con impurezas de Eu^{2+} usando varias técnicas como absorción óptica y resonancia paramagnética electrónica, y concluyen que la disolución de la fase segregada ocurre entre 227 y 450°C , favoreciendo la formación de dipolos impureza - vacancia.

Recientemente^(25b, 33-35), se han venido estudiando las fases precipitadas de europio divalente en diversos cristales de los halogenuros alcalinos, utilizando técnicas de espectroscopía óptica. Se ha determinado que tanto los espectros de absorción óptica como los de luminiscencia dependen de manera importante del tipo de precipitado formado. F. J. Lopez et al^(25b) realizaron un estudio detallado de la precipitación de Eu^{2+} en la matriz de NaCl y KCl utilizando absorción óptica y fotoluminiscencia. En el primer sistema observan que el envejecimiento a temperaturas de 50 , 100 y 200°C produce la formación de dos fases precipitadas metaestables, mientras que a 300°C observan la formación del precipitado estable EuCl_2 . Al medir el desdoblamiento producido por el campo cristalino en el lugar ocupado por el ión Eu^{2+} en cada uno de estos precipitados, a partir de los espectros de excitación, correspondientes a las bandas de emisión asociadas a ellos, encuentran que son muy similares por lo que concluyen que las

fases metaestables deben tener una estructura tipo EuCl_2 . En el sistema $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ usando las mismas técnicas en muestras envejecidas a baja temperatura (menores de 100°C), observan la formación de la fase de Suzuki. En este mismo sistema pero a temperaturas de envejecimiento cercanas a 200°C , Rubio et al⁽³³⁾ observaron la nucleación de tres fases; dos de estas correspondientes a precipitados metaestables de forma muy semejante a los reportados previamente en el sistema $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$, la tercera se identificó con la fase estable del dihaluro EuCl_2 .

En otros halogenuros alcalinos como $\text{NaBr}^{(34)}$, $\text{NaI}^{(34)}$ y $\text{KBr}^{(35)}$ se han encontrado también la fase estable del dihaluro y otras dos fases metaestables en muestras envejecidas a 200°C . En el sistema KBr se ha estudiado la precipitación de la impureza divalente a baja y a alta temperatura; en el primer caso se observa la nucleación de la fase de Suzuki, mientras que a alta temperatura se encuentra la fase estable del dihaluro EuBr_2 y una fase metaestable de estructura muy similar a la del bromuro de europio.

En todos estos trabajos se ha observado que los espectros de fotoluminiscencia y de absorción óptica son fuertemente dependientes del estado de precipitación de la impureza por lo que representan una ayuda importante en el estudio de las fases precipitadas de impurezas en los halogenuros alcalinos.

El propósito de este trabajo es estudiar los procesos de precipitación de Eu^{2+} en la matriz de RbCl y RbBr -- cuando los cristales son sometidos a diversos tratamientos térmicos.

El sistema halogenuro alcalino Eu^{2+} tiene la ventaja de poder ser estudiado por varias técnicas ya que por ejemplo presenta señal de Resonancia Paramagnética Electrónica, y cuando está presente en los halogenuros alcalinos posee un espectro de absorción óptica que va desde 200 hasta 400 nm aproximadamente; además presenta bandas de emisión en el rango 400-500 nm que son fuertemente dependientes del estado en el que se encuentra la impureza en la matriz. Es por esto que las técnicas de espectroscopía óptica son de mucha utilidad y serán las empleadas en este trabajo. En el siguiente capítulo se describen los aspectos básicos de dichas técnicas.

CAPITULO II

En este capítulo se describen las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia empleadas en este trabajo.

II.1 ABSORCION OPTICA.-

Las propiedades ópticas de los sólidos quedan determinadas por la forma en que los electrones del material responden a la radiación incidente. Las técnicas ópticas han sido extensamente aplicadas en el estudio de defectos en cristales iónicos; en el caso de los metales, los estudios se restringen a mediciones de reflectividad puesto que los electrones libres presentes en el metal causan reflexión total de fotones de todas las energías. El caso de los aislantes presenta características interesantes: son transparentes a la luz visible debido a la existencia de una banda prohibida bastante ancha (5 a 10 eV) entre la banda de valencia y la banda de conducción; sin embargo, la adición de impurezas y la existencia de defectos en la red con niveles de energía dentro de la banda prohibida, pueden dar por resultado la absorción selectiva de algunas componentes del espectro visible. Estas transiciones ópticas dan lugar a bandas de absorción cuyo ancho refleja la magnitud del acoplamiento entre el movimiento electrónico y las vibraciones de la red.

Las medidas de absorción óptica usualmente se realizan entre 185 y 3000 nm, y proporcionan información acerca de la concentración de defectos e impurezas presentes en la muestra.

Al incidir luz de cierta energía con intensidad $I_0(E)$ sobre una muestra cristalina, el flujo transmitido $I(E)$ está relacionado con el flujo incidente de la siguiente forma⁽³⁶⁾:

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} \sim (1-R^2) \exp(-\alpha\Delta)$$

en donde Δ es el ancho de la muestra, R el coeficiente de reflexión de la muestra y α el coeficiente de absorción óptica. Para incidencia normal y en términos del índice de refracción del cristal, R está dado por⁽³⁷⁾:

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

En los experimentos de absorción óptica, lo que se mide es la intensidad de luz absorbida por la muestra debido a los defectos o impurezas presentes en ella en función de la longitud de onda de la radiación incidente.

Consideremos un sistema cristalino con simetría cúbica que contiene N impurezas por unidad de volumen en estado normal i y energía E_i , en presencia de radiación electromagnética de frecuencia ω , que atraviesa el medio en dirección z y

con una densidad de energía dada por $\rho_z(\omega)d\omega$. Las impurezas absorberán una energía $\hbar\omega$ pasando entonces al estado excitado f de energía $E_f = E_i + \hbar\omega$. La densidad de la radiación incidente disminuirá entonces en la siguiente forma:

$$-\frac{d\rho_z(\omega)}{dt} = NP(\text{abs,emis})(\hbar\omega)S(\omega-\omega_\mu) \quad (\text{II.1})$$

en donde $P(\text{abs,emis})$ es la probabilidad total por unidad de tiempo para absorción o emisión inducida por radiación de frecuencia ω y que puede expresarse en términos del momento dipolar eléctrico $|M_{if}|^2$ y la densidad de la radiación en la siguiente forma (37):

$$P(\text{abs,emis}) = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |M_{if}|^2 \rho(\omega) \quad (\text{II.2})$$

En la relación (II.1), $S(\omega-\omega_\mu)$ representa una función normalizada que da la distribución de frecuencias de absorción entre los estados electrónicos de la impureza, es decir es la que da la forma de la banda. El momento dipolar eléctrico $|M_{if}|^2$ puede expresarse en términos de la intensidad de oscilador f en la siguiente forma:

$$|M_{if}|^2 = \left(\frac{3\hbar^2 e^2}{2m\omega_\mu} f_{if} \right) |\langle \phi_f | \phi_i \rangle|^2 \quad (\text{II.3})$$

Si el estado vibracional en la transición no cambia, entonces $\langle \phi_f | \phi_i \rangle \sim 1$, de modo que la expresión final para (II.1) es:

$$-\frac{1}{\rho_z(\omega)} \frac{d\rho_z(\omega)}{dz} = \alpha(\omega) \quad (\text{II.4})$$

con

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2 \omega_{if}^2 (n^2 + 2)^2 S(\omega - \omega_{if}) N}{m \omega c} \quad (\text{II.5})$$

La solución de esta ecuación, si $\alpha(\omega)$ no depende de z es:

$$\rho_z(\omega) = \rho_{z=0}(\omega) e^{-\alpha z} \quad (\text{II.6})$$

Dado que la intensidad de radiación incidente y transmitida están relacionadas por $I_z = I_0 e^{-\alpha z}$ y $\rho_z(\omega)$ es proporcional a I_z , puede obtenerse el coeficiente de absorción α para frecuencia ω . Entonces de (II.5) se tiene que:

$$N f_{if} = \frac{9mc}{2\pi^2 e^2 \omega^2} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha(\omega) d(\omega) \quad (\text{II.7})$$

Esta expresión es una forma generalizada de la ecuación de Smakula⁽³⁸⁾ y relaciona propiedades de los estados electrónicos de la impureza entre los cuales ocurre la transición (f_{if}), con propiedades del medio como son el índice de refracción n , el número de centros absorbentes N , el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ y la frecuencia de la radiación. Si α se mide en cm^{-1} y ω en electrón volts, el valor de la

constante $9mc/2\pi^2e^2\chi$ es de $8.21 \times 10^{16}/\text{cm}^3$. En los experimentos de absorción se obtiene una gráfica del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, de modo que para la banda de absorción de alguna impureza se necesita el área bajo la curva. Si la curva obtenida en el espectro de absorción corresponde a una Lorentziana, el área puede calcularse como $(\pi/2)\alpha_{\text{máx}}H$, siendo $\alpha_{\text{máx}}$ el coeficiente de absorción en el máximo y H el ancho de la banda medido a la mitad de la altura máxima. Si se trata de una Gaussiana, el área bajo la curva es $(\pi/2)(\ln 2)^{-1/2} \alpha_{\text{máx}} H$, así que en este caso la ecuación (II.7) adopta la siguiente forma:

$$Nf_{if} = 8.7 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{\text{máx}} (\text{cm}^{-1}) H(\text{ev}) \quad (\text{II.8})$$

En el dispositivo experimental (espectrofotómetro de doble haz) se mide directamente lo que se conoce como densidad óptica definida por la relación:

$$\text{O.D.} = \log_{10}(I_1/I_2)$$

en donde I_1 es la intensidad transmitida de uno de los haces que pasa por la referencia, e I_2 es la intensidad transmitida del otro haz que pasa a través de la muestra absorbente. Si la referencia es un cristal que no absorbe en la región en que lo hacen las impurezas presentes en la muestra, y si la intensidad incidente de cada uno de los haces es la misma e

igual a I_0 , la magnitud O.D. proporciona directamente una medida del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ a través de la relación:

$$\begin{aligned} \text{O.D.} &= \log_{10} \frac{I_0(1-R)^2}{I_0(1-R)^2 e^{-\alpha\Delta}} \\ &= \alpha\Delta \log_{10} e \end{aligned}$$

en donde Δ es el ancho de la muestra, por tanto

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 \times \text{O.D.}}{\Delta} \quad (\text{II.9})$$

En esta forma, los espectros obtenidos son gráficas de O.D. vs λ , de los cuales es posible obtener para cada valor de λ , el valor del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ usando la ecuación (II.9).

II.1. 1. El Arreglo Experimental.-

Los espectros de absorción óptica, se tomaron con un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer modelo 330 cuyo diagrama de bloques se muestra a continuación. Este espectro fotómetro permite barrer longitudes de onda desde 185 nm hasta 2600 nm. Emplea una lámpara de tungsteno para el intervalo comprendido entre 2600 y 350 nm y una de deuterio a partir de 350 hasta 185 nm. La incertidumbre en la medición de longitudes de onda es de ± 1 nm o mejor.

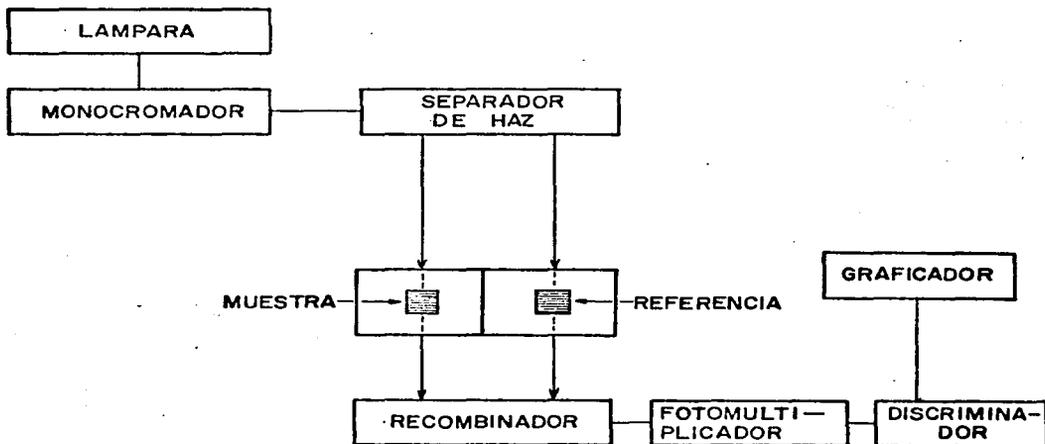


Fig. 11.1 Diagrama de bloques del Espectrofotómetro.

En el diagrama, la luz emitida por la lámpara pasa a través de un monocromador que consiste básicamente de un prisma dispersor y una rendija que selecciona la luz monocromática deseada. Este haz, pasa a un sistema de espejos separadores que envía cada haz resultante de la separación uno a través de la muestra y otro a través de la referencia. Ambos haces transmitidos se recombina antes de llegar al fotomultiplicador, en donde la señal se amplifica para pasar después al discriminador que es en donde se separan y se comparan las intensidades de luz amplificadas. La señal final pasa al graficador.

II.2 LUMINISCENCIA.-

Cuando una sustancia absorbe energía en cualquier forma, una fracción de la energía absorbida puede ser reemitida en forma de radiación electromagnética. A este fenómeno se le llama luminiscencia, e involucra fundamentalmente dos pasos: la excitación del sistema electrónico del sólido y la emisión de fonones, los cuales pueden o no estar separados por procesos intermedios. Cuando los electrones del sistema cristalino absorben energía puede ocurrir una transición a un nivel excitado de mayor energía. En esta situación ya no ocupan la posición de equilibrio propia del estado excitado y el sistema eventualmente busca dicha posición cediendo energía mediante emisión de fonones. Para ilustrar el proceso puede usarse un modelo de coordenada configuracional. Este modelo se basa en la aproximación de Born-Oppenheimer en la cual dado que la masa de los electrones es tan pequeña en comparación con la del núcleo, este se mueve lentamente y el movimiento de los electrones puede ser determinado suponiendo que los núcleos están fijos. Por otra parte, se considera que el núcleo se mueve en un potencial determinado por el movimiento promedio de los electrones. Por tanto un cálculo detallado intenta evaluar la energía del electrón en el estado base y en el estado excitado en términos de alguna coordenada configuracional que especifique la posición de los núcleos vecinos.

Las vibraciones que interactúan con los estados base y excitado son v_b y v_e respectivamente, los cuales son eigenvalores del Hamiltoniano correspondiente al problema del oscilador armónico. Así, los eigenvalores para el sistema acoplado son:

en donde n y m son números cuánticos vibracionales y E_0 es la diferencia de energías entre los estados para los cuales $n=m=0$. Estos niveles se muestran en la siguiente figura.

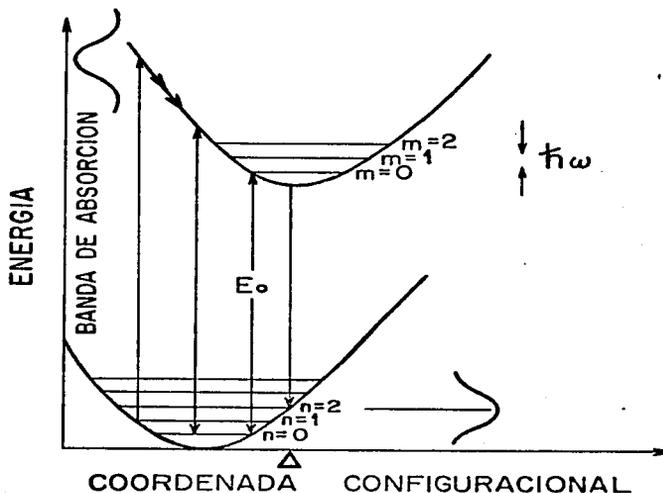


Fig. 11.2 Diagrama configuracional para explicar el fenómeno de luminiscencia.

Cuando se trata de espectroscopía de átomos dispersos (en un gas), se observan bandas estrechas mientras que en el caso de sistemas cristalinos las bandas observadas son anchas, debido a que la red introduce un gran número de niveles discretos entre los cuales puede haber transiciones.

Consideremos el caso de las transiciones permitidas a 0°K; como solo el nivel con $n=0$ está ocupado, las transiciones solo serán a partir de este nivel y ya que el tiempo en que ocurre una transición electrónica es pequeño comparado con el periodo de las vibraciones atómicas de acuerdo con el principio de Franck-Condon, las coordenadas de la red no cambian durante la transición. Esto permite representar las transiciones por líneas verticales en la figura. Estas ocurren con diferente probabilidad a partir de cualquier posición consistente con la extensión espacial de las funciones de onda vibracionales con $n=0$. Por tanto las energías requeridas para la transición varían a medida que la red vibra, entre los límites marcados por las líneas horizontales que representan el nivel vibracional en el diagrama de coordenada configuracional. La probabilidad de que ocurra cualquier transición a partir de algún valor particular de la coordenada configuracional Q es proporcional a $|\psi_n(Q)|^2$, en donde ψ_n es la función de onda del oscilador armónico para $n=0$. La probabilidad es máxima en la posición de equilibrio ($Q=0$) y las transiciones a partir de esta posición representan el pico de la banda de ab

sorción a $T=0^{\circ}\text{K}$. El ancho del pico a esta temperatura queda definido por el límite espacial de la línea en $n=0$. A medida que la temperatura aumenta, los niveles vibracionales se van ocupando con distintas funciones de distribución. Un análisis detallado muestra que la función de probabilidad y por tanto la forma de la banda es una Gaussiana alrededor de $Q=0$. El ancho de esta banda cambia con la temperatura de acuerdo con la población de los estados vibracionales para los cuales $n>0$. Una vez que ha ocurrido una transición al estado excitado dentro de la banda de absorción, el electrón no permanece ahí indefinidamente sino que tiende a buscar la posición de mínima energía ($m=0$), emitiendo uno o varios fonones. Con esto ocurre un decaimiento radiativo del estado excitado al estado base, correspondiendo la posición del pico a la máxima probabilidad en el estado $m=0$ en $Q=\Delta$. Como la energía de absorción es mayor que la de emisión, hay un corrimiento entre las posiciones relativas de las bandas de absorción y emisión, que recibe el nombre de corrimiento de Stokes. Esta situación se ilustra en la figura (II.3) para el caso RbBr:Eu^{2+} .

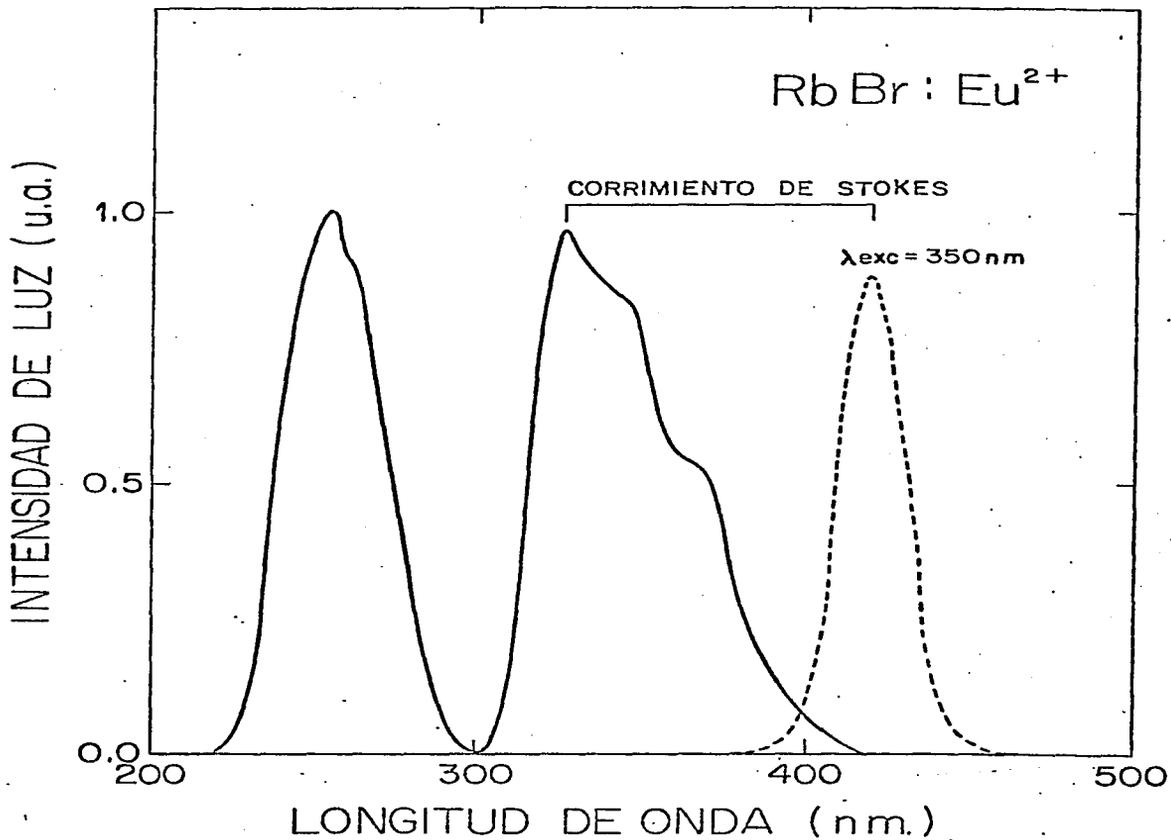


FIG. 11.3 CORRIMIENTO DE STOKES. ESPECTRO DE ABSORCION OPTICA (—), ESPECTRO DE EMISION (-----).

II.2.1 El Arreglo Experimental.-

Los espectros de emisión y excitación se tomaron con un espectrofotómetro de luminiscencia Perkin Elmer modelo 650-10S que consiste básicamente de:

- 1.- Una fuente de Xenón de 150 watts.
- 2.- Un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de excitación que ha de incidir sobre la muestra, (monocromador de excitación).
- 3.- Un monocromador que analiza la dispersión de luz emitida por la muestra (monocromador de emisión).
- 4.- Un fotomultiplicador tipo R372F.
- 5.- Un registrador que en este caso es una graficadora.

El diagrama de bloques se muestra en la figura (II.4).

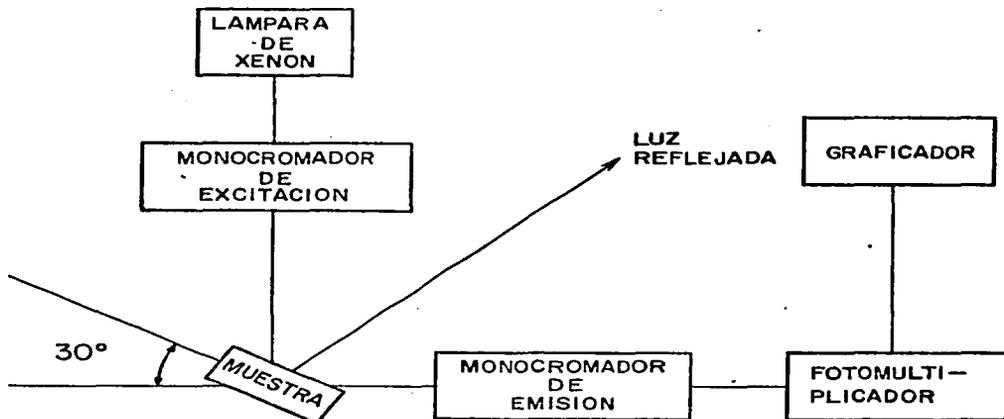


Fig. II.4 Diagrama de Bloques del Espectrofotómetro de luminiscencia.

La luz del monocromador de excitación actúa en el rango de 220 a 830 nm. La luz emitida por la muestra entra en el monocromador de emisión, el cual permite mediciones selectivas de su intensidad en el rango de 220 a 830 nm. La incertidumbre en la medición de longitudes de onda es de ± 2 nm o mejor. El haz de luz de la lámpara de Xenón, se hace monocromática en el monocromador de excitación. La luz fluorescente que proviene de la muestra, después de pasar a través del monocromador de emisión, es detectado por el fotomultiplicador en donde es amplificado para transmitir la señal al graficador. La orientación de la muestra con respecto a la luz incidente es importante para eliminar el problema de la luz directa en el detector, por ejemplo, para estudiar la luminiscencia de soluciones con densidad óptica baja, se suele poner a 90° de la luz de excitación. Para el estudio de luminiscencia de sólidos o muestras altamente turbias, suele usarse un ángulo de 45° o menor de la luz de excitación. Este ángulo por supuesto depende del arreglo experimental del equipo fotoluminiscente.

CAPITULO III

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental y se describen los resultados obtenidos.

Los cristales de RbCl y RbBr con impurezas de Eu^{2+} empleados en este trabajo fueron crecidos en el laboratorio de crecimiento de cristales del Instituto de Física de la U.N.A.M. por W.K.Cory y R. Guerrero mediante la técnica de Czochalski⁽⁸⁾.

Para calcular el número de impurezas presentes en los cristales empleados, se utilizaron las constantes de calibración reportadas por Hernandez et al⁽³⁹⁾. De acuerdo con estos autores el número de impurezas en partes por millón es proporcional al coeficiente de absorción óptica medido en el máximo de la banda en cm^{-1} : $N(\text{ppm}) = A\alpha(\text{cm}^{-1})$. Para RbCl: Eu^{2+} el valor de la constante A es 10.6 ± 0.8 , mientras que para RbBr: Eu^{2+} el valor de la constante es de 8.8 ± 0.7 . Utilizando ésta relación y el valor de la constante, se encontró que para las muestras empleadas en este trabajo, en RbCl se tenían 30 ± 5 ppm y en RbBr 100 ± 15 ppm.

Dado que estos cristales fueron crecidos hace aproximadamente dos años, es de esperar entonces, que la impureza se encontrara formando algún tipo de agregado o aún más de

precipitado. Esto puede hacerse evidente al comparar los espectros de emisión del cristal sin ningun tratamiento térmico previo, designado generalmente como "as grown" (AG); y del cristal sometido a un proceso de templado mostrados en las figuras (III.6) y (III.7). Dicho proceso consiste en calentar el cristal a una temperatura tal en que los precipitados, en caso de haberlos, se disuelvan con el fin de tener la impureza disuelta dentro del cristal. En el caso particular del Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos esta temperatura está por encima de los 400°C , así que la temperatura de calentamiento fué de 500°C por un tiempo de 40 minutos. Después de esto, el cristal se dejó caer sobre una lámina de cobre a temperatura ambiente, lo cual tiene por objeto congelar la configuración de la impureza en el cristal a la temperatura elevada en ese momento.

Nuestro objetivo es estudiar las fases precipitadas de Eu^{2+} en los cristales en cuestión, de manera que debemos partir del hecho de que la impureza está disuelta en el cristal e inducir la formación de agregados y precipitados a través de un proceso de envejecimiento. Este consiste en almacenar los cristales a temperaturas tales que la impureza adquiere cierta movilidad de manera que pueda agregarse de alguna forma.

En general se observó que el Eu^{2+} posee muy poca mó

vilidad a temperatura ambiente en estos cristales de RbCl y RbBr (a las concentraciones utilizadas), de manera que los envejecimientos se efectuaron a temperaturas superiores con el fin de acelerar el proceso. En la literatura se reporta que el Eu^{2+} presente como impureza en diferentes halogenuros alcalinos forma diferentes fases precipitadas a temperaturas inferiores a 100°C y a temperaturas alrededor de los 200°C , así que las temperaturas utilizadas para los experimentos fueron de 70°C y 200°C . Antes de iniciar el proceso de envejecimiento fué necesario disolver la impureza dentro del cristal puesto que las muestras tenían cierto tiempo de haber sido crecidas. Para esto se sometieron al proceso de templado descrito anteriormente.

Los hornos empleados para los envejecimientos fueron construídos en el taller del Departamento de Estado Sólido del I.F.U.N.A.M. y tienen un control de temperatura en el intervalo de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Después de cada proceso de envejecimiento se tomaron los espectros de emisión, excitación y absorción óptica de las muestras bajo estudio, con el fin de seguir el proceso de precipitación como función del tiempo de envejecimiento a 70°C y 200°C .

III.1 ESPECTROS DE ABSORCION OPTICA.-

El ión europeo divalente presente como impureza en los halogenuros alcalinos estudiados, produce dos bandas de absorción óptica muy anchas en la región ultravioleta del espectro. En las figuras (III.1) y (III.2) se muestran los espectros de absorción de las muestras templadas y "AG" para RbBr y RbCl respectivamente. El espectro de absorción óptica del cristal templado (T) presenta una banda en la región de baja energía que se extiende aproximadamente desde 310 a 400 nm en la cual se distingue la estructura escalonada característica de este tipo de espectros. En la región de alta energía, la banda se extiende desde 220 a 280 nm y presenta una estructura que se resuelve claramente a temperaturas de nitrógeno líquido⁽³⁹⁾. La estructura de estas bandas se debe al desdoblamiento de cada uno de los estados de espín total S de las componentes e_g y t_{2g} , y ha sido discutido ampliamente por Hernandez et al⁽³⁹⁾.

Cuando se introducen impurezas divalentes en la matriz de halogenuro alcalino, estas entran en la red sustituyendo a los iones positivos, encontrándose entonces en un sitio de simetría cúbica. Sin embargo como existe compensación de carga, se genera una vacancia catiónica a primeros vecinos, lo cual da como resultado que la impureza se encuentre en un sitio de simetría ortorrómbica⁽⁴¹⁾. Esta situación

ha sido descrita por varios autores y en particular Ruíz-Mejía et al⁽⁴⁰⁾ establecen que el ión Eu^{2+} ocupa en estos cristales un sitio cúbico ligeramente distorsionado debido a la presencia de la vacancia.

El efecto del campo cristalino cúbico sobre los niveles de energía del ión Eu^{2+} es desdoblar la configuración del estado excitado $4f^6(7F)5d$ en sus componentes e_g y t_{2g} . Además de la interacción con el campo cristalino existen las llamadas interacciones de intercambio entre los electrones $4f$ y $5d$ que pueden dividirse en dos partes: la parte isotrópica que da lugar a un desdoblamiento en estados de espín totales $S=5/2$, $S=7/2$ para cada una de los componentes e_g y t_{2g} ; y la parte anisotrópica junto con la interacción espín órbita de los electrones $4f$ y la distorsión ortorrómbica, que da lugar al desdoblamiento de cada uno de los estados de espín total S de los componentes e_g y t_{2g} . La separación entre estos niveles es del orden de 10^3 cm^{-1} y son las que dan origen a la estructura observada en el espectro de absorción. Al interactuar los electrones del estado base $4f^7(8S)$ con el campo cristalino ortorrómbico, se rompe la degeneración de este estado siendo el máximo desdoblamiento del orden de 0.62 cm^{-1} ⁽⁴¹⁾. En medidas de absorción óptica las energías que se miden son del orden de 10^4 cm^{-1} , de manera que en el caso que nos ocupa se considera que el nivel de energía de estado base es un nivel único puesto que su desdoblamiento es muy pequeño compara

do con el del campo cristalino que se mide por absorción óptica y no puede ser observado con este tipo de experimentos.

El efecto de este desdoblamiento puede apreciarse en la estructura escalonada del espectro de absorción. De acuerdo con todo lo anterior, la asignación de las dos bandas obtenidas en el espectro de absorción de las muestras templadas es como sigue: $4f^7(^8S) \text{ ——— } 4f^6(^7F)5d$ (componente t_{2g}), mientras que la de alta energía se debe a la transición $4f^7(^8S) \text{ — } 4f^6(^7F)5d$ (componente e_g). Esto se ilustra en la figura (III.3).

Una medida directa del valor $10Dq$ puede obtenerse a partir del espectro de absorción midiendo la distancia entre los centros de gravedad de las bandas de alta y baja energía. Los valores del desdoblamiento $10Dq$ para los cristales de RbBr y RbCl "AG" y templadas se presentan en la tabla I.

Es pertinente comentar que las diferencias observadas entre los espectros de las muestras "AG" y templadas son debidas a que en el primer caso la impureza se encuentra formando algún tipo de precipitado, mientras que en el segundo caso la impureza está en solución en la red formando dipolos (I-V).

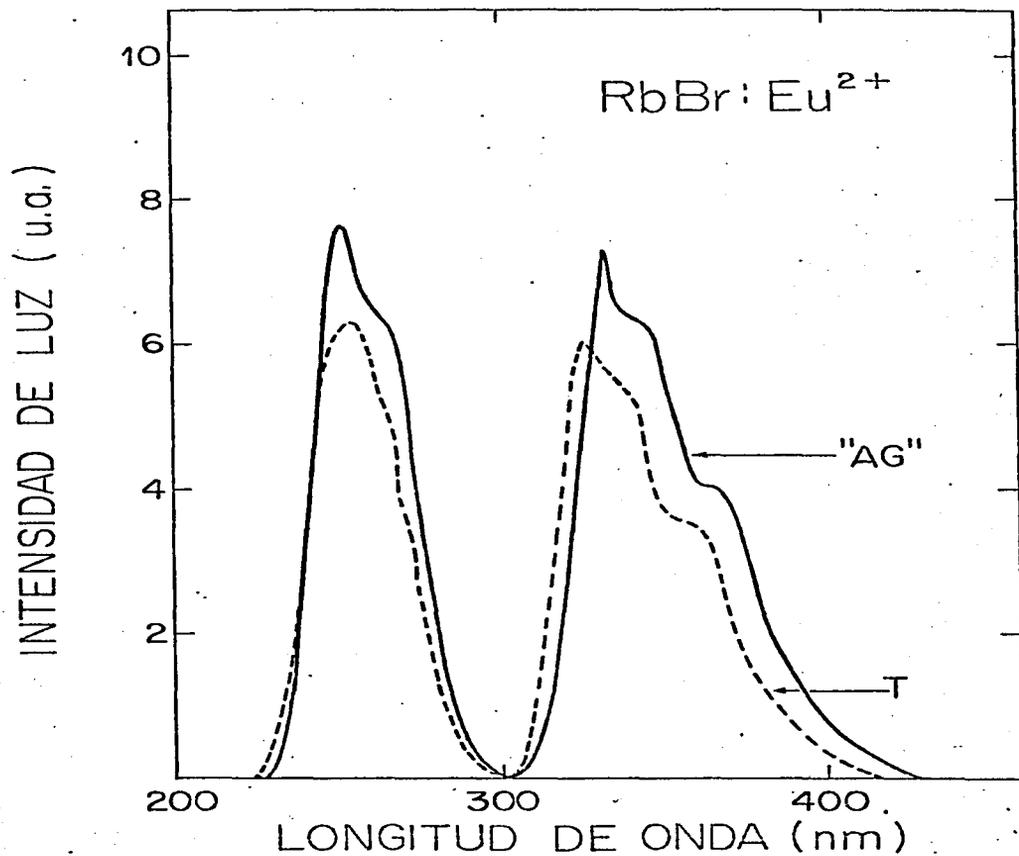


FIG. III.1 ESPECTROS DE ABSORCION OPTICA EN RbBr:Eu²⁺
 "AG (—) Y TEMPLADO (- - -) .

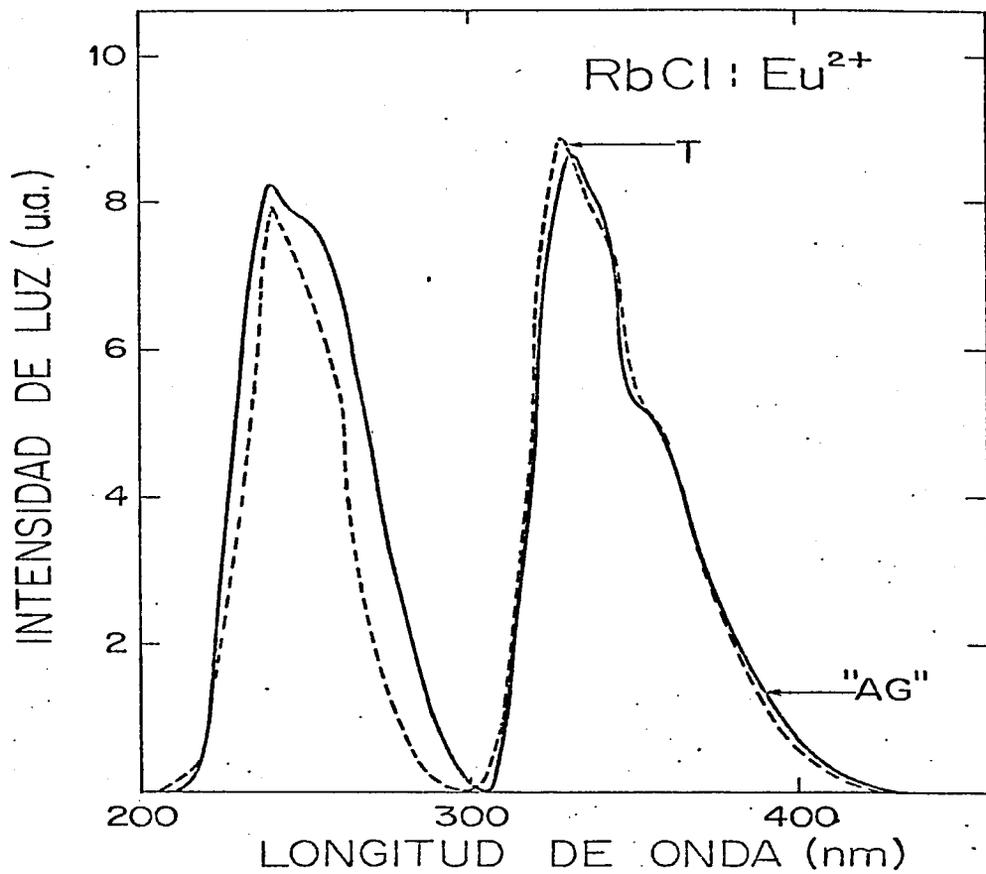


FIG. III.2 ESPECTROS DE ABSORCIÓN ÓPTICA EN $\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$
"AG" (—) Y TEMPLADO (- - -).

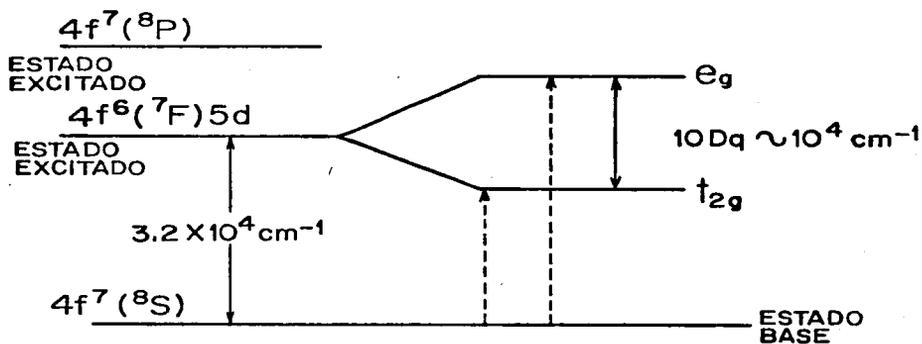


Fig. III.3 Niveles de energía de Eu^{2+} en halogenuros alcalinos.

TABLA I.- VALORES DEL DESDOBLAMIENTO $10D_q$ PARA LOS CRISTALES
DE RbBr y RbCl "AG" Y TEMPLADOS

CRISTAL	CENTRO DE GRAVEDAD. BANDA ALTA ENERGIA (cm^{-1})	CENTRO DE GRAVEDAD. BANDA BAJA ENERGIA (cm^{-1})	DESDOBLAMIENTO $10D_q$ (cm^{-1})
RbBr "AG"	38827	28571	10256
RbBr T	38409	29000	9409
RbCl "AG"	38986	28446	10540
RbCl T	39095	28530	10565

Los cristales de RbCl y RbBr fueron sometidos a un proceso de envejecimiento que en ambos casos se efectuó a temperaturas de 70°C y 200°C. Los espectros de absorción óptica de RbBr:Eu²⁺ obtenidos a distintos tiempos, durante los envejecimientos efectuados a baja y a alta temperatura se muestran en las figuras (III.4) y (III.5) respectivamente. En el crystal envejecido a 200°C se observa claramente un corrimiento de la banda de absorción de alta energía hacia longitudes de onda mayores, mientras que en el cristal envejecido a 70°C, este corrimiento no es tan claro. La distancia entre los centros de gravedad de ambas bandas, cuyo origen se explicó anteriormente, proporciona una medida del parámetro del campo cristalino 10Dq. En esta forma, al correrse la banda de alta energía hacia longitudes de onda mayores, la medida del desdoblamiento producido por el campo cristalino varía con respecto del valor obtenido a partir del espectro de absorción óptica del cristal templado. Esto se observa claramente en los espectros de absorción del cristal envejecido a 200°C, en donde se tiene que el valor del parámetro 10 Dq disminuye a medida que avanza el proceso de envejecimiento; en el cristal envejecido a 70°C la variación del parámetro 10 Dq no es tan clara. Esto indica que el campo cristalino que actúa en el lugar de la impureza es distinto en el cristal envejecido que en el caso en que la impureza se encuentra en solución. En esta forma, puede decirse que a lo largo de estos envejecimientos se ha inducido la precipitación de la impureza en

alguna forma. Cabe hacer notar que a partir del espectro de absorción no es posible identificar los diversos precipitados que se han formado, puesto que estos presentan bandas de absorción cuyas posiciones son muy semejantes; por esta razón es necesario analizar los espectros de emisión de las muestras envejecidas, ya que los diversos precipitados producen bandas de emisión que son considerablemente diferentes en cuanto a la posición en longitud de onda. Una vez hecho esto, la medida del parámetro $10 D_q$ puede obtenerse directamente del espectro de excitación correspondiente a dichas bandas y de esta manera obtener información adicional acerca de la naturaleza de los precipitados. Estos resultados se presentan en la siguiente sección.

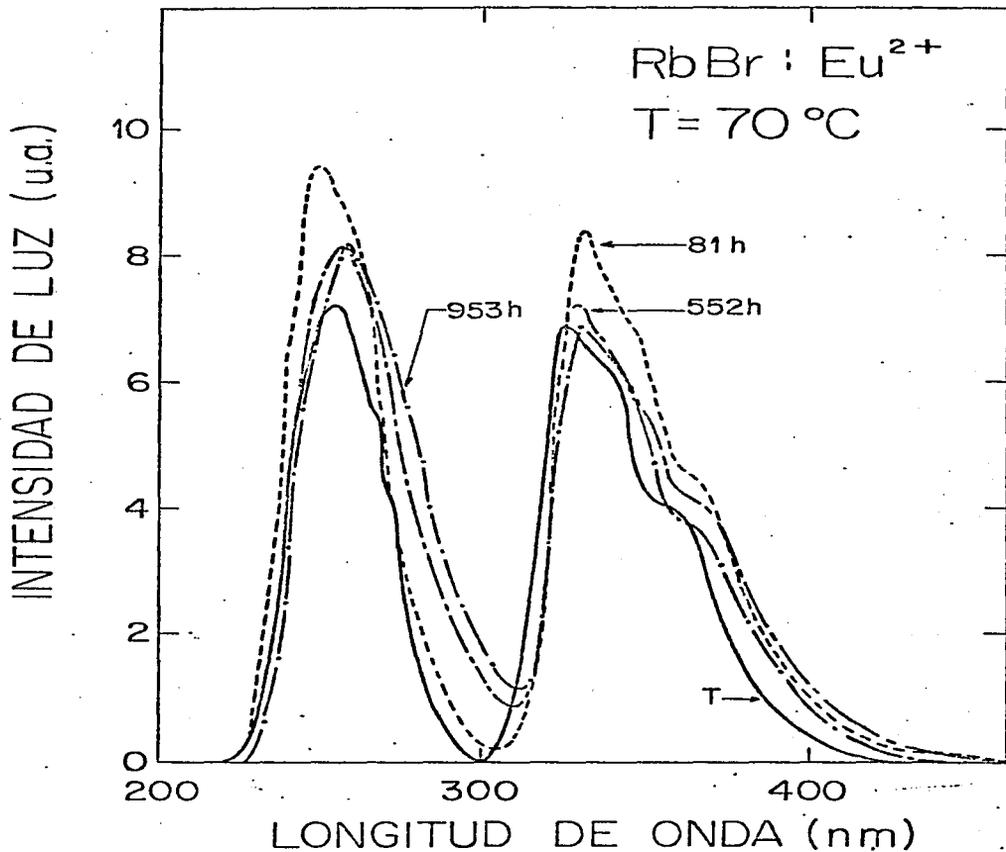


FIG. III.4 ALGUNOS ESPECTROS DE ABSORCION OPTICA OBTENIDOS
RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 70°C.

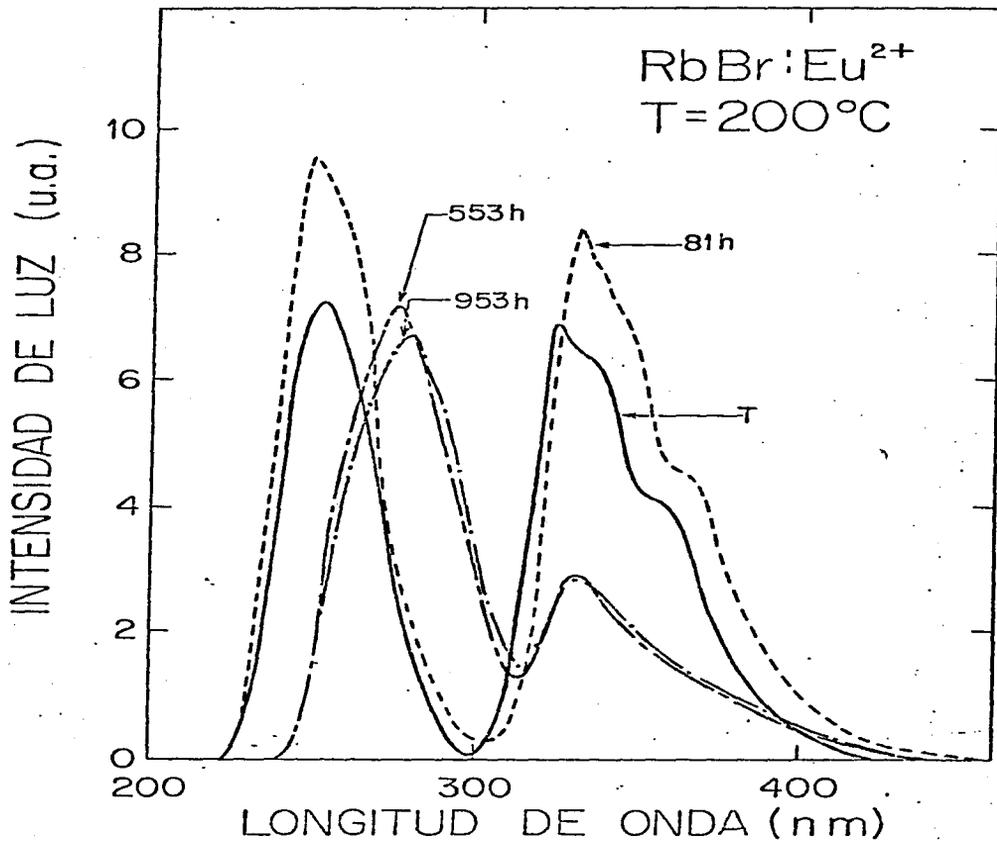


FIG. III.5 ALGUNOS ESPECTROS DE ABSORCION OPTICA OBTENIDOS EN RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 200°C.

III.2 ESPECTROS DE EMISION Y EXCITACION.-

En las figuras (III.6) y (III.7) se muestran los espectros de emisión de las muestras "AG" y templadas para RbCl y RbBr, respectivamente. En ambos casos, el espectro consiste de una sola banda y se observa que la posición del pico se desplaza hacia longitudes de onda menores en las muestras templadas, en las que puede considerarse que la impureza se en--cuentra disuelta en la red formando complejos dipolares (I-V). El espectro de excitación de la banda de emisión observada en ambos cristales para muestras "AG" y templadas se muestra en las figuras (III.8) y (III.9). Estos espectros consisten de dos bandas una de baja energía y otra de alta energía que corresponden, como en los espectros de absorción, a las transiciones del nivel de energía del estado base $4f^7(^8S_{7/2})$, al componente t_{2g} de la configuración $4f^6(5d)$ del primer estado excitado y al componente e_g respectivamente. En la figura (III.3) se mostró el diagrama de los niveles de energía. Debido a que la intensidad de la lámpara de Xenón del espectro fotómetro no es la misma en el intervalo de longitudes de onda 220-450 nm, los espectros de excitación que se obtienen no tienen las intensidades reales ni las posiciones de longitudes de onda correctas. Es por ésto necesario corregirlos para obtener el verdadero espectro de excitación y de él un valor para el parámetro de campo cristalino $10 Dq$ que se cal

cula midiendo la distancia entre los centros de gravedad de las dos bandas. Es espectro de excitación corregido para RbBr se muestra en la figura (III.10). Sin embargo cualitativamente es posible observar que los espectros de excitación de las muestras "AG" y templadas no son idénticos en cuanto a la posición de las bandas se refiere. Esta diferencia es notable en el caso de RbBr siendo apenas apreciada en el caso de RbCl tal vez porque la impureza no ha precipitado debido a su baja concentración en este último cristal. Esta diferencia en los espectros de excitación de las muestras "AG" y templadas indica que el desdoblamiento del campo cristalino es mayor en las muestras "AG" que en las muestras templadas por lo que puede suponerse que en el primer caso la impureza se encuentra formando complejos de naturaleza diferente.

Anteriormente se mencionó que el espectro de emisión de las muestras templadas consiste de una sola banda centrada en 421 nm para RbCl y 419 nm para RbBr asociada con complejos dipolares (I-V). Cualquier modificación de esta banda indicará la formación de algún tipo de precipitado de cuya identificación se hablará posteriormente.

A medida que avanza el proceso de envejecimiento, los espectros de emisión van adquiriendo una estructura más compleja que es necesario descomponer para identificar las bandas que lo forman. Para efectuar esta descomposición, el

punto de partida fueron los espectros de emisión de los cristales templados. Estas curvas fueron ajustadas por medio de bandas Gaussianas mediante un programa de computadora en una Hewlett-Packard modelo 9830 A. Dicho programa poseía la expresión matemática de una curva Gaussiana y se alimentaba con los datos experimentales como posición del pico, ancho a la mitad de la máxima altura e intensidad. Estos parámetros se variaban hasta obtener un acuerdo razonable del orden del 10% entre la curva experimental y la curva ajustada. En las figuras (III.11) y (III.12) se muestran los ajustes para las muestras "AG" y templadas.

Los puntos representan las curvas experimentales y la línea continua corresponde a la curva ajustada. En estas figuras puede mostrarse que el ajuste en el caso de las muestras "AG" el ajuste no es tan bueno debido a que la banda de emisión experimental no es 100% una curva Gaussiana y probablemente es una línea de Voigt. Sin embargo, como la desviación no es muy significativa se utilizó siempre el criterio de usar la forma de una curva Gaussiana para su análisis.

Los espectros de emisión obtenidos durante el envejecimiento a diversas temperaturas, mostraron la aparición de nuevas bandas centradas en longitudes de onda diferentes a aquellas observadas en los cristales "AG" y templados. La posición y el semiancho de las nuevas bandas obtenidas del

espectro experimental, se alimentaban al programa de computadora y se variaba la intensidad de las bandas hasta lograr un buen ajuste con el espectro experimental. La curva teórica se obtenía sumando las áreas de las Gaussianas observadas en los espectros de emisión.

III.2.1. RbBr:Eu²⁺

Durante el envejecimiento efectuado a 70°C, se observó que además de la banda de 419 nm observada en el cristal templado, se formaba una banda centrada, en 430 nm. Los parámetros de esta banda se introdujeron en el programa de computadora para lograr el ajuste de los espectros de emisión como función del tiempo de envejecimiento. En las figuras (III.12) y (III.13) se muestran algunos de los espectros de emisión con los ajustes correspondientes.

Los espectros de excitación de ambas bandas se muestran en la figura (III.14), observándose que son bastante diferentes. En particular, el valor del desdoblamiento $10Dq$ medido a partir del espectro de excitación (corregido por la intensidad de la lámpara de Xenón) de la banda centrada en 430 nm es mucho mayor que para la banda centrada en 419 nm asociada con complejos dipolares (I-V) y pequeños agregados. Estos valores se presentan en la tabla II. Este hecho hace pensar que la banda centrada en 430 nm corresponde a la emisión de

algún otro tipo de complejo diferente a los dipolos o dímeros, trímeros etc.

Durante el envejecimiento efectuado a 180°C y a 200°C, se forman a distintos tiempos tres bandas Gaussianas centradas en 427, 440 y 464 nm. La suma de las áreas de dichas Gaussianas dan lugar al espectro resultante observado. Algunos de estos espectros y sus ajustes se muestran en las figuras (III.15-III.17) para algunos tiempos específicos de envejecimiento.

Los espectros de excitación de estas bandas se muestran en la figura (III.18). Se puede observar a partir de esta figura, que los espectros son muy semejantes entre si y diferentes al espectro de excitación de la banda observada en el cristal templado. Teniendo en cuenta que a estas temperaturas es de esperar que la impureza precipite formando segundas fases dentro de la matriz, los resultados mencionados anteriormente parecen indicar que se han formado tres tipos de precipitados cuyas estructuras parecen ser muy semejantes. Esta última conclusión puede obtenerse del hecho de que el campo cristalino que actúa en el lugar del ión Eu^{2+} en cada uno de los precipitados es muy semejante.

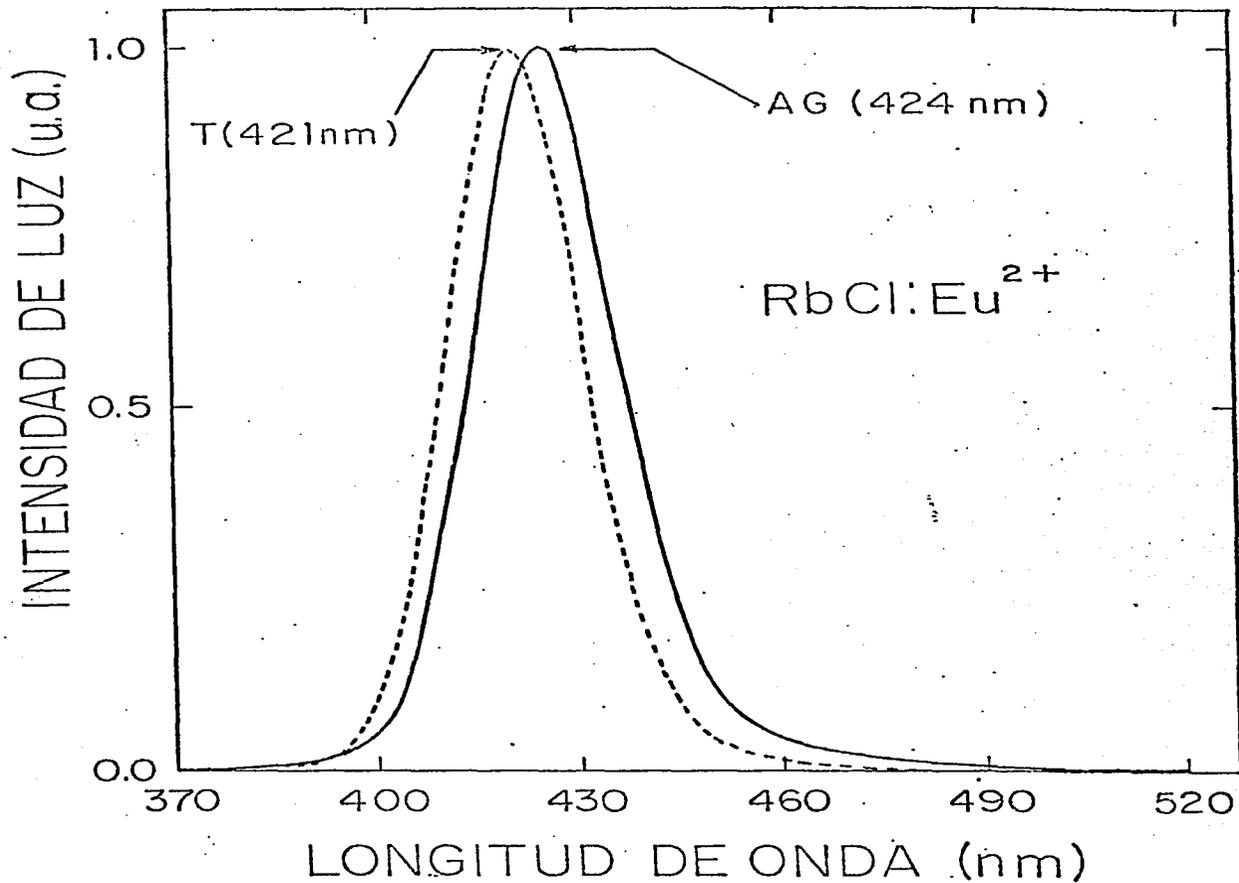


FIG. III.6 ESPECTROS DE EMISION DE $\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$, "AG" — Y
TEMPLADO - - - - .

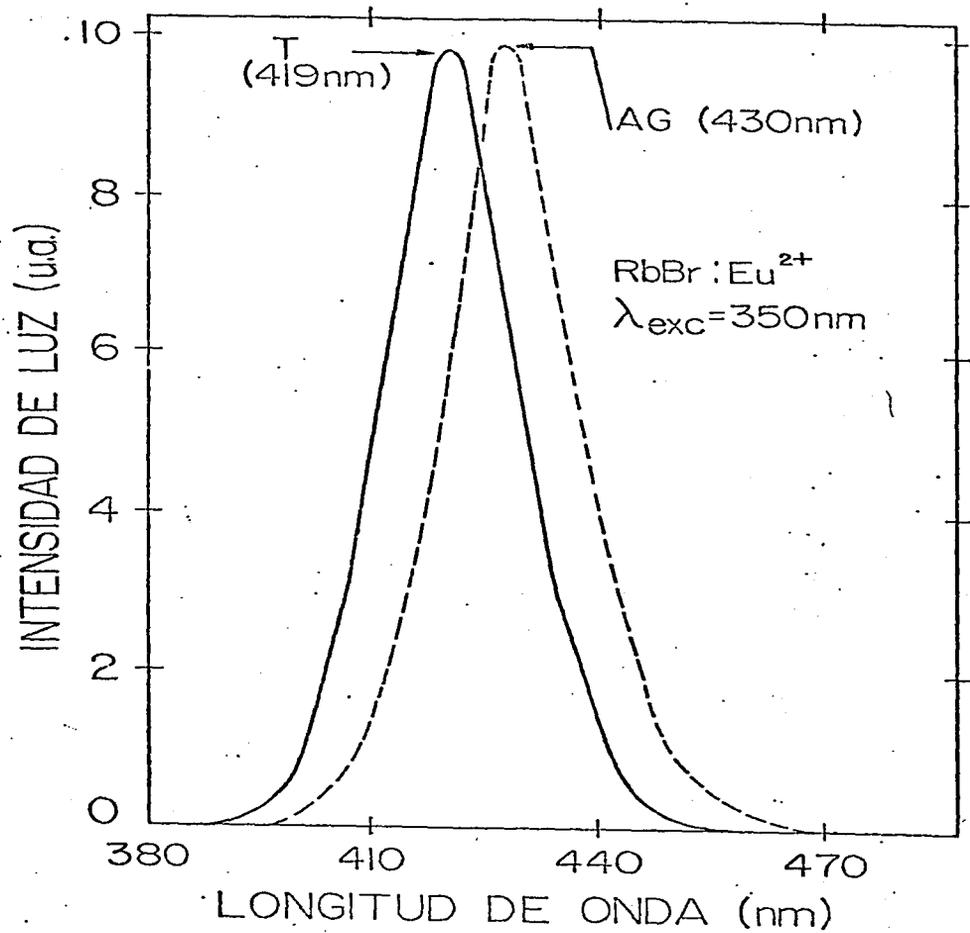


FIG. III.7 ESPECTROS DE EMISION DE RbBr:Eu²⁺, "AG" --- Y TEMPLADO —

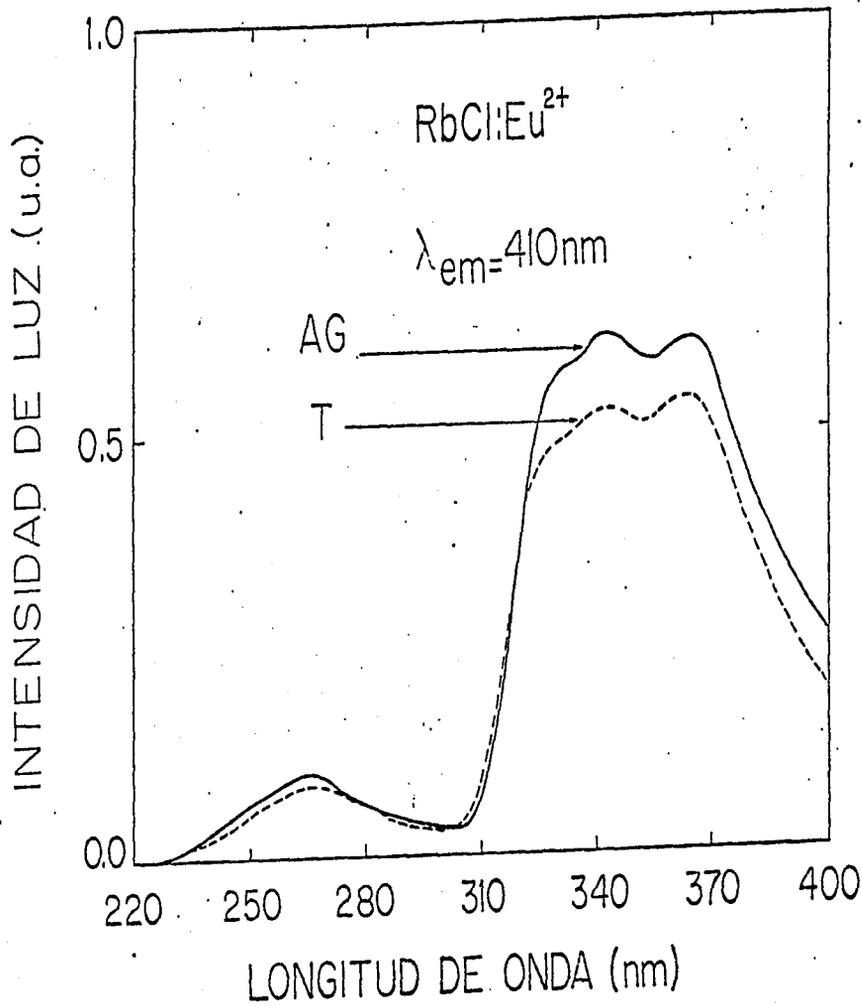


FIG. III.8 ESPECTROS DE EXCITACION DE RbCl:Eu^{2+} "AG" — Y TEMPLADO ---

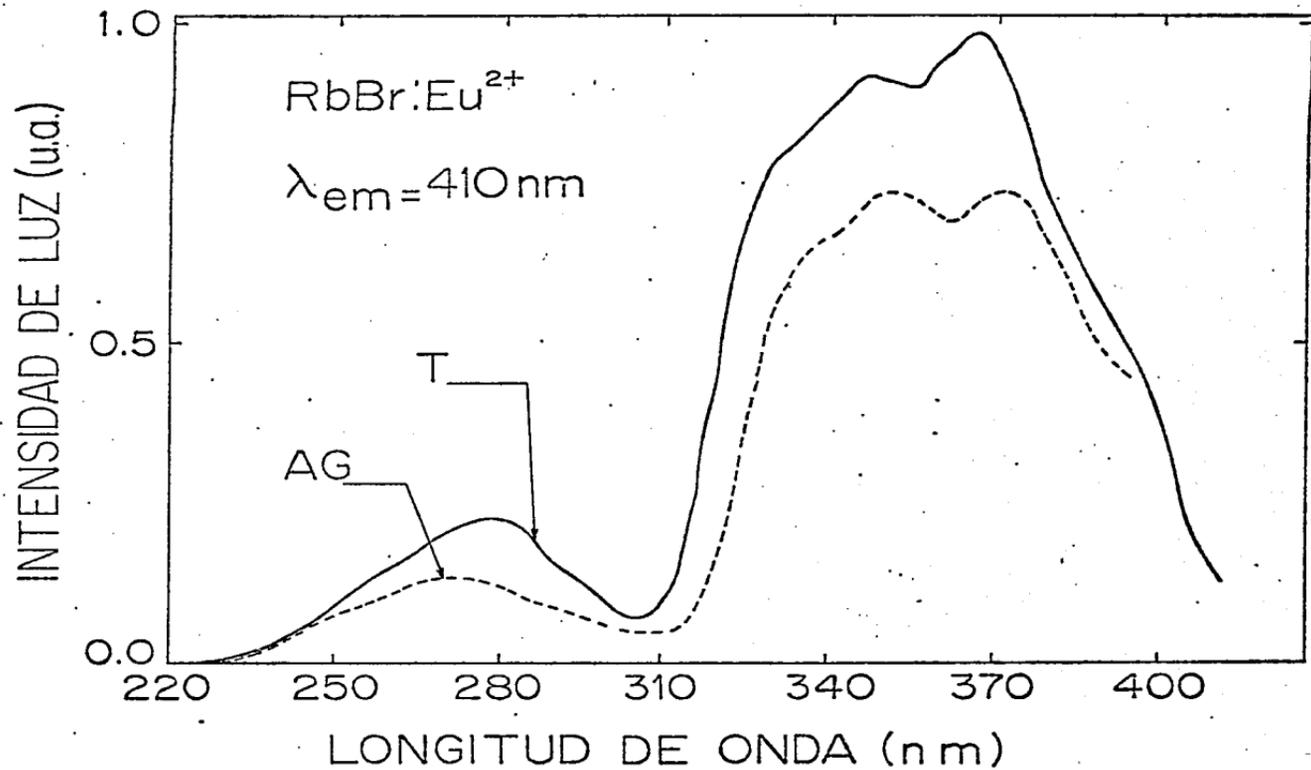


FIG. III.9. ESPECTROS DE EXCITACION DE RbBr:Eu²⁺ "AG" --- Y TEMPLADO —

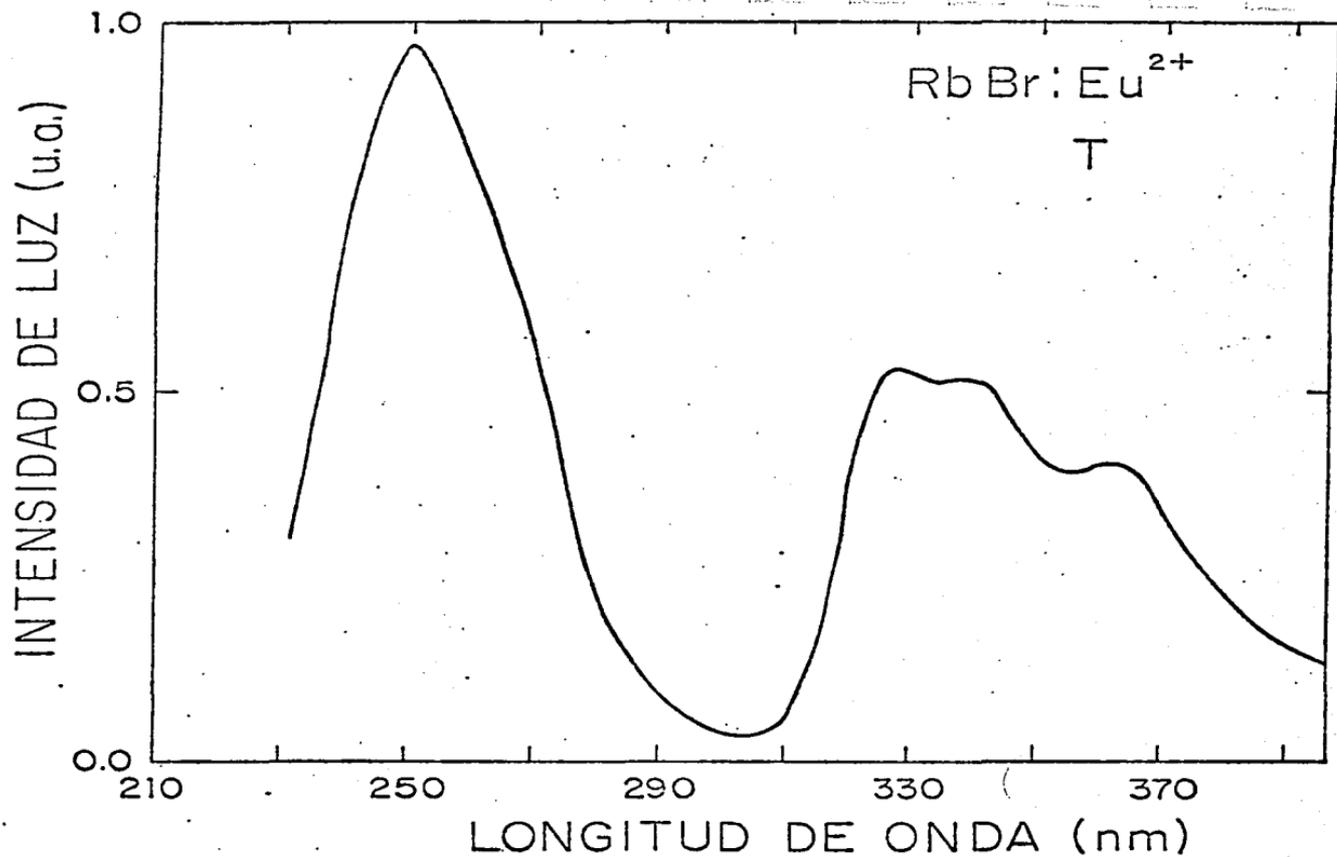


FIG. III.10 ESPECTRO DE EXCITACION CORREGIDO.

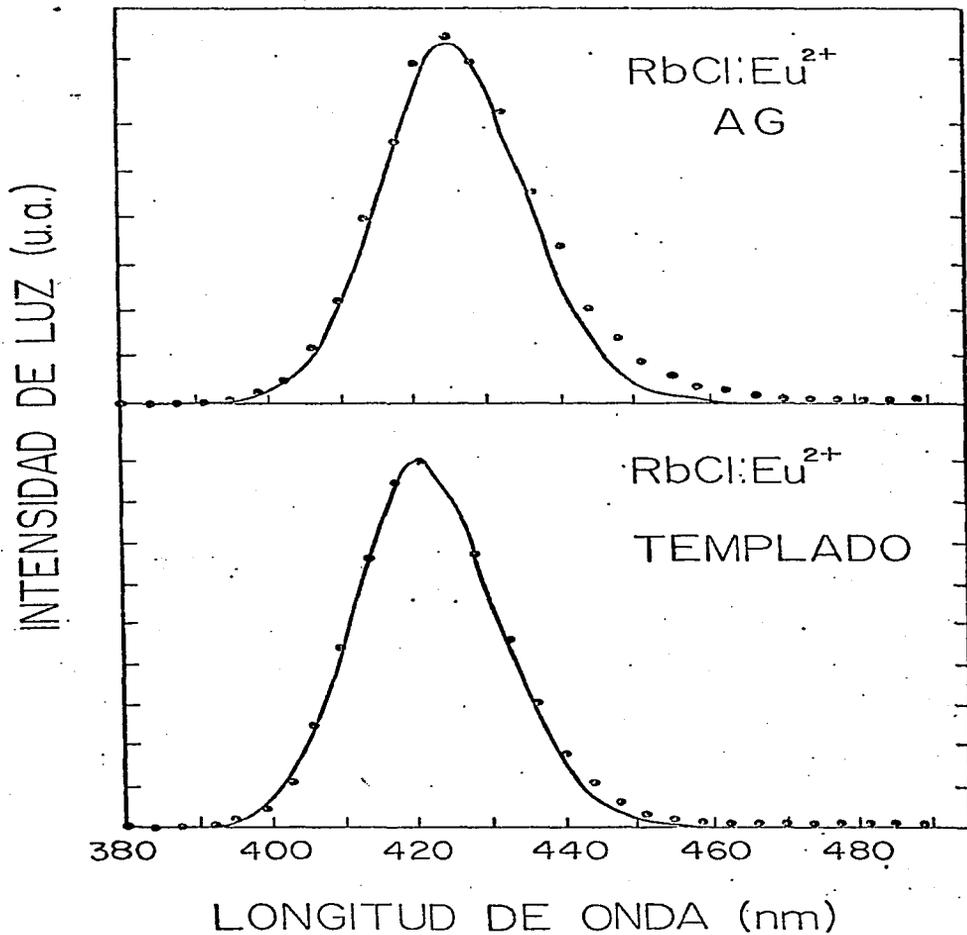


FIG. III.11 ALGUNOS AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISION.

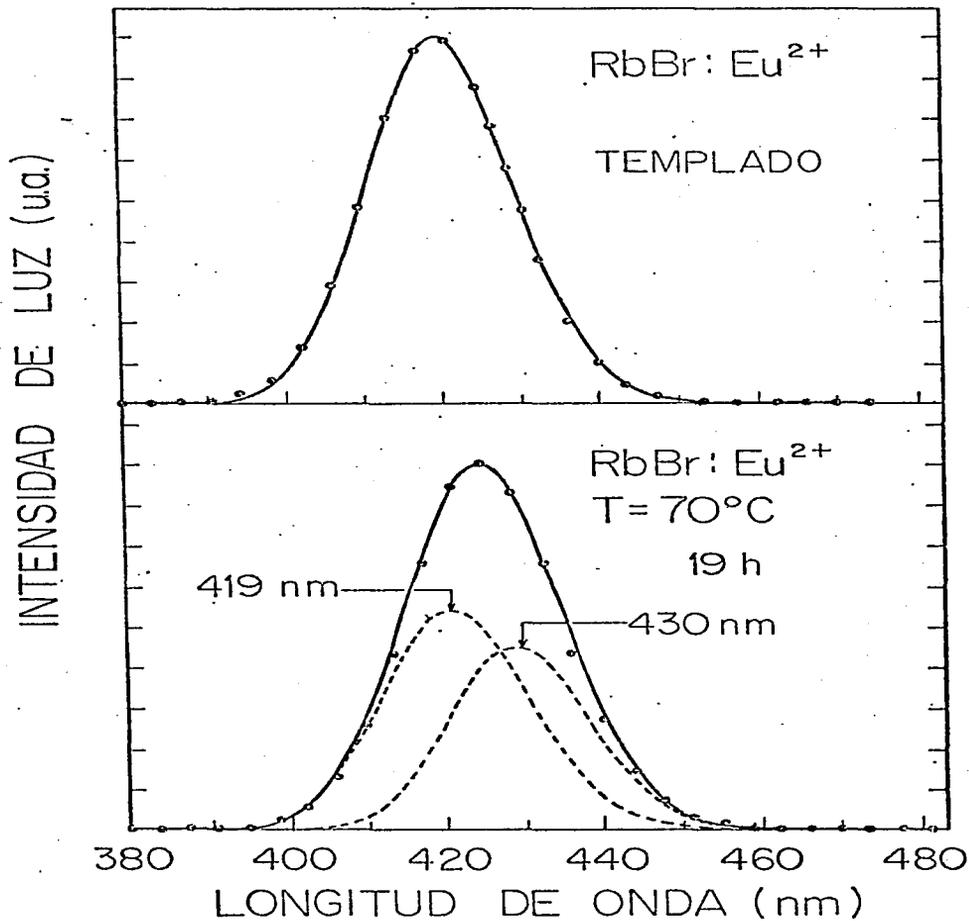


FIG. III.12 ALGUNOS AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISION.

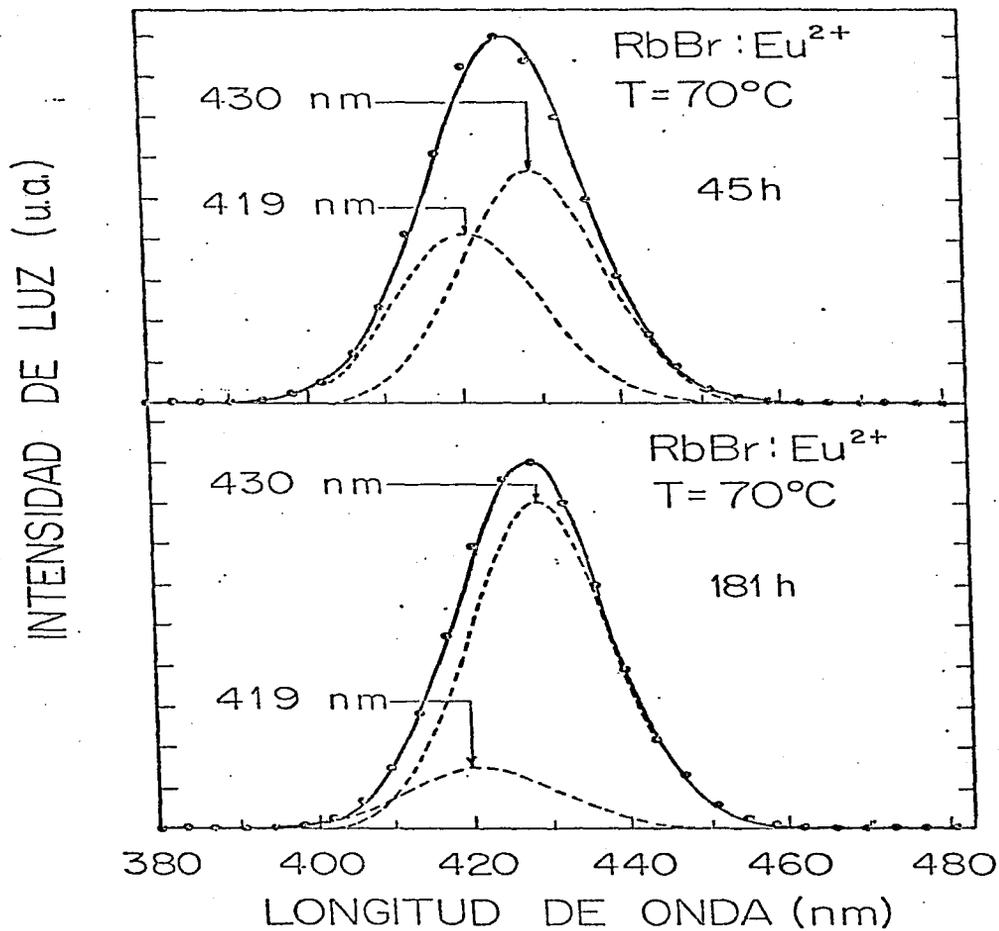


FIG. III.13 AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISION OBTENIDOS EN RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 70°C.

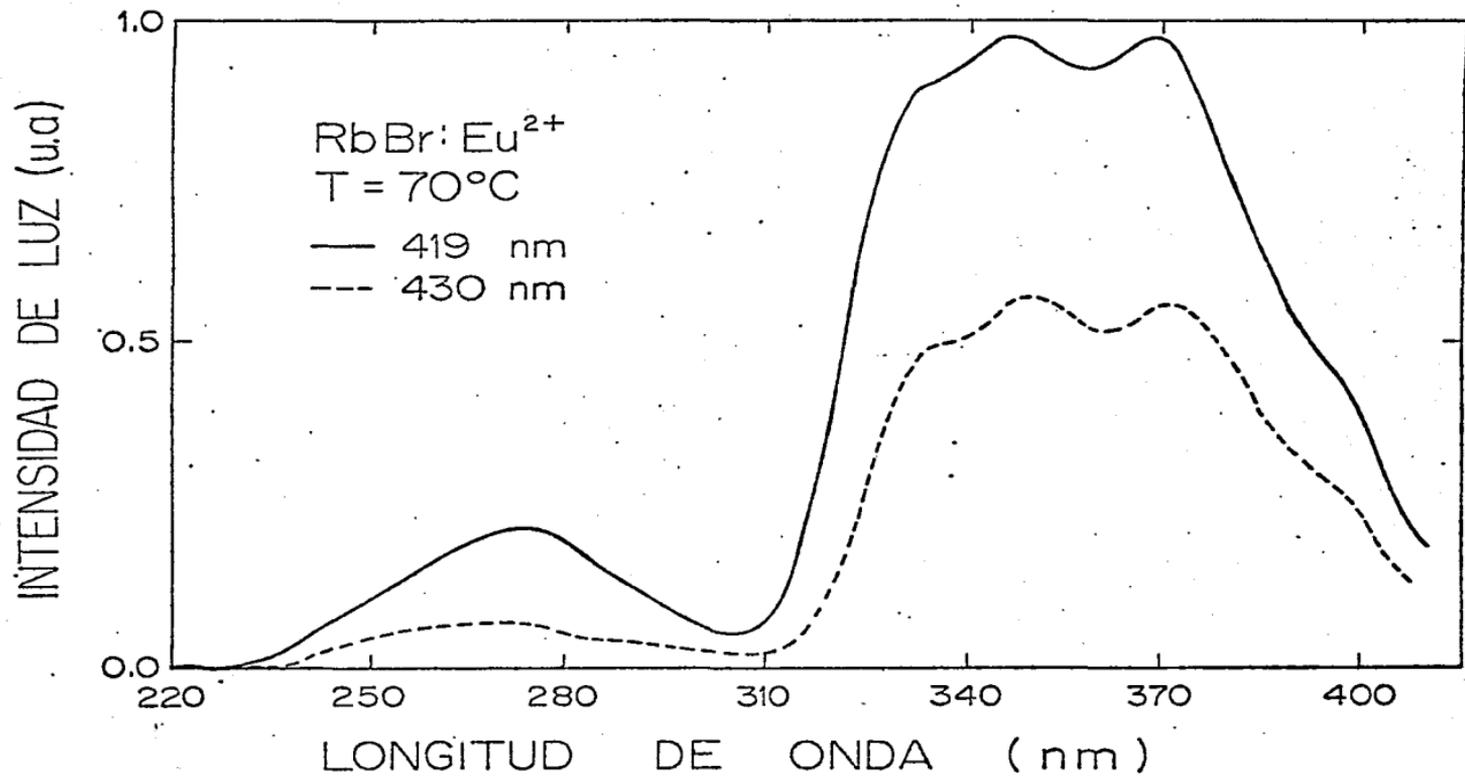


FIG. III.14 ESPECTROS DE EXCITACION DE LAS BANDAS FORMADAS DURANTE EL ENVEJECIMIENTO DE RbBr:Eu²⁺ A 70°C.

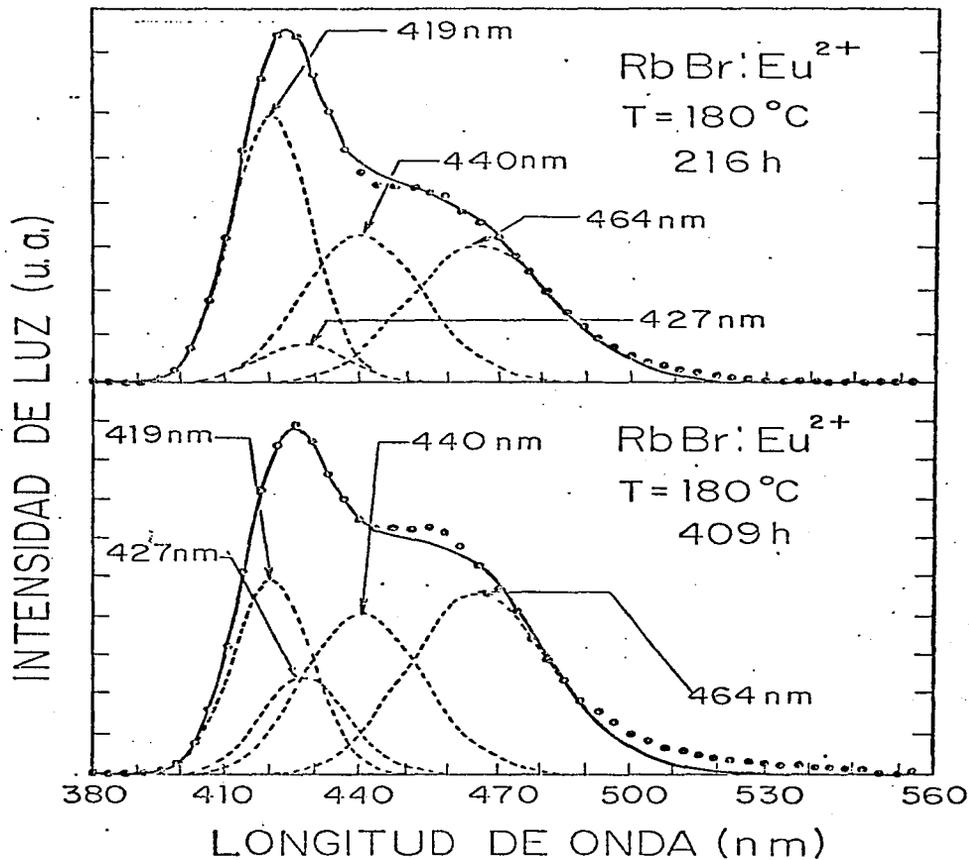


FIG. III.15 AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISION OBTENIDOS EN RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 70°C.

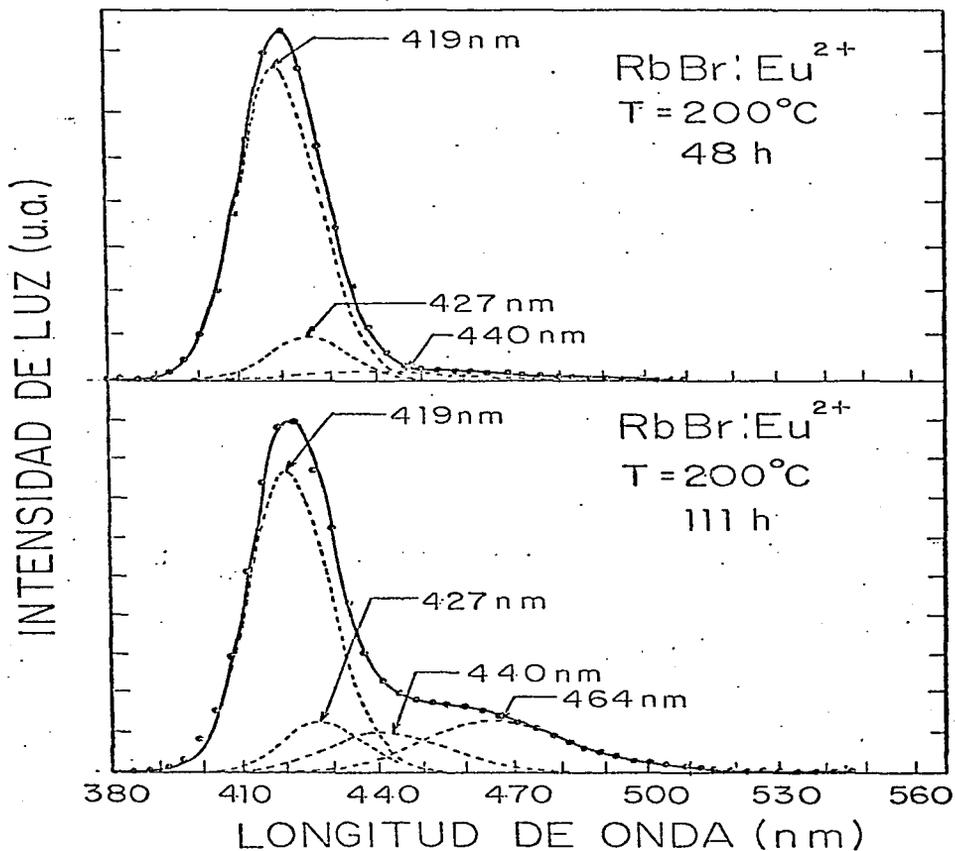


FIG. III.16 AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN OBTENIDOS EN RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 200°C.

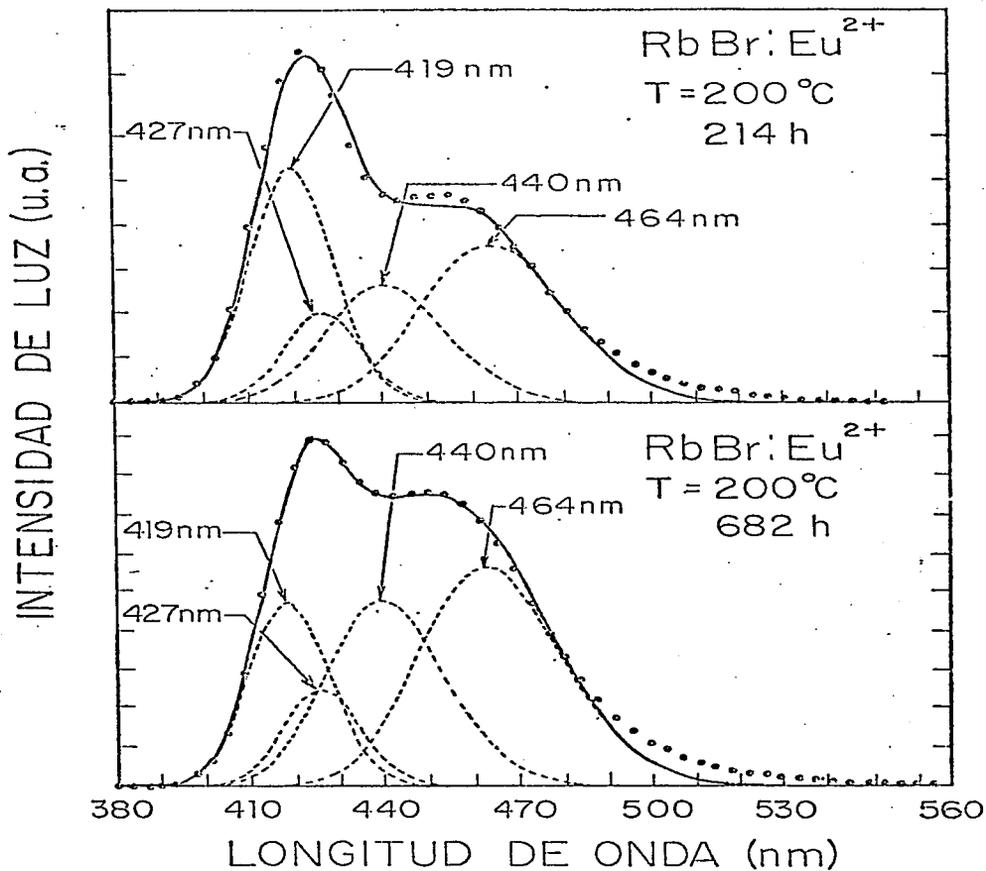


FIG. III. 17 AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN OBTENIDOS EN RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 200°C.

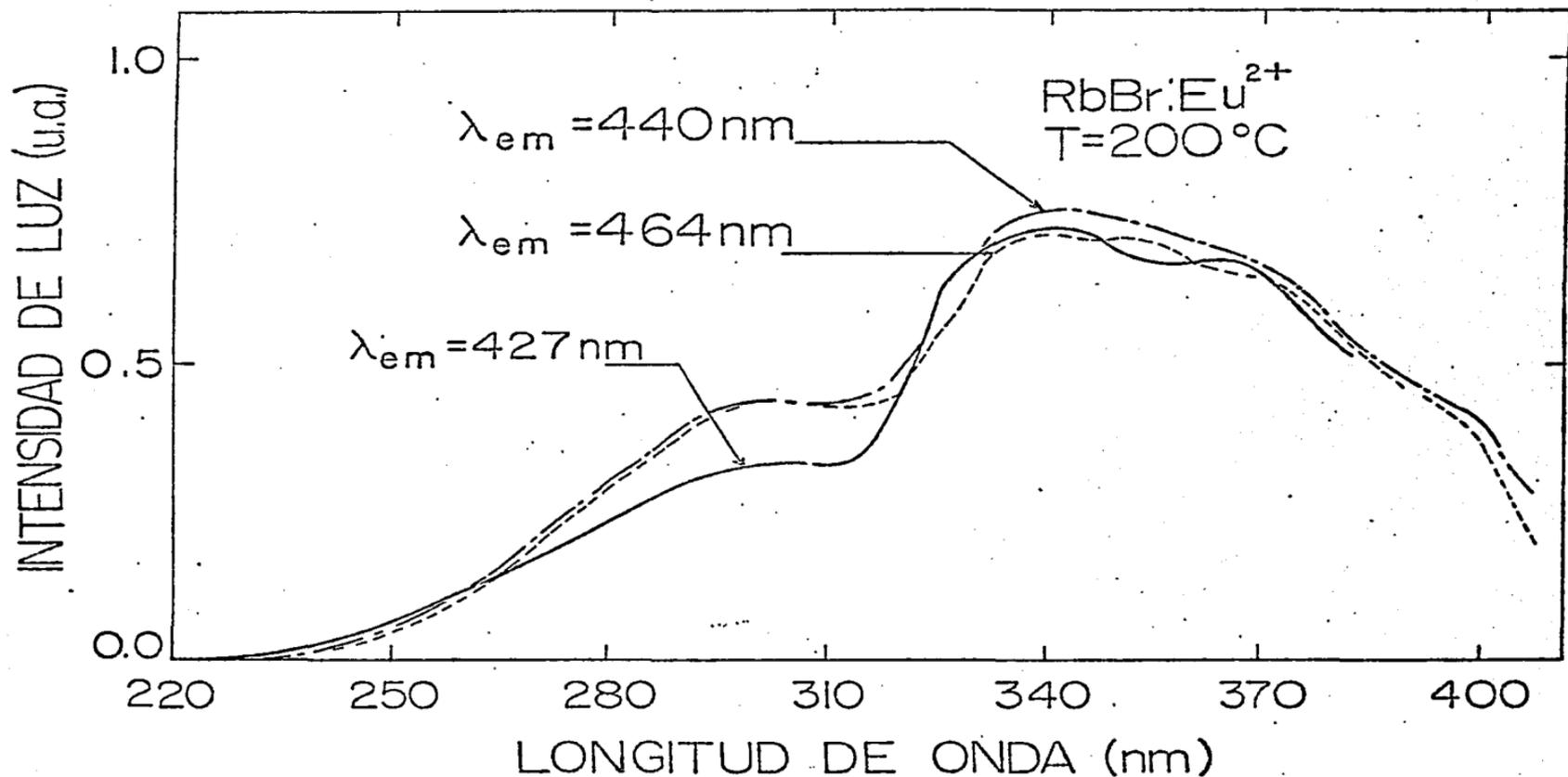


FIG. III.18 ESPECTROS DE EXCITACION DE LAS BANDAS FORMADAS DURANTE EL ENVEJECIMIENTO DE RbBr:Eu²⁺ A 200°C.

Es importante indicar que en el envejecimiento de 70°C se observó el crecimiento de una banda centrada en 430 nm y en el de 200°C una banda en 427 nm! Puesto que estas bandas aparecían en posiciones muy cercanas, podía sospecharse que se debieran a precipitados muy parecidos. Con el fin de aclarar este punto, se tomaron los espectros de excitación de estas bandas de emisión, mismos que se comparan en la figura (III.19). En ésta puede observarse que son bastante diferentes. Además el valor del desdoblamiento $10 Dq$ medido a partir de cada uno de los espectros es bastante diferente tal como se muestra en la tabla III. De modo que, como el campo cristalino que actúa en el sitio de la impureza es diferente en ambos casos, puede concluirse que el precipitado formado a 70°C asociado con la banda de emisión centrada en 430 nm, es diferente a los que se forman a 200°C.

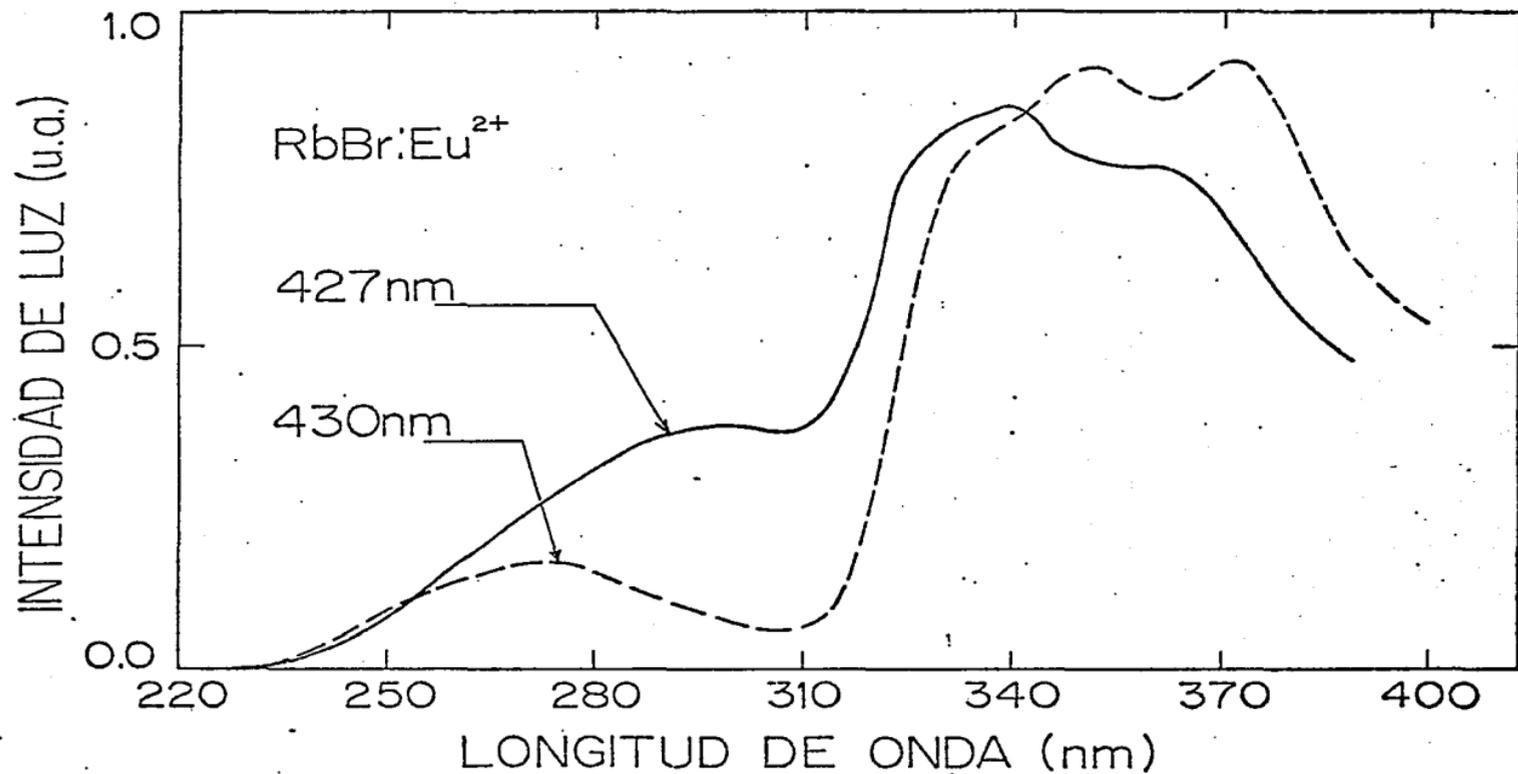


FIG. III.19 ESPECTROS DE EXCITACION DE LAS BANDAS DE 430 nm (RbBr:Eu²⁺ 70°C) Y 427 nm (RbBr:Eu²⁺ 200°C).

III.2.2. RbCl:Eu²⁺

Como en el caso anterior, en el envejecimiento realizado a 70°C, se observó el crecimiento de dos bandas centradas en 430 y 440 nm, además de la banda observada en el cristal templado. Esta banda pudo ajustarse por una curva Gaussiana, cuyos parámetros se introdujeron en el programa de computadora con el fin de ajustar los espectros de emisión obtenidos a distintos tiempos de envejecimiento. Algunos de estos ajustes se muestran en la figura (III.20). Durante el envejecimiento se observó que la banda de 440 nm no variaba su intensidad en forma apreciable y su presencia fué necesaria puesto que el espectro del cristal templado no se ajustaba totalmente a la forma de una Gaussiana simétrica.

Los espectros de excitación correspondientes se --- muestran en la figura (III.21) en donde se notan diferencias entre los espectros de excitación de la banda de emisión observada en el cristal templado y la banda obtenida durante el envejecimiento a 70°C. Esta diferencia no es tan notable como en el caso de RbBr debido tal vez a la baja concentración de la impureza en RbCl. No obstante, puede suponerse que esta banda de 430 nm se debe a algún tipo de precipitado. En la tabla III se muestra el valor del parámetro de campo cristalino calculado a partir del espectro de excitación correspondiente a cada una de las bandas de emisión.

INTENSIDAD DE LUZ (u.a.)

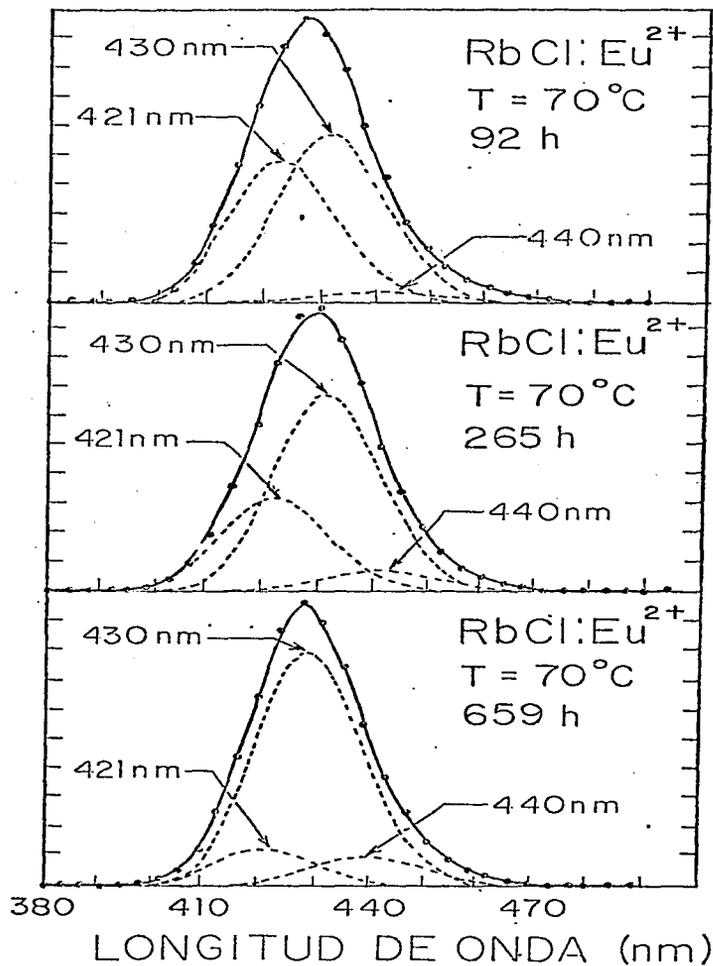


FIG. III.20 AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISION OBTENIDOS EN $\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$ ENVEJECIDO A 70°C .

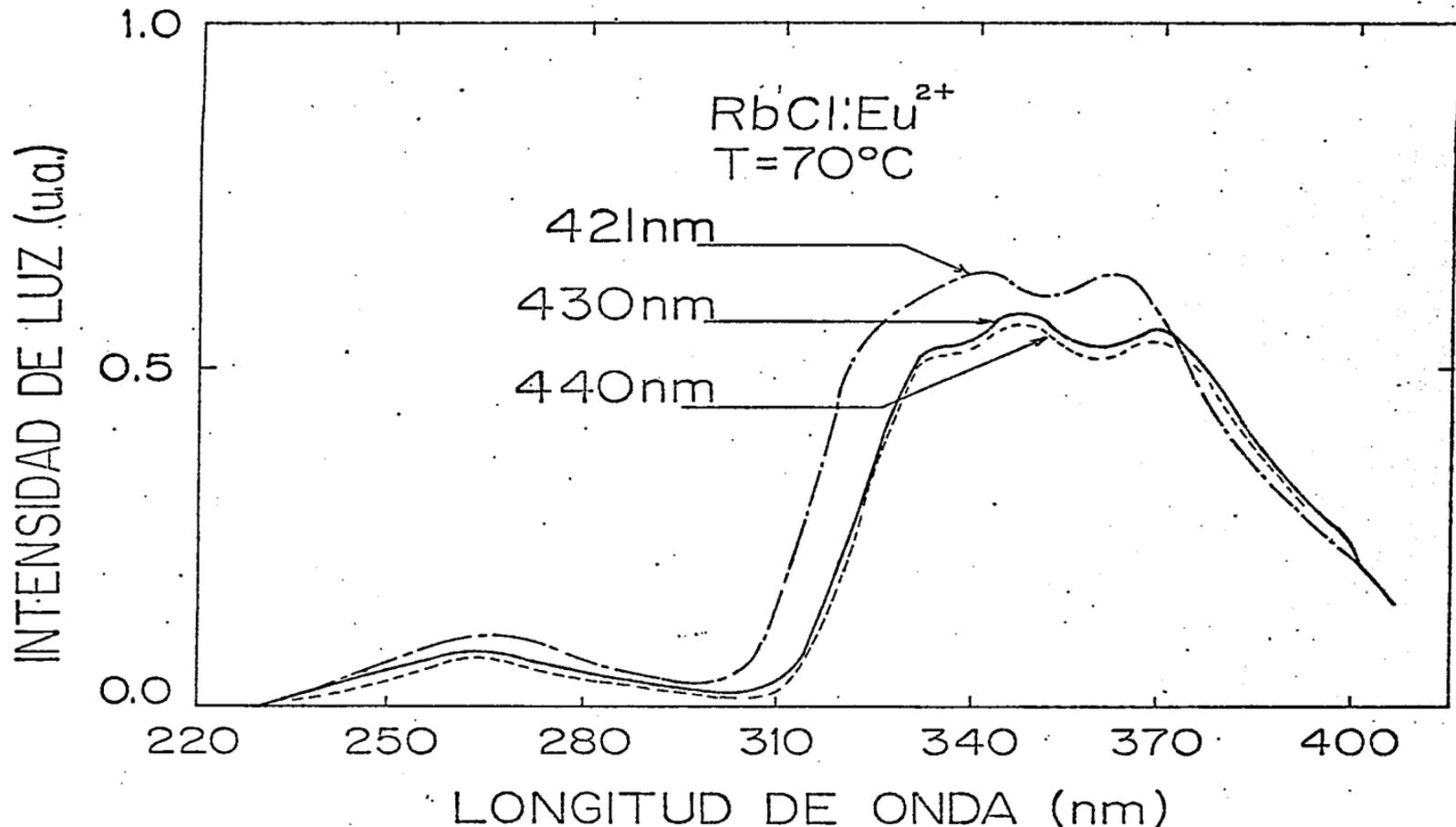


FIG. III.21 ESPECTROS DE EXCITACION DE LAS BANDAS FORMADAS DURANTE EL ENVEJECIMIENTO DE RbCl:Eu²⁺ A 70°C.

En el envejecimiento efectuado a 200°C , se observó en el espectro de emisión la formación a distintos tiempos, de dos nuevas bandas en forma de Gaussianas, centradas en 430 y 461 nm. Nuevamente, los parámetros de dichas bandas se introdujeron en el programa de computadora para así lograr la descomposición del espectro experimental. Algunos de los ajustes efectuados como función del tiempo de envejecimiento se muestran en las figuras (III.22 - III.24).

Los espectros de excitación de estas bandas se muestran en la figura (III.25), en donde puede notarse que los correspondientes a las bandas de 430 y 461 nm son muy semejantes entre sí al igual que los valores del parámetro $10 Dq$ que se muestran en la tabla III. Puede observarse también en la misma figura que el espectro de excitación de la banda de 421 nm es muy diferente al de las bandas de 430 y 461 nm, indicando con esto que dado que el campo cristalino en el lugar de la impureza es diferente, la impureza se encuentra formando algún tipo de precipitado.

En la tabla II se resumen los resultados obtenidos durante los envejecimientos tanto para baja como para alta temperatura en los cristales de RbBr y RbCl.

TABLA II.- BANDAS FORMADAS DURANTE LOS ENVEJECIMIENTOS
A 70°C Y 200°C EN RbBr y RbCl.

Cristal	Posición del pico nm	Semian- chura nm
TEMPERATURA DE ENVEJECIMIENTO		70°C
RbCl	421	11
	430	11
	440	12
RbBr	419	10
	430	10
TEMPERATURA DE ENVEJECIMIENTO		200°C
RbCl	421	11
	430	12
	461	29
RbBr	419	10
	427	10
	440	15
	464	18

TABLA III.- VALORES DEL DESDOBLAMIENTO DEL CAMPO CRISTALINO PARA LOS SISTEMAS

CRISTAL	BANDA DE EMISION (nm)	RbBr:Eu ²⁺	Y	RbCl:Eu ²⁺	DESDOBLAMIENTO 10Dq (cm ⁻¹)
		CENTRO DE GRAVEDAD. BANDA ALTA ENERGIA (cm ⁻¹)		CENTRO DE GRAVEDAD. BANDA BAJA ENERGIA (cm ⁻¹)	
RbBr "AG"	430	38952		28495	10457.
RbBr "T"	419	48509		28995.	9513.
RbBr (70°C)	430	39345		27997	11348
RbBr (200°C)	427	36145		28738	7407
RbBr (200°C)	440	35870		28185.	7685
RbBr (200°C)	464	36051		29129	6922
RbCl "AG"	424	39086		28341	10745
RbCl "T"	421	39220		28480	10740
RbCl (70°C)	430	39413		28047	11366
RbCl (200°C)	430	36218		28160	8058
RbCl (200°C)	360	36282		28121	8161

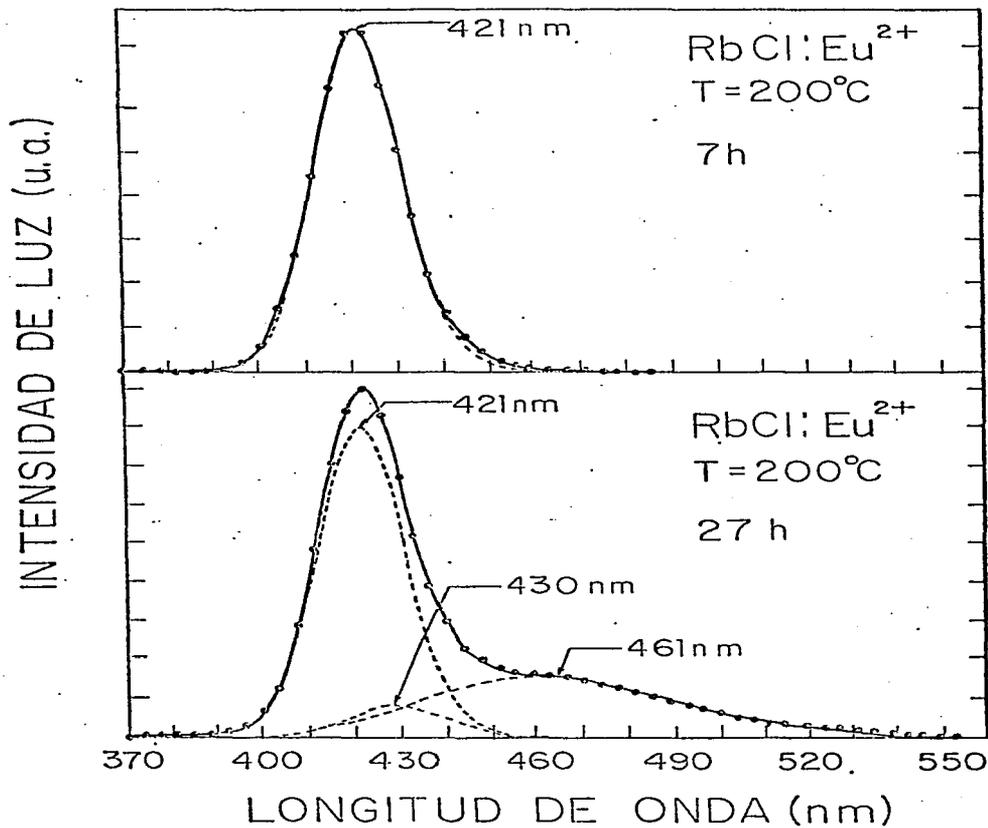


FIG. 111.22 AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISION OBTENIDOS EN RbCl:Eu^{2+} ENVEJECIDO A 200°C .

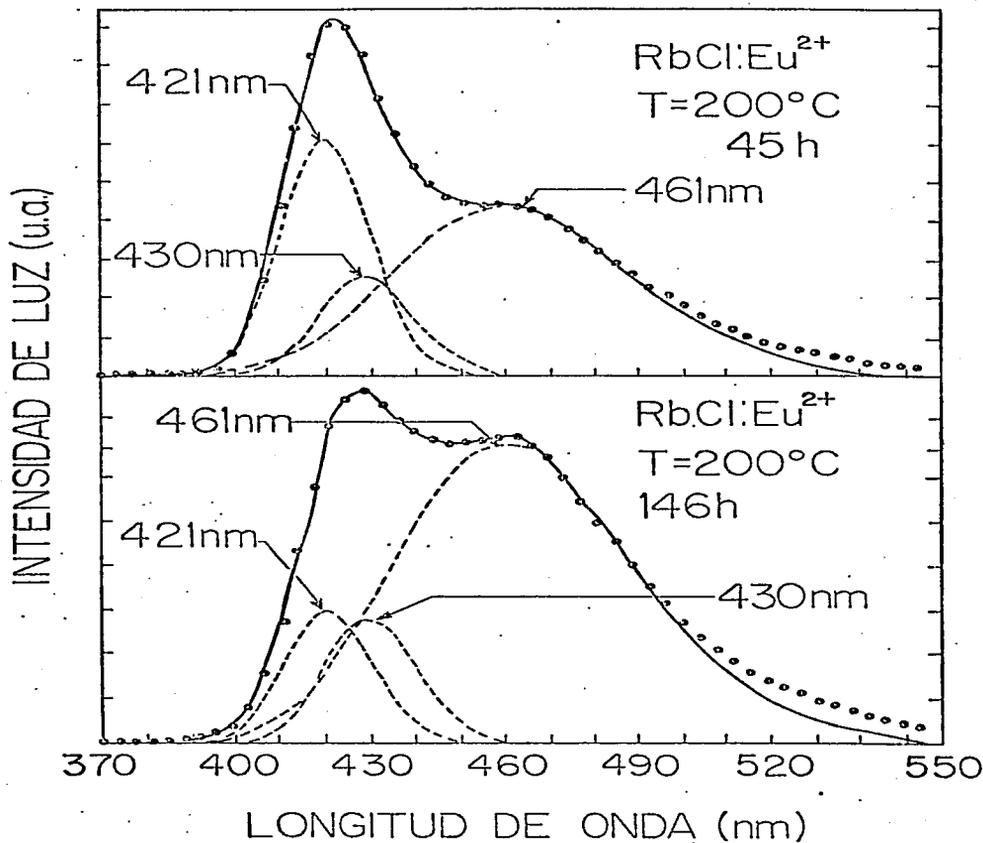


FIG. III.23 AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISION OBTENIDOS EN RbCl:Eu^{2+} ENVEJECIDO A 200°C .

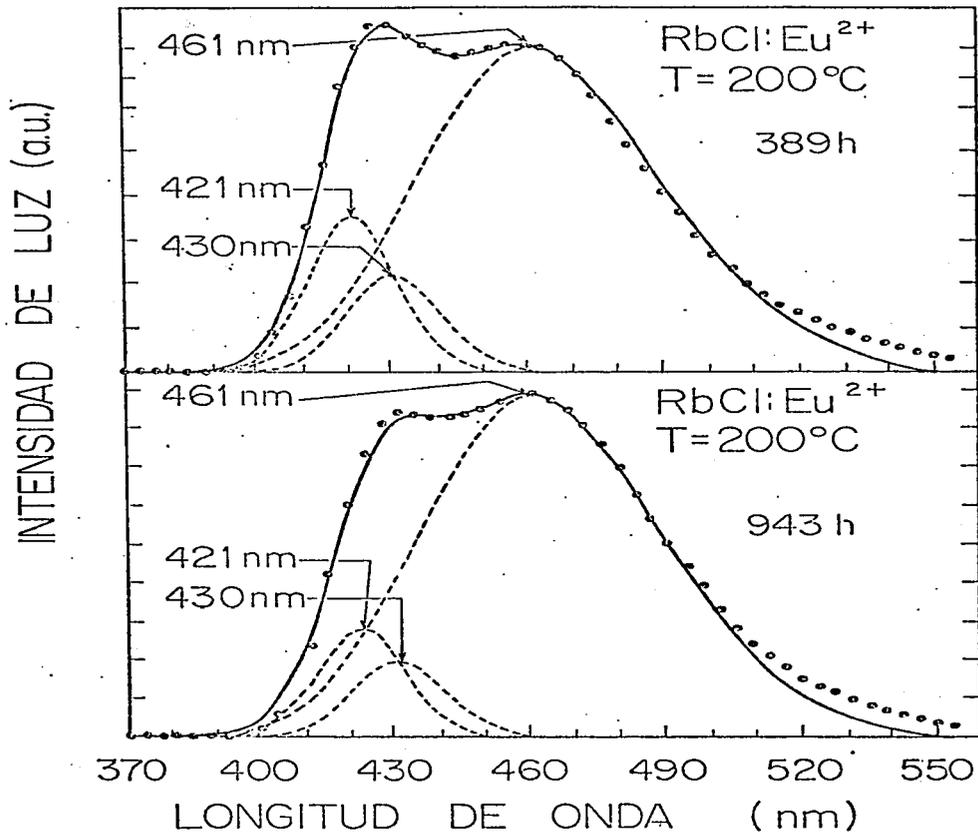


FIG. III.24 AJUSTES DE LOS ESPECTROS DE EMISION OBTENIDOS EN $\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$ ENVEJECIDO A 200°C .

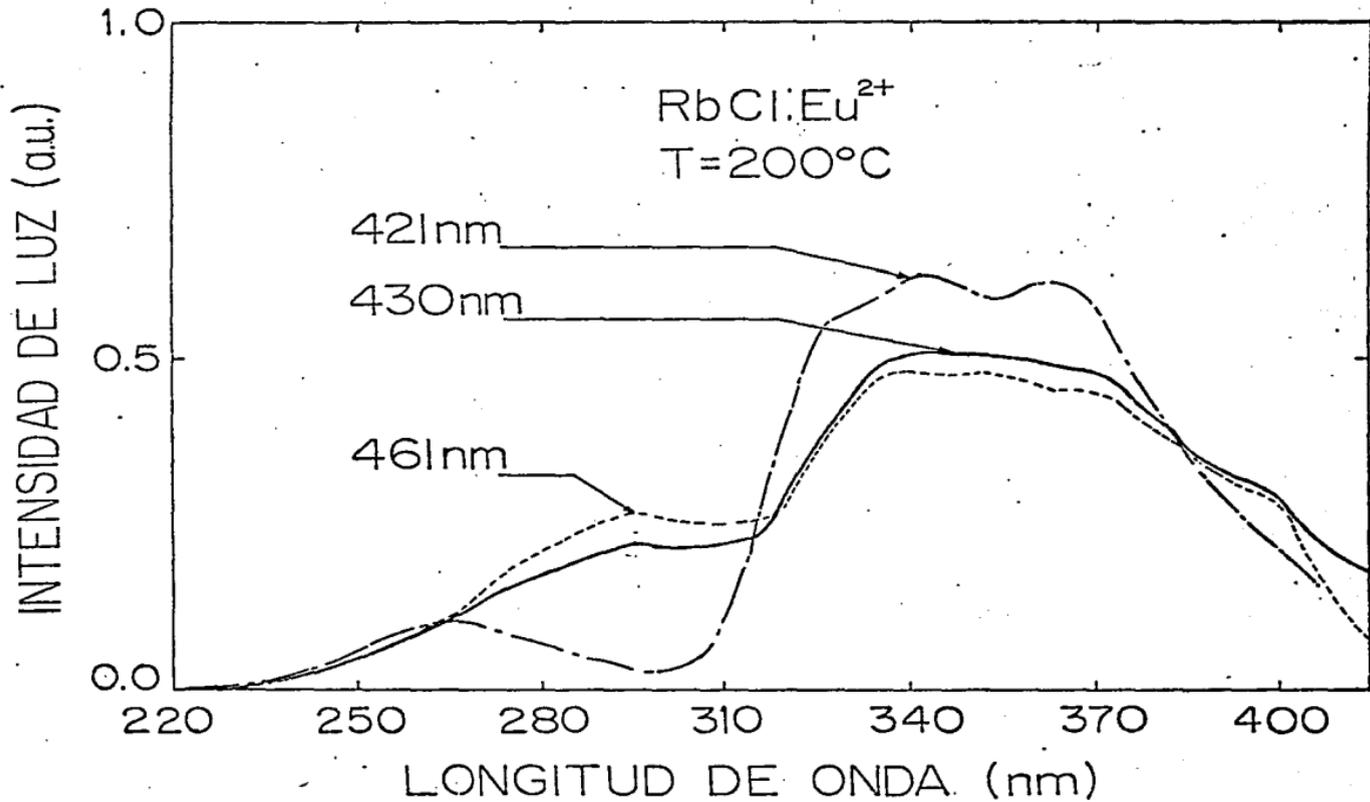


FIG. III.25 ESPECTROS DE EXCITACION DE LAS BANDAS FORMADAS DURANTE EL ENVEJECIMIENTO DE RbCl:Eu²⁺ A 200°C.

Una vez generados los distintos precipitados, su naturaleza puede ser entendida en forma mas clara estudiando su comportamiento durante el envejecimiento, su estabilidad térmica y su comportamiento ante irradiación X. A continuación se describen dichos experimentos.

III.3 EXPERIMENTOS DE DISOLUCION.-

Para los experimentos de disolución, se mantuvieron los cristales envejecidos previamente, durante 30 minutos a distintas temperaturas desde 40 hasta 550°C y se fueron tomando los espectros de emisión y excitación, los cuales fueron ajustados por el método de las Gaussianas descrito previamente. Los resultados se muestran en las figuras (III.26-III.29) y se discuten en el siguiente capítulo.

III.4 EXPERIMENTOS DE IRRADIACION.-

Con el fin de obtener información adicional acerca de la naturaleza de las diversas fases precipitadas formadas durante el proceso de envejecimiento, los cristales envejecidos se irradiaron a temperatura ambiente con un aparato de Rayos X con una dosis fija de 30 kV-20mA y un filtro de aluminio de 1 mm de espesor. Los resultados se muestran en las figuras (III.30) y (III.31). Los espectros de emisión obtenidos también fueron ajustados con el método de las Gaussianas.

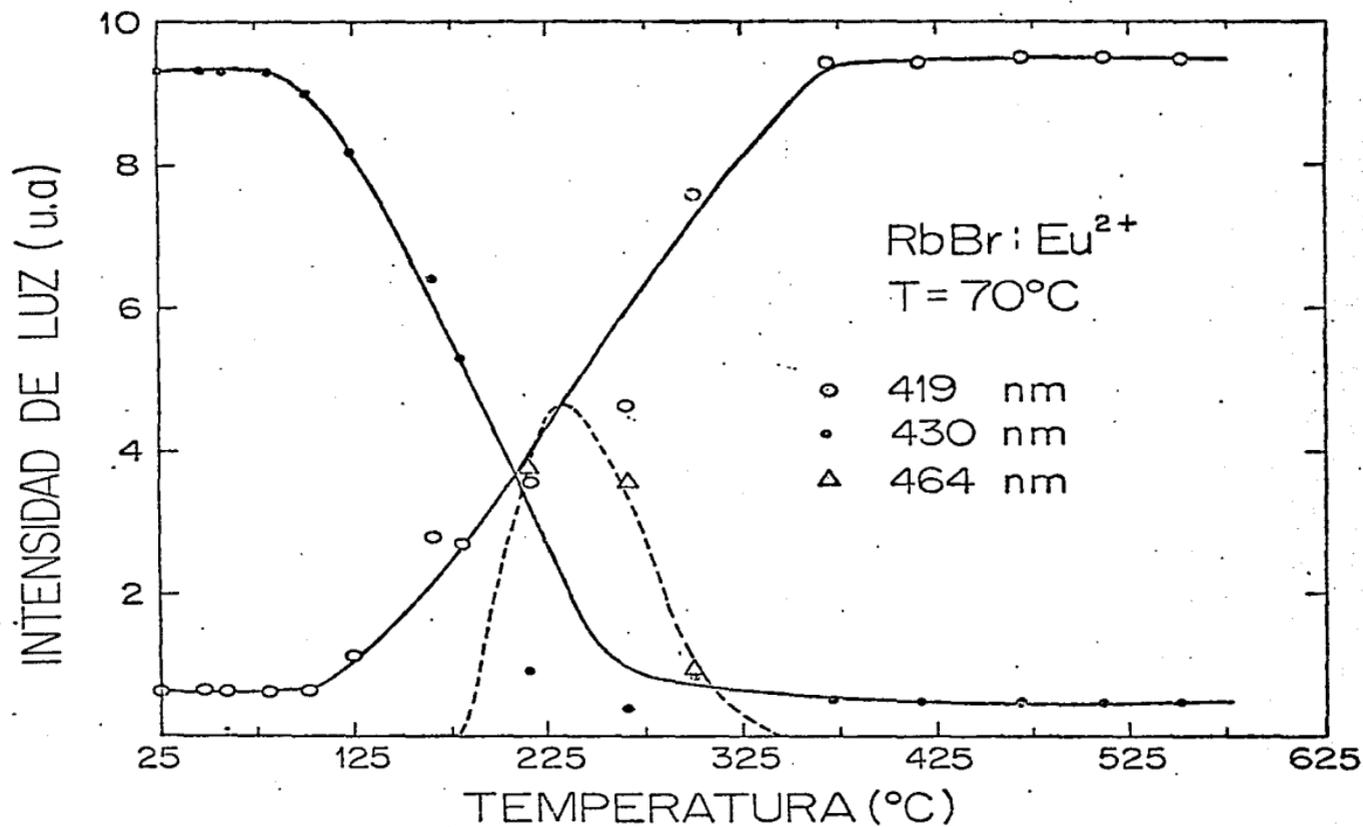


FIG. III.26 RESULTADOS DE LA DISOLUCION EN RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 70°C.

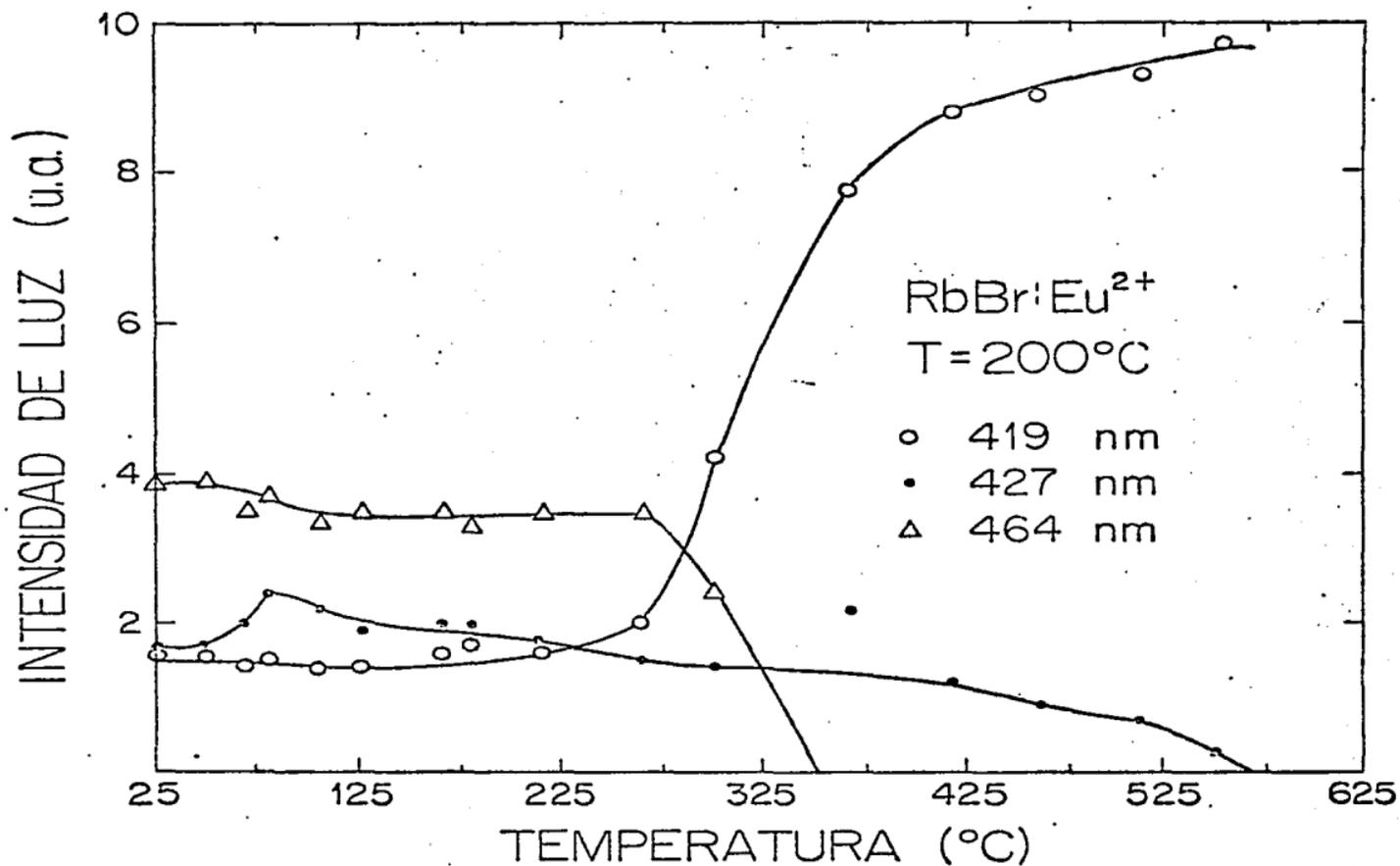


FIG. III.27 RESULTADOS DE LA DISOLUCION EN RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 200°C.

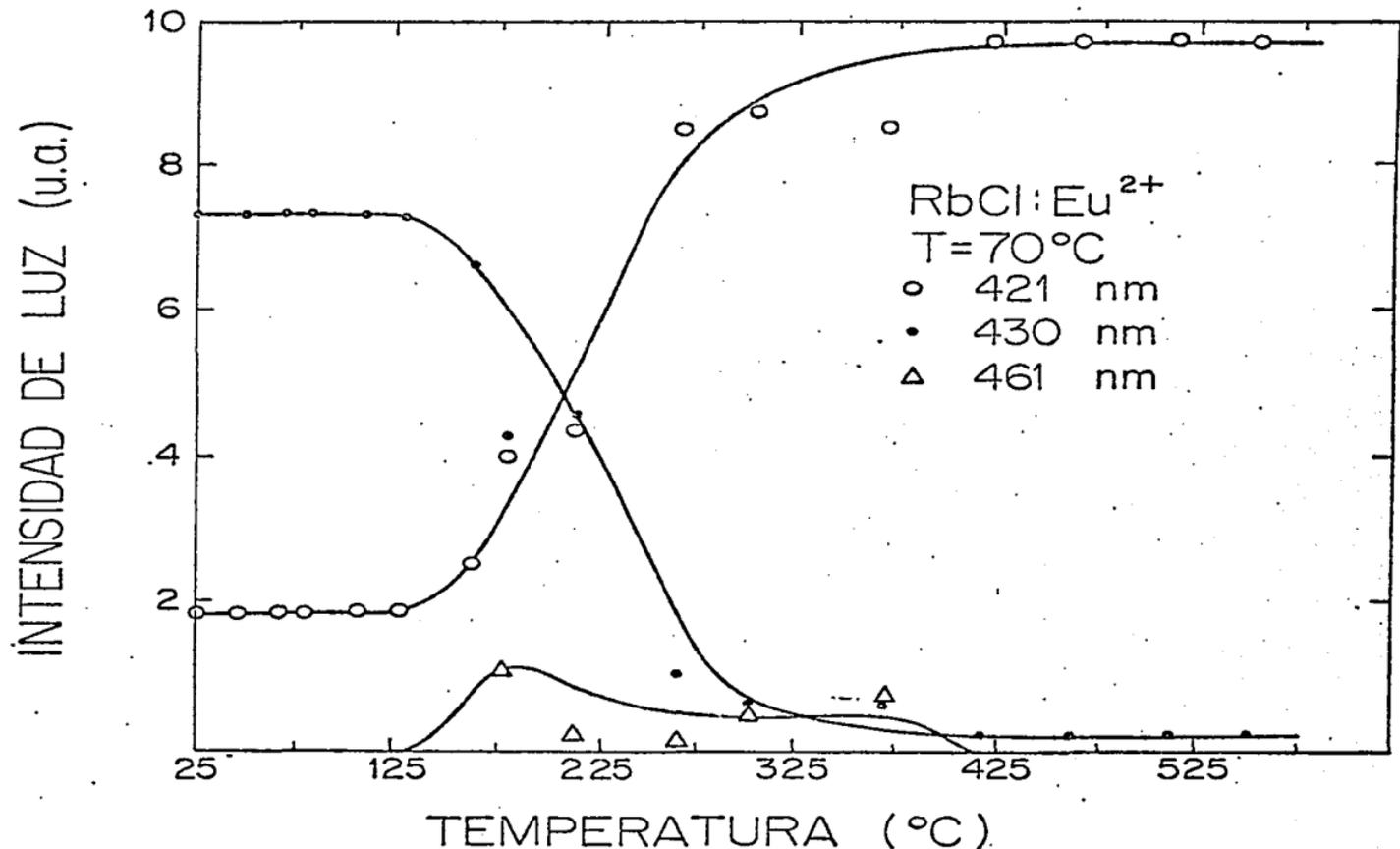


FIG. III.28 RESULTADOS DE LA DISOLUCION EN RbCl:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 70°C.

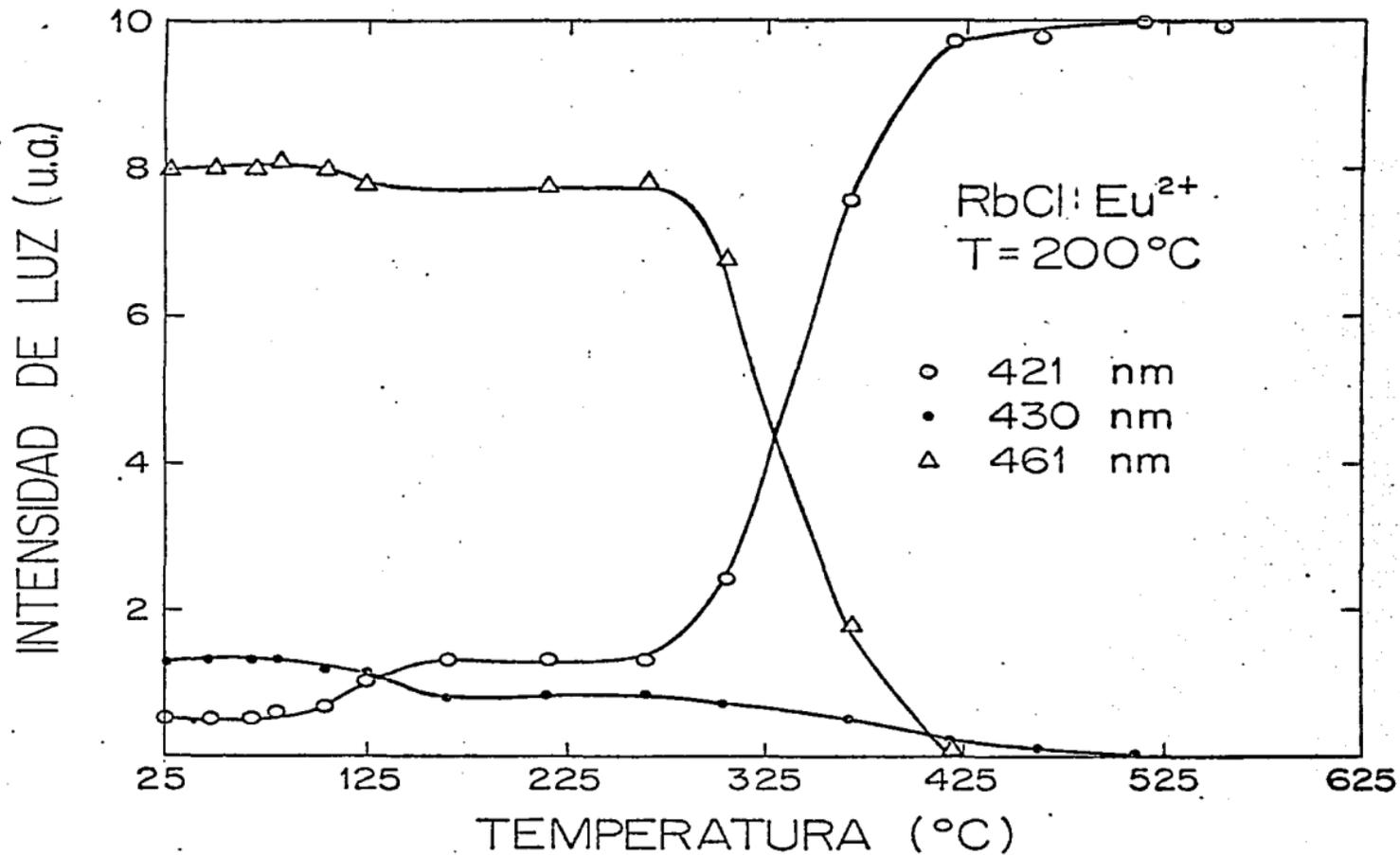


FIG. III.29 RESULTADOS DE LA DISOLUCION EN RbCl:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 200°C.

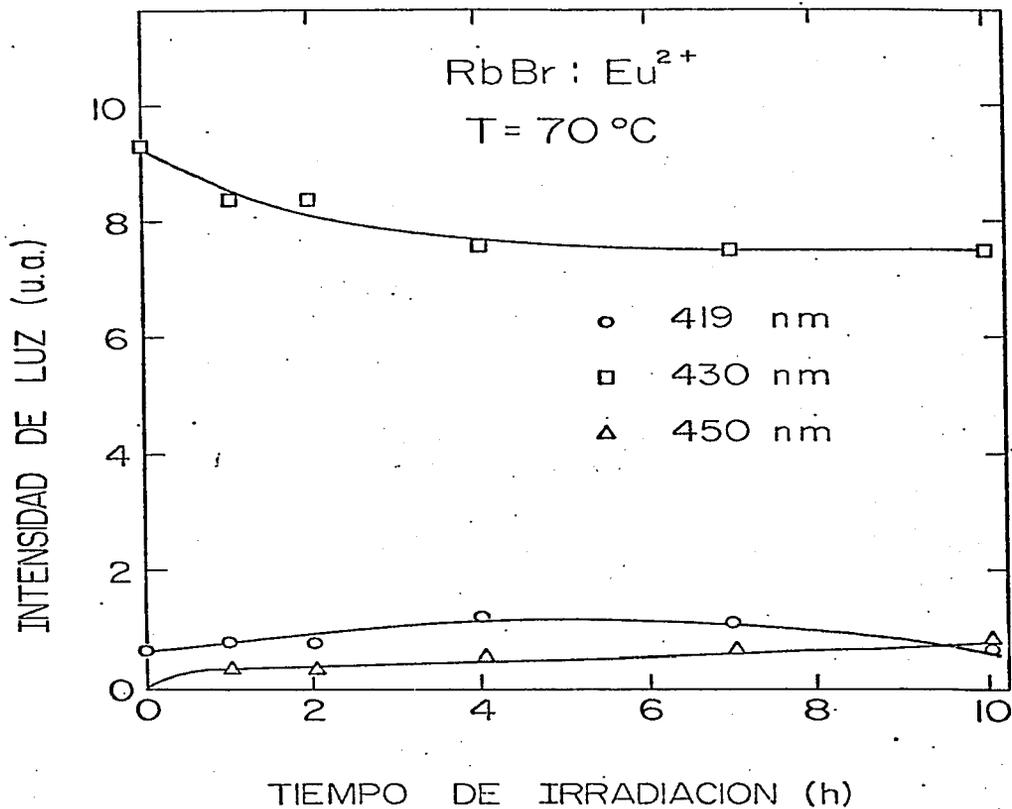


FIG. III.30 RESULTADOS DE LA IRRADIACION EN RbBr:Eu²⁺ ENVEJECIDO A 70°C.

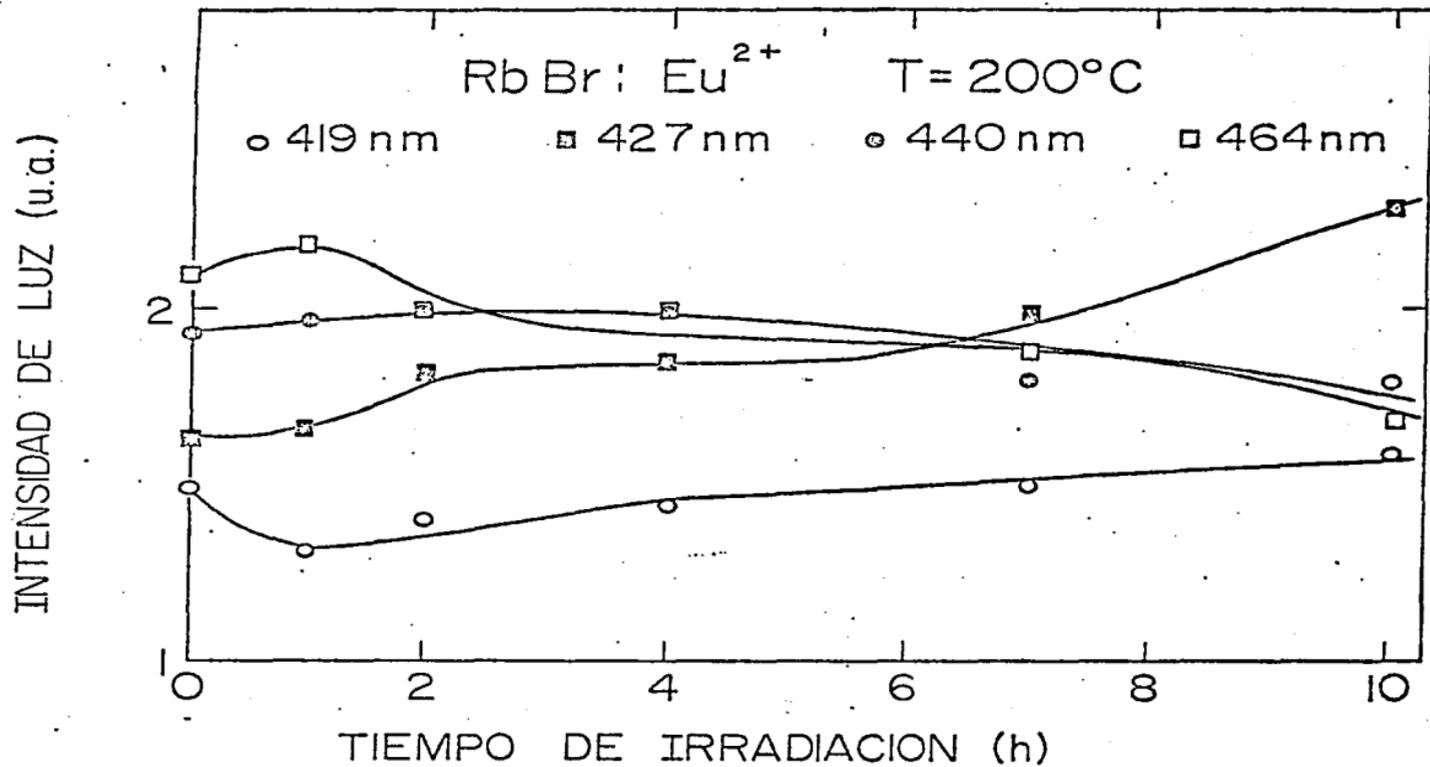


FIG. III.31 RESULTADOS DE LA IRRADIACION EN $\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$ ENVEJECIDO A 200°C .

CAPITULO IV

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos a lo largo del trabajo y se presentan las conclusiones mas importantes que pueden inferirse de estos.

IV.1 RbBr:Eu²⁺

En el capítulo anterior se mostró que como resultado del envejecimiento a baja temperatura (70°C) se genera una fase responsable de una banda de emisión centrada en 430 nm. En la figura (IV.1) se muestra la evolución de las bandas centradas en 419 y 430 nm obtenidas durante el envejecimiento. En esta figura se grafica el área del pico dividida entre el área total del espectro en función del tiempo de envejecimiento. Puede observarse que la intensidad de la banda de 430 nm crece a medida que la intensidad de la banda de 419 nm va disminuyendo. La intensidad de la banda formada alcanza su nivel de saturación alrededor de las 250 horas de envejecimiento. La banda de 419 nm es la única observada en el espectro de emisión del cristal inmediatamente después de ser templado desde 500°C. En esta situación la impureza se encuentra disuelta en la red formando dipolos y posiblemente primeros agregados (dímeros, trímeros, etc...). Por otra parte, los espectros de excitación de estas emisiones son muy diferentes. En particular el desdoblamiento 10 D_q producido por el campo

cristalino, medido en el espectro de excitación de la banda de 430 nm, es mucho mayor que el correspondiente al espectro de excitación de la banda de 419 nm como se muestra en la tabla III. Como el campo cristalino es mayor, entonces el ión impureza se encuentra a una distancia menor de sus vecinos que cuando ésta se encuentra disuelta en la red.

Al estudiar la estabilidad térmica de estas bandas, se observa que las bandas de 419 y 430 nm permanecen aproximadamente estables en el intervalo de 25°C a 90°C (ver figura III.26). Cerca de los 100°C, la banda de 430 nm empieza a destruirse rápidamente favoreciendo el crecimiento de la banda asociada a -os dipolos. Alrededor de los 200°C, se precipita la fase observada en el envejecimiento efectuado a alta temperatura, cuya banda de emisión está centrada en 464 nm. A medida que la temperatura aumenta (~270°C) esta banda empieza a disminuir y se destruye alrededor de los 340°C, lo cual es consistente con el comportamiento observado durante la disolución de los precipitados formados a 200°C mostrado en la figura (III.27).

En el capítulo I se mencionó que la fase de Suzuki, observada en los halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes, se forma a baja temperatura (<100°) y tiene una estructura tal que la impureza está a una distancia menor de sus vecinos que si estuviera disuelta. M.Aguilar et al⁽³⁵⁾

en el sistema KBr:Eu^{2+} reportan que a baja temperatura se forma la fase de Suzuki cuya banda de emisión está centrada en 433 nm. La asignación se hace en base a la medida del valor 10 Dq y al estudio de su estabilidad térmica, en donde observan que dicha fase se destruye alrededor de los 100°C. Estos dos aspectos también se observaron en el presente estudio para el sistema RbBr:Eu^{2+} . Por otra parte cabe hacer notar que, la fase de Suzuki no se forma siempre. Sors et al⁽⁴²⁾, hicieron un análisis teórico de los datos experimentales de varios sistemas en donde se presentaba dicha fase. Sus estudios indican que la condición para que se forme la fase de Suzuki está basada en la razón entre los radios de la impureza divalente y del catión de la red, es decir debe cumplirse que $r^{2+}/r^+ < 1.2$. De manera que el radio de la impureza que entra sustitucionalmente en la red debe ser menor que el del catión al que sustituye. En nuestro caso $r(\text{Eu}^{2+})/r(\text{Rb}^+) = 1.09/1.47 = 0.74^{(43)}$; de manera que es de esperarse la formación de la fase de Suzuki en este sistema.

De acuerdo con todo lo anterior puede decirse que la banda de emisión de 430 nm se debe a la presencia de la fase de Suzuki en el sistema RbBr:Eu^{2+}

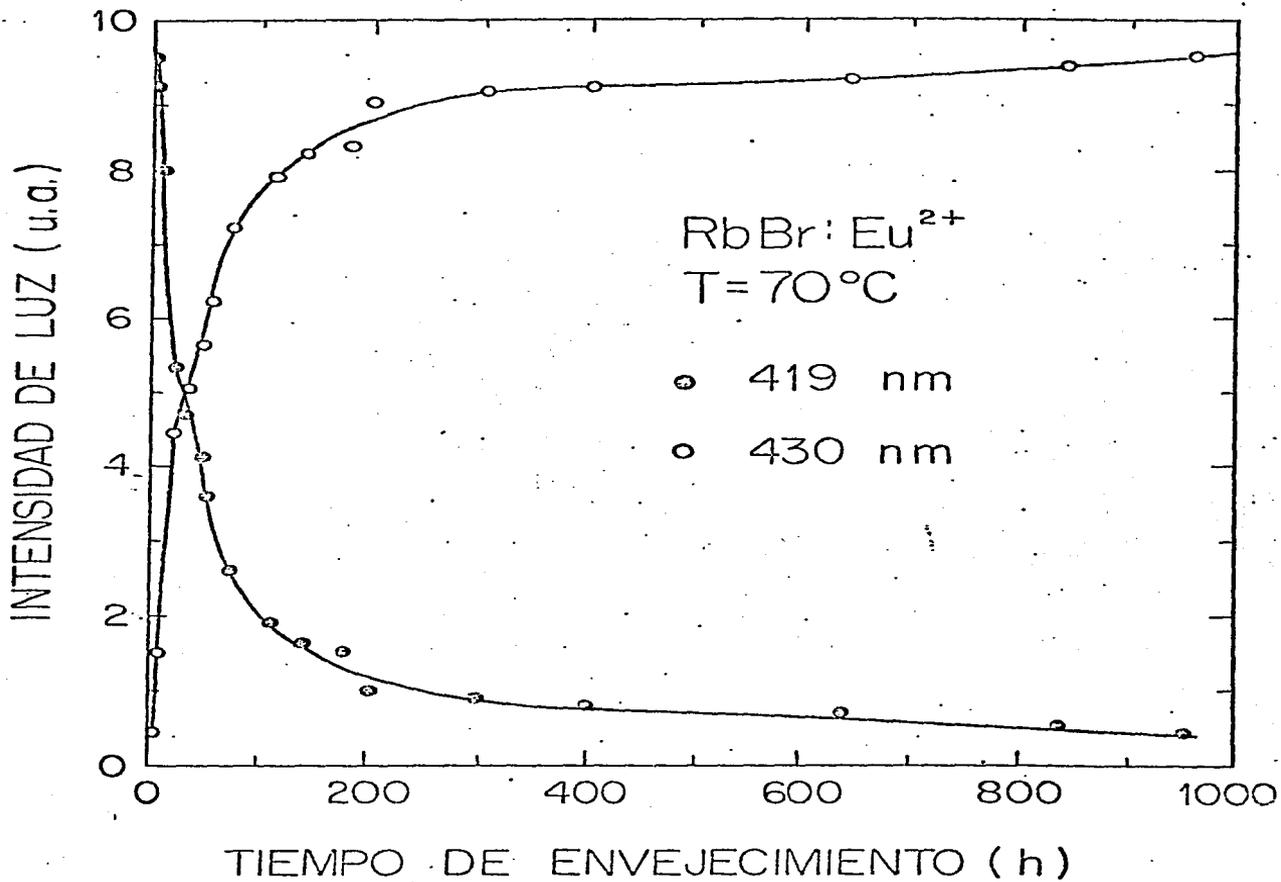


FIG. IV.1 RESULTADOS DEL ENVEJECIMIENTO DE RbBr:Eu²⁺ (70°C).

En el envejecimiento efectuado a alta temperatura en el sistema RbBr:Eu^{2+} inicialmente la temperatura de envejecimiento fue de 180°C . Durante el proceso se observó la aparición de tres bandas centradas en 427, 440 y 464 nm, además de la banda inicial centrada en 419 nm y atribuida a los dipolos y primeros agregados pues es la observada en el cristal templado al inicio del envejecimiento. La evolución de estas bandas en función del tiempo de envejecimiento se muestra en la figura (IV.2). En dicha figura puede observarse que a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, la banda asociada con dipolos y primeros agregados empieza a disminuir, favoreciendo la formación de dos bandas centradas en 440 y 464 nm que aparecen a tiempos muy cortos de envejecimiento. Estas bandas crecen lentamente hasta aproximadamente las 200 horas de envejecimiento en que parecen alcanzar una situación de equilibrio aún cuando la banda de 419 nm sigue disminuyendo. Alrededor de este tiempo empieza a formarse una nueva banda centrada en 427 nm la cual crece a expensas de las bandas de 440 y 464 nm; esto ocurre en la siguiente forma, al disminuir la intensidad de la banda asociada con los dipolos y pequeños agregados, estos pasan a formar parte de los precipitados metaestables y a partir de aquí al precipitado que emite en 427 nm. Es por esto que en la figura (IV.2) no se observa una disminución en la intensidad de las bandas de 440 y 464 nm. Además las bandas de emisión asociadas a estos precipitados, presentan espectros de excitación muy semejantes, como puede

apreciarse en la figura (III.18), por lo cual el campo cristalino alrededor de la impureza en estos tres precipitados es aproximadamente el mismo de modo que puede pensarse que los tres precipitados formados tengan estructura similar.

Una vez que los precipitados habían alcanzado su forma final se procedió a reciclar el cristal sometiéndolo durante una hora a 480°C y templándolo a temperatura ambiente - sobre una placa de cobre. Esta vez el envejecimiento se efectuó a 200°C y la evolución de las bandas se muestra en la figura (IV.3). Durante este proceso se observaron las mismas bandas de emisión que en el caso anterior, con el mismo comportamiento exceptuando el caso de la banda de 427 nm que aparece después de 50 horas de envejecimiento. Esto puede deberse a que al reciclar la muestra, el templado no haya sido bueno o a que durante el calentamiento de la muestra, no logró disolverse el precipitado que emite en 427 nm. En la figura (III.18) se muestran los espectros de excitación de las bandas formadas, observándose que los correspondientes a 440 y 464 nm son muy similares con una diferencia en el valor $10 D_q$ del orden del 10% que cae dentro del error experimental, por lo que puede pensarse que se deben a precipitados cuyas estructuras son muy similares.

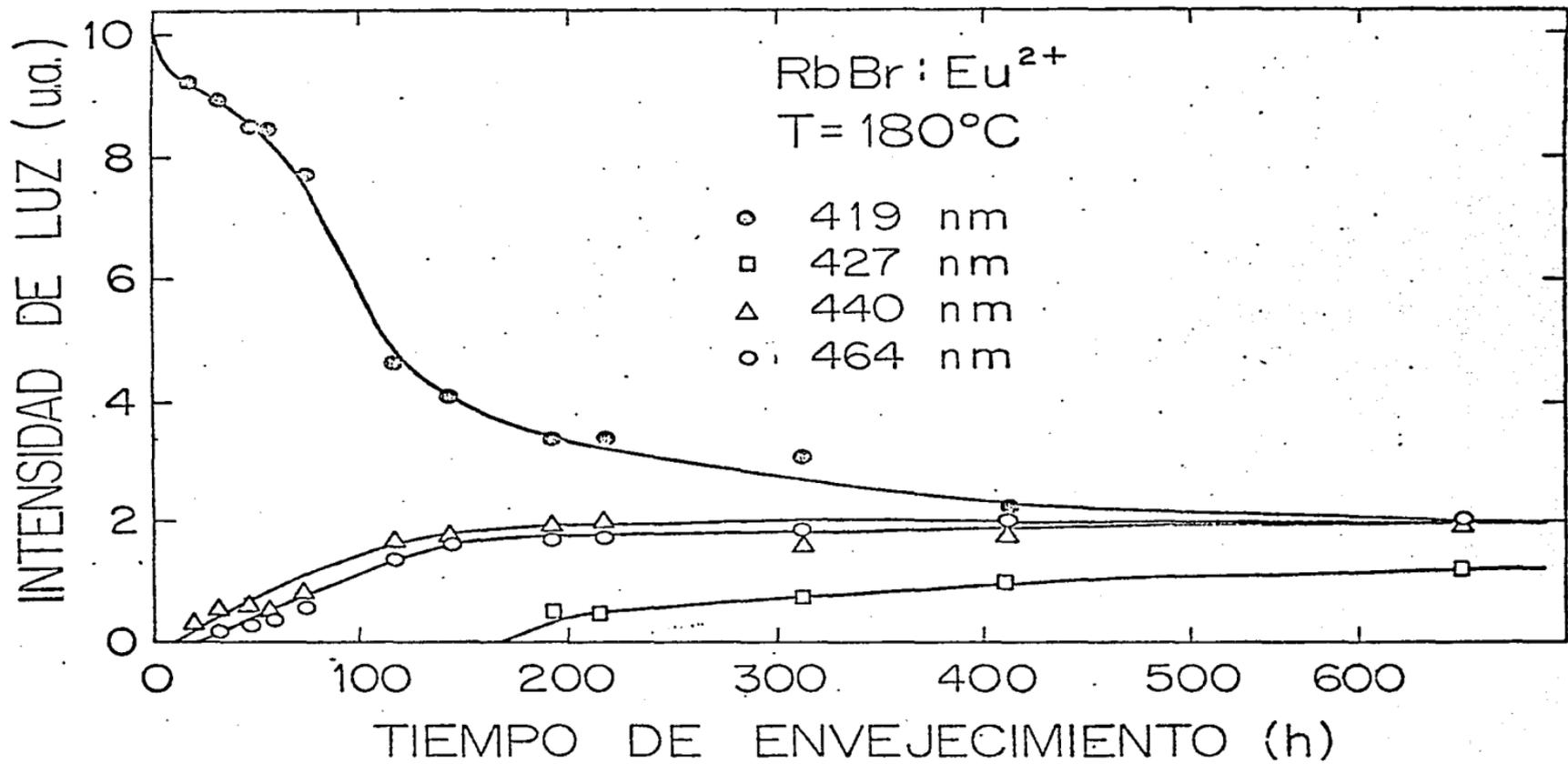


FIG. IV.2 RESULTADOS DEL ENVEJECIMIENTO DE RbBr:Eu²⁺ (180°C).

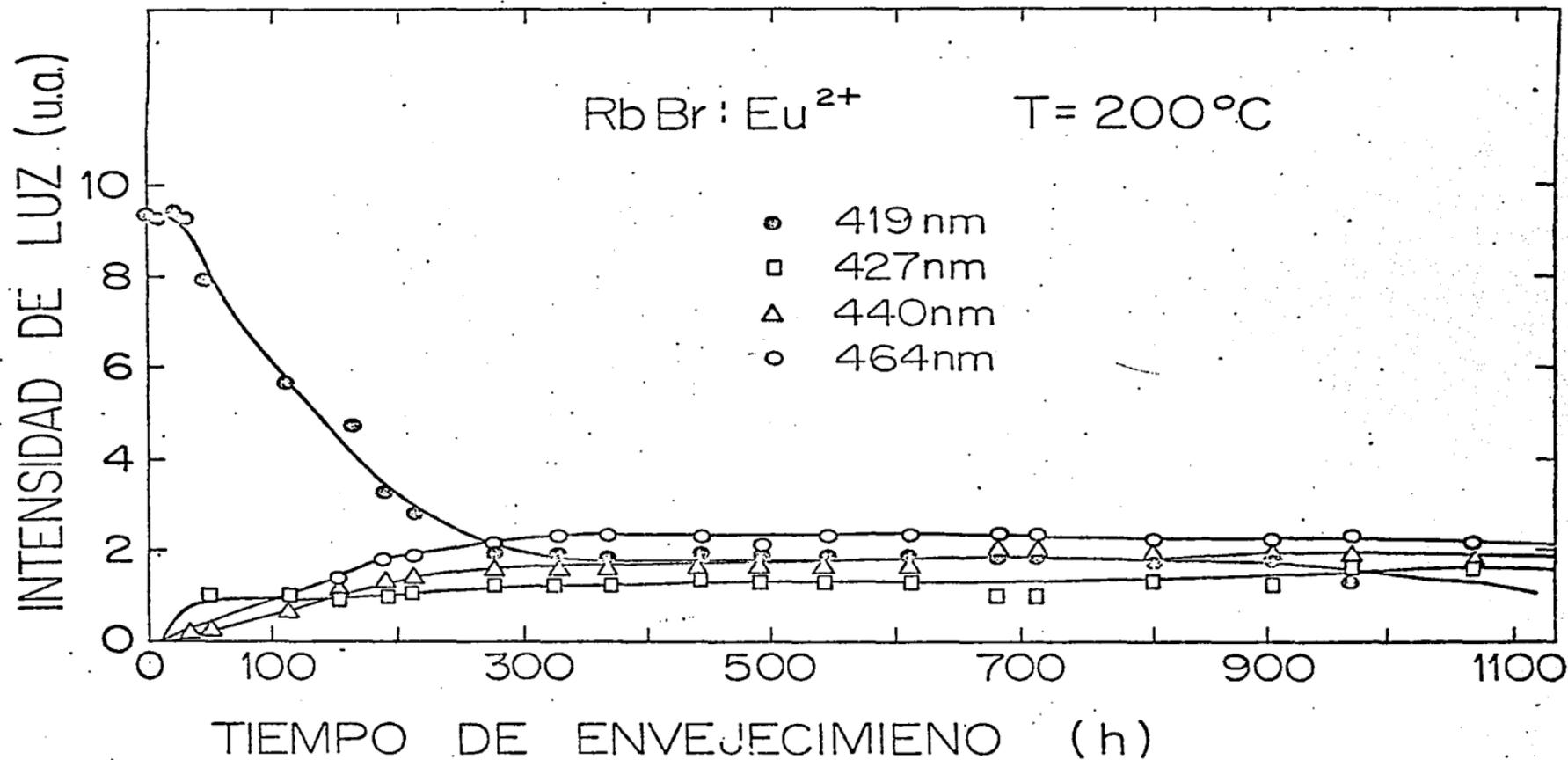


FIG. IV.3 RESULTADOS DEL ENVEJECIMIENTO DE RbBr:Eu²⁺ (200°C).

La estabilidad térmica de estas bandas se muestra en la figura (III.27), en donde no se tomó en cuenta la banda de 440 nm ya que permaneció constante durante la evolución destruyéndose alrededor de 300°C. En esta figura pueden distinguirse tres regiones en las cuales el comportamiento de los precipitados es distinto. La primera está comprendida entre temperatura ambiente y 100°C aproximadamente. En esta región, la banda de los dipolos es estable, mientras que las bandas de 427 y 464 nm varían en relación inversa, es decir ambas son estables hasta 60°C y la disminución en intensidad de una se traduce en un aumento de la otra. Entre 100 y 270°C la banda de 464 nm es estable mientras que los dipolos y primeros agregados empiezan a aumentar lentamente a consecuencia de la destrucción del precipitado responsable de la banda de emisión centrada en 427 nm. A temperaturas superiores el precipitado de 464 nm se destruye rápidamente, los dipolos aumentan y el precipitado de 427 nm disminuye lentamente sin llegar a desaparecer aún a 500°C. Al reciclar la muestra y observarse una sola banda de emisión se supuso que se habían disuelto los precipitados; el comportamiento mostrado en la figura (III.27) indica que aún a 500°C, el precipitado de 427 nm no se ha destruido totalmente y es por esto que en el envejecimiento realizado a 200°C la banda responsable de esta emisión se forma a tiempos muy cortos. Por lo tanto, del estudio de la estabilidad térmica puede decirse que ocu-

re una destrucción de pequeños agregados que al difundirse a través de la red pasan a formar parte de un precipitado de mayor tamaño que sería el EuBr_2 (427 nm). Estos pequeños agregados se disuelven completamente a temperaturas superiores a los 300°C , temperatura en la que se observa una disminución continua en el precipitado estable EuBr_2 . Al destruirse los precipitados formados, el número de dipolos en la red aumenta, esto ocurre alrededor de 500°C .

El comportamiento observado durante la disolución de las bandas de 427 y 464 nm, constituye una evidencia más de que las bandas de emisión corresponden a precipitados diferentes, lo cual era de esperarse dada la diferencia entre sus espectros de excitación.

Con el fin de obtener mayor información acerca de este precipitado, se estudió su comportamiento ante irradiación-X a temperatura ambiente. Durante la irradiación del cristal envejecido a 70°C por 1000 horas aproximadamente, (ver figura (III.30)), se observó que la banda de 430 nm se destruía lentamente durante las primeras cuatro horas de irradiación, tiempo en que se alcanza una situación estable. La banda de los dipolos cuya intensidad es muy pequeña al final del envejecimiento, aumenta muy poco alcanzando un máximo de intensidad alrededor de las cuatro horas de irradiación que

es cuando el precipitado de 430 nm deja de destruirse, después va disminuyendo lentamente sin llegar a desaparecer. Después de una hora de irradiación aparece en el espectro de emisión una nueva banda centrada en 450 nm que crece lentamente a expensas de la banda de 430 nm en un principio y después a costa de los dipolos que son destruidos por la irradiación. La estabilidad de la banda de 430 nm al irradiar el cristal es consistente con lo observado en otros sistemas en donde se tiene fase de Suzuki, por lo que puede pensarse que esta banda de 430 nm corresponde a la fase de Suzuki.

El comportamiento observado durante la irradiación del cristal envejecido mas de 1000 horas a 200°C se muestra en la figura (III.31). Durante las primeras dos horas de irradiación se observa una disminución en la banda de 419 nm que se recupera lentamente. Por otra parte las bandas que su ponemos corresponden a precipitados metaestables aumentan hasta cierto valor para después empezar a disminuir. En el caso de la fase estable cuya emisión está en 427 nm, sufre cambios durante la primera hora de irradiación y a partir de aquí empieza a crecer pasando por una zona en la cual vuelve a ser estable.

Para ilustrar este comportamiento consideremos la siguiente figura.

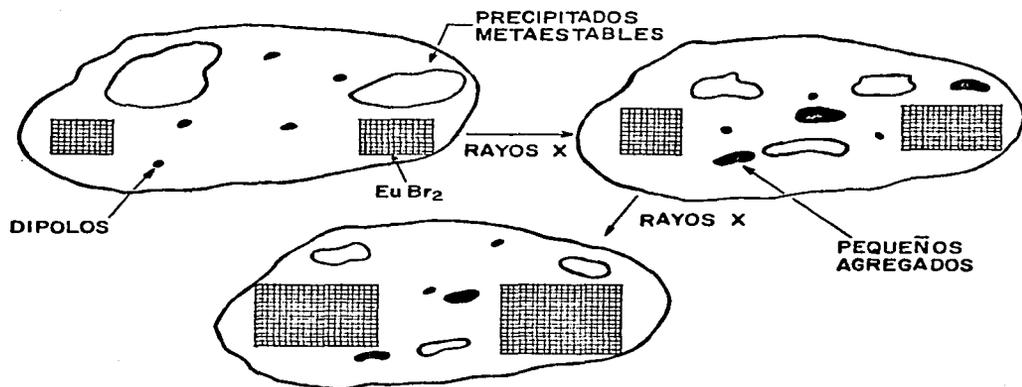


Fig. IV.4 Modelo para explicar el comportamiento de fases precipitadas ante irradiación-X.

En esta figura se ilustra inicialmente cierto número de dipolos, precipitados estables y precipitados metaestables. Al irradiar el cristal, se generan más vacancias aumentando con esto la movilidad de la impureza disminuyendo por consiguiente el número de complejos dipolares (I-V) en la red y favoreciendo la formación de pequeños agregados. Estos agregados sirven como centro de nucleación de otros complejos favoreciendo la precipitación de la impureza en segundas fases dentro de la matriz.

Así pues, el comportamiento mostrado en la figura (IV.2) que se observa al irradiar los precipitados formados a 200°C puede explicarse en la siguiente forma. El efecto de la irradiación en el cristal es aumentar el número de defectos presentes en él, de modo que la impureza que se encontraba asociada a una vacancia formando complejos dipolares, puede difundirse con mayor facilidad a través de la red formando agregados y hasta precipitados con estructura definida dentro de la matriz huésped como el responsable de la emisión en 464 nm. Por otra parte la irradiación rompe los precipitados metaestables formando agregados de menor tamaño que pueden difundirse a través de la red y que pasan a formar parte de precipitados estables de mayor tamaño como es el caso del EuBr_2 . La relación entre ambas fases se nota claramente en la figura (III.31) durante la segunda hora de irradiación. Esto puede deberse a que el tamaño de los precipitados que son destruidos por irradiación sea pequeño en comparación con el EuBr_2 , de modo que al ser irradiado se establezca un flujo de los pequeños agregados a los de mayor tamaño. En esta forma, la irradiación favorece la disminución en el número de dipolos, así como la difusión de pequeños agregados y fases metaestables, e induce la precipitación de las fases estables.

En los últimos años se han estudiado las fases precipitadas de Eu^{2+} en diversos halogenuros alcalinos, sometiendo las muestras a diferentes tratamientos térmicos. En el

caso de algunos bromuros⁽³⁴⁾ (NaBr, KBr) se han estudiado las fases precipitadas de Eu^{2+} a temperatura ambiente encontrando se que a 200°C nuclean dos fases metaestables y una fase estable que emite en 428 nm y que se ha identificado como EuBr_2 ⁽³⁴⁾. Los resultados obtenidos para este sistema son muy similares a los encontrados en $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$ ^(25b), en donde se observa la formación de una fase estable identificada con el EuCl_2 cuya emisión está en 410 nm y otras dos fases metaestables con estructuras muy similares a la primera. En el sistema KBr al envejecer a 200°C también se observó⁽³⁴⁾ la formación de dos fases metaestables además de la fase estable de EuBr_2 cuya emisión está en 427 nm.

De acuerdo con todo lo anterior puede decirse que en el sistema $\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$ nuclean tres fases; la fase estable del bromuro de europio que emite en 427 nm y dos fases metaestables con estructuras muy similares a partir de las cuales se genera la fase estable. Esto puede concluirse a partir de los resultados del envejecimiento efectuado a alta temperatura que se muestran en las figuras (IV.2) y (IV.3), Especialmente en la primera de estas figuras puede observarse la formación de las bandas correspondientes a precipitados metaestables a tiempos muy cortos de envejecimiento. Una vez que dichas bandas alcanzan un nivel de saturación, empieza a formarse la banda que corresponde al EuBr_2 . El valor del parámetro $10 Dq$ obtenido a partir de los espectros de excitación de las

bandas de 427, 440 y 464 nm, es muy semejante, observándose diferencias del orden del 10% lo cual está dentro del error experimental. Esto indica que el campo cristalino en el lugar que ocupa la impureza dentro de estos precipitados, es muy semejante, y por lo tanto, los precipitados metaestables deben tener una estructura muy semejante a la del EuBr_2 . Esta conclusión está de acuerdo con lo reportado por otros autores para los sistemas NaCl , NaBr , NaI y KCl (25b, 33, 34).

IV.2 RbCl:Eu^{2+}

Durante el envejecimiento a baja temperatura, la -- descomposición del espectro de emisión mostró la existencia de dos bandas centradas en 430 y 440 nm. Esta última banda se introdujo puesto que el espectro de emisión del cristal templado no podía ajustarse con una sola banda Gaussiana simétrica. La evolución de las bandas de 430 y 421 nm asociada con los dipolos y primeros agregados se muestra en la figura (IV.5) en donde puede observarse que la destrucción de dipolos y primeros agregados está relacionada con la formación de una nueva fase.

Los valores del parámetro $10 Dq$ medidos a partir del espectro de excitación, muestran que para el precipitado de 430 nm este valor es mucho mayor que el de 421 nm lo cual in-

dica que la impureza se encuentra formando algún tipo de precipitado.

Como en el caso de RbBr se estudió la estabilidad térmica de los precipitados formados. Los resultados se muestran en la figura (III.28), en la cual se observa que las bandas de 421 y 430 nm permanecen estables desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 125°C en donde empieza a disminuir la intensidad de la segunda banda y a crecer la primera. Es a partir de los 300°C en que ambas bandas alcanzan una configuración estable sin que se llegue a destruir la banda de 430 nm. A temperaturas superiores a 125°C empieza a generarse una nueva banda que alcanza su máximo en 180°C y que está centrada en 461 nm; a partir de aquí, al aumentar la temperatura, empieza a disminuir permaneciendo estable entre 250 y - 350°C destruyéndose a temperaturas superiores. Esto puede deberse a que la temperatura ideal para su formación sea alrededor de los 200°C y puesto que apenas se encuentra en su etapa de formación sea muy inestable y se disuelva al aumentar la temperatura.

F.J. Lopez et al^(25b) encontraron que en el sistema KCl:Eu²⁺ con una concentración de 270 ppm, se forma a temperatura ambiente en cristales envejecidos mucho tiempo (cinco años), una banda centrada en 427 nm y que entre 90 y 150°C la banda desaparece dando lugar a una banda de emisión centrada en 419 nm.

De acuerdo con esto, por la razones discutidas para el caso de RbBr y el criterio dado por Sors et al⁽⁴²⁾ ($r(\text{Eu}^{2+})/r(\text{Cl}^-) = 1.09/1.81 = 0.6$), podemos suponer que la banda de 430 nm se debe a la fase de Suzuki de los iones de Eu^{2+} en la matriz de RbCl.

El envejecimiento de RbCl a 200°C dió como resultado la formación de dos bandas centradas en 430 y 461 nm, las cuales se forman a tiempos muy cortos de envejecimiento a partir de la destrucción de la banda de 421 nm asociada con los dipolos y primeros agregados. La evolución de dichas bandas se muestra en la figura (IV.6). Puede notarse que la intensidad de estas bandas alcanza un nivel de saturación a partir de las 150 horas de envejecimiento.

Los resultados de la disolución de las fases precipitadas se muestran en la figura (III.29). En esta figura -- puede notarse que las tres fases observadas en el envejecimiento son estables hasta temperaturas alrededor de 125°C. A partir de esta temperatura la banda de 430 nm empieza a disminuir lentamente, quedando destruída alrededor de los 500°C. En el mismo intervalo la banda de 461 nm permanece prácticamente estable, destruyéndose a temperaturas superiores a 260°C, favoreciendo entonces el crecimiento de la Banda de 421 nm.

Se ha encontrado en otros halogenuros alcalinos dopados con Eu^{2+} como NaCl (25a), KCl (33), KBr (35), que al ser sometidos a un proceso de envejecimiento a temperaturas alrededor de los 200°C , se forma la fase estable del dihaluro ($410 \text{ nm} \text{ ——— } \text{EuCl}_2$; $427 \text{ nm} \text{ ——— } \text{EuBr}_2$), además de otras dos fases metaestables de estructura muy similar a la del dihaluro y a partir de la cual se forma la fase estable. Las concentraciones de la impureza para las cuales se ha observado la formación del EuCl_2 han sido del orden de 270 ppm; las muestras empleadas en este trabajo son de una concentración muy baja (30 ppm) y es posible que por esta razón en el proceso de envejecimiento no se haya formado dicha fase.

El valor 10 Dq del desdoblamiento del campo cristalino medido en los espectros de excitación de los precipitados de Eu^{2+} que emiten en 430 y 461 nm, son del mismo orden de magnitud aún cuando sus anchos de banda son diferentes y su comportamiento durante la disolución es muy semejante. Así que puede pensarse que estos precipitados posean estructuras similares. Por otra parte, en los envejecimientos a 70 y 200°C se observa una banda de emisión centrada en 430 nm, pero estas corresponden a precipitados distintos. Esto puede concluirse a partir de sus espectros de excitación los cuales son bastante diferentes y el desdoblamiento 10 Dq producido por el campo cristalino, medido a partir de estos. En el en-

vejecimiento efectuado a baja temperatura este valor es igual a 11043 cm^{-1} , mientras que el de la banda obtenida durante el envejecimiento de alta temperatura este valor es de 8057 cm^{-1} .

En un estudio realizado por Gorobets et al⁽⁴⁵⁾ en el sistema RbCl:Eu^{2+} , encuentran en muestras templadas una emisión a 77°K centrada en 457 nm . Estos autores identifican esta banda con una plateleta de EuCl_2 en los planos $\{110\}$ de la matriz e indican que esta banda no se ve afectada por procesos de envejecimiento y que desaparece al fundir y volver a cristalizar el sistema. Este resultado difiere de lo observado en este trabajo puesto que en muestras templadas solo se observó una banda asociada con dipolos y primeros agregados, centrada en 421 nm y la formación de dos bandas centradas en 430 y 461 nm que desaparecían al templar la muestra y cuya intensidad dependía de manera importante del tiempo de envejecimiento. Es posible pensar que el proceso de templado realizado en el trabajo de Gorobets et al no fuera eficiente y que la impureza precipitara rápidamente durante el mismo. Esto puede reforzarse por el hecho de que la concentración utilizada en sus cristales era muy alta ($\sim 500 \text{ ppm}$) y por lo tanto muy posiblemente el límite de solubilidad hubiera sido rebasado, lo cual trae como consecuencia que la incorporación de la impureza en forma dispersa en la red pueda solamente lograrse mediante procesos de templado altamente eficientes. Es por esto que en este momento no podemos hacer una asignación de

las bandas formadas a 200°C en $\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$. Es necesario para esto tratar de que se forme la fase estable de EuCl_2 a partir de fases metaestables como se logró en el caso de $\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$

Pensamos que esta fase estable del dichaluro no se alcanzó a formar debido a que el cristal utilizado contenía una baja concentración, de modo que el paso siguiente será crecer un cristal con una mayor concentración de impurezas y estudiar las fases precipitadas de esta, en la forma descrita anteriormente.

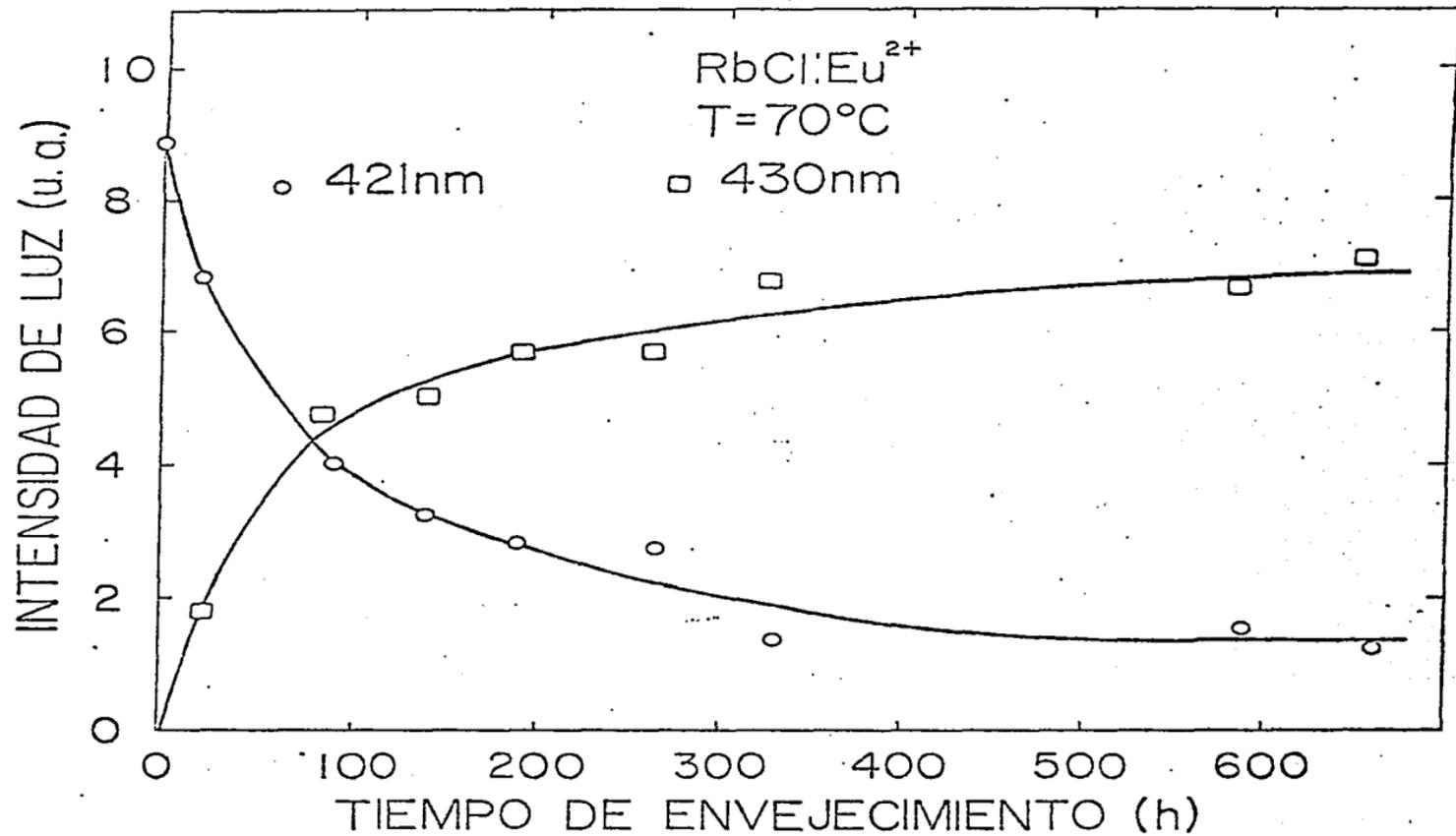


FIG. IV.5 RESULTADOS DEL ENVEJECIMIENTO DE RbCl:Eu²⁺ (70°C).

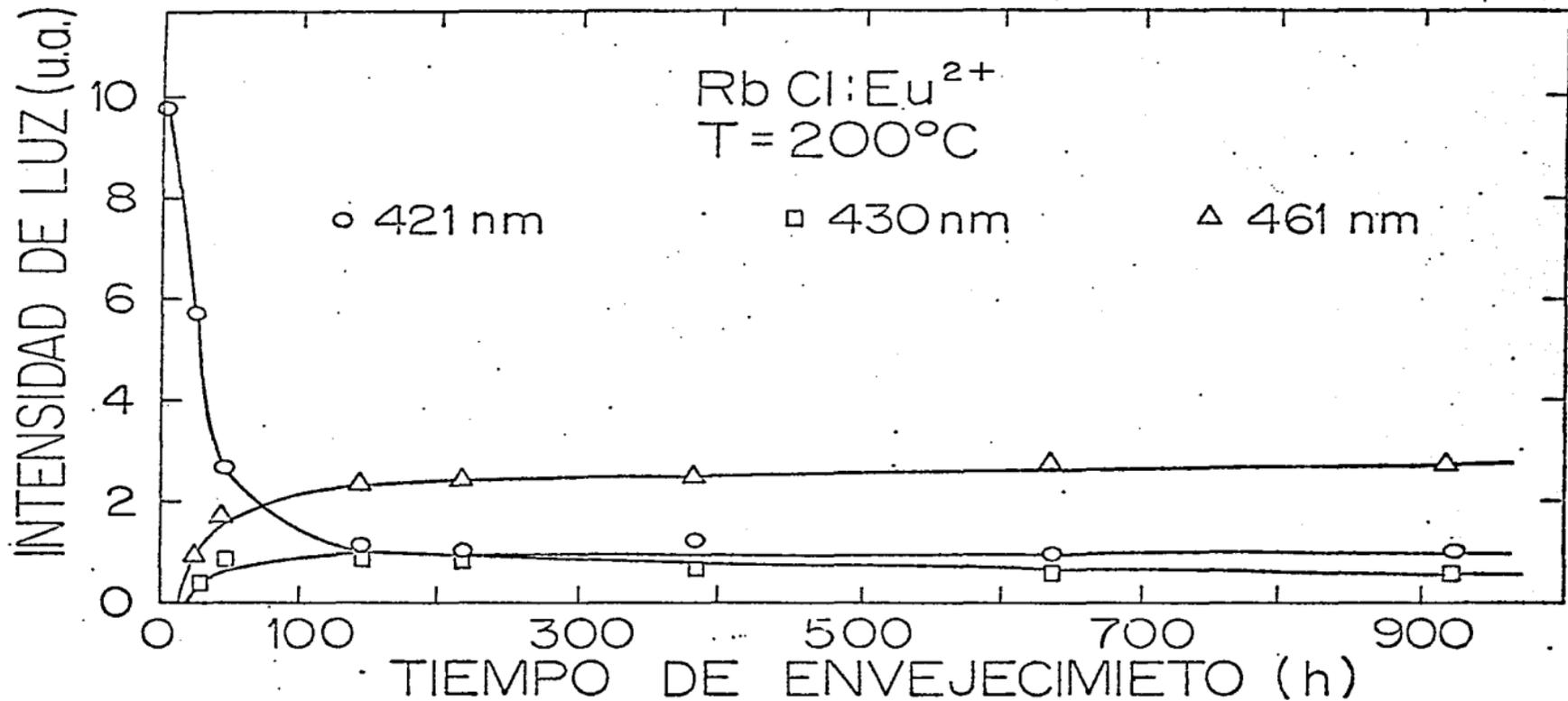


FIG. IV.6 RESULTADOS DEL ENVEJECIMIENTO DE RbCl:Eu²⁺ (200°).

IV.3 CONCLUSIONES.

En este trabajo se han estudiado las diversas fases precipitadas de la impureza Europio divalente en cristales de RbCl y RbBr sometidos a diferentes temperaturas de envejecimiento (70 y 200°C).

Los resultados obtenidos en el sistema RbBr:Eu²⁺ - pueden resumirse como sigue:

1.- El espectro de emisión del cristal mantenido largo tiempo a temperatura ambiente sin ningún tratamiento térmico previo, consiste de una sola banda que puede aproximarse por una Gaussiana simétrica centrada en 430 nm. Al someter el cristal a un proceso de templado la banda se recorre hacia longitudes de onda menores haciéndose además más angosta. Esto puede atribuirse a que en el cristal que había permanecido a temperatura ambiente, la impureza se encontraba formando algún tipo de precipitado, mientras que en el cristal templado, la impureza se encontraba disuelta en la red formando complejos dipolares y pequeños agregados. Esto queda confirmado -- también por los espectros de absorción óptica de ambas muestras y por los espectros de excitación, a partir de los cuales puede medirse el desdoblamiento $10 Dq$ producido por el campo cristalino el cual resulta ser bastante diferente (ver

tabla III). A partir de estos datos puede concluirse que el campo cristalino que actúa en el lugar de la impureza cuando se encuentra disuelta en la red, es menor al campo cristalino que actúa sobre la impureza cuando está formando algún tipo de precipitado, indicando con esto que la distancia entre la impureza y los iones vecinos ha disminuído, cambiando por tanto el campo cristalino en el sitio de la impureza.

2.- Se estudiaron las fases precipitadas formadas durante el envejecimiento a 70°C y a 200°C. Para esto, se siguió a lo largo del proceso de envejecimiento la variación en los espectros de emisión y excitación. Se encontró que a baja temperatura se formaba una banda centrada en 430 nm que se asoció tentativamente como la responsable de la fase de Suzuki de los iones de Eu^{2+} en la red de RbBr. Se piensa que esta asignación puede ser correcta pues se tomó como evidencia el comportamiento observado durante el envejecimiento y su estabilidad térmica, mismos que son muy semejantes a lo observado en otros sistemas que además de haber sido estudiados con técnicas de luminiscencia, la identificación se había completado a través de estudios de microscopía óptica y difracción de rayos X. Durante el envejecimiento efectuado a 200°C se formaron tres bandas de emisión cuya identificación se hizo, como en el caso anterior, comparando con resultados obtenidos en otros sistemas. El comportamiento observado durante el envejecimiento y disolución de las fases formadas nos hacen supo

ner que se formaron dos fases metaestables que emiten en 440 y 464 nm y una fase estable asociada con el EuBr_2 , cuya banda de emisión está centrada en 427 nm y que se forma a partir de las fases metaestables. De los espectros de excitación correspondientes es razonable concluir que las fases metaestables formadas poseen una estructura tipo EuBr_2 .

3.- Se estudió el comportamiento bajo irradiación de las fases precipitadas en RbBr:Eu^{2+} . Dichos estudios mostraron que el efecto de la irradiación sobre los diferentes precipitados formados, depende fuertemente de la naturaleza de los mismos. Se observó que la banda asociada a la fase de Suzuki es bastante estable ante irradiación-X, que la banda asociada con dipolos y pequeños agregados disminuye como era de esperarse debido a que la irradiar el cristal el número de defectos dentro de la red aumenta, lo cual facilita la movilidad de la impureza con lo cual disminuye el número de complejos dipolares. Por otra parte, la irradiación-X favorece el crecimiento de una nueva banda centrada en 450 nm en las muestras envejecidas a 70°C , que tal vez se deba a agregados de defectos intersticiales aunque no puede concluirse nada en forma definitiva.

En los precipitados formados a 200°C se observa que uno de los precipitados metaestables (464 nm) al ser irradiado, se rompe en agregados de menor tamaño que al difundirse

en la red pasan a formar parte de precipitados de mayor tamaño. La fase estable EuBr_2 no se destruye con la irradiación, más aún su crecimiento se ve favorecido por la difusión de pequeños agregados que resultan de la destrucción de las fases metaestables. Estos resultados están de acuerdo con un estudio muy reciente de M Aguilar⁽⁴⁴⁾, quienes observan en NaCl , NaBr , KCl y KBr que la irradiación-X efectuada a temperatura ambiente destruye los precipitados metaestables creando complejos de naturaleza mucho más simple. Además paralela a la destrucción de dichas fases, se favorece el crecimiento de la fase estable del dihaluro.

Los mismos comentarios pueden hacerse para el sistema RbCl:Eu^{2+} .

1.- El espectro de emisión del cristal mantenido a temperatura ambiente por largo tiempo sin tratamiento térmico previo, consiste de una sola banda que puede ajustarse aproximadamente por una Gaussiana centrada en 424 nm. Al templar el cristal, el pico de la banda de emisión se corre hacia longitudes de onda menores (421 nm), observándose también que su anchura disminuye. Esto puede deberse a que en el cristal "AG" que no ha sido sometido a ningún tratamiento térmico previo desde el momento de ser crecido, la impureza se encuentra formando complejos diferentes a los de naturaleza dipolar responsables de la emisión en 424 nm, mientras que en el cristal tem-

plado la impureza se encuentra disuelta en la red formando complejos dipolares (I-V) cuya emisión está en 421 nm. A partir de los espectros de excitación de las bandas observadas en las muestras "AG" y templadas, se midió el desdoblamiento $10 Dq$ producido por el campo cristalino, el cual resulta ser muy semejante en ambos casos. Esto significa que el campo cristalino que actúa en el lugar de la impureza es muy semejante en el cristal "AG" y en el templado, lo cual probablemente se deba a que dada la baja concentración de la impureza en el cristal (30 ppm), esta no ha formado precipitados en la matriz durante el tiempo en que este cristal ha permanecido a temperatura ambiente.

Con el fin de inducir precipitación en estos cristales se procedió a envejecerlos a temperaturas de 70°C y 200°C observando a lo largo del proceso los espectros de emisión y excitación.

2.- Durante el envejecimiento a 70°C se observó la formación de una banda centrada en 430 nm que se piensa puede deberse a la fase de Suzuki de iones Eu^{2+} en la red de RbCl , y otra banda centrada en 440 nm. La introducción de esta banda fué necesaria para el ajuste de los espectros de emisión dado que la banda observada en el cristal templado no se ajustaba exactamente por una sola banda, como puede notarse en la figura (III,11) en la parte inferior derecha del espectro.

Esta misma desviación se observa en el ajuste hecho para el cristal "AG". Esto puede deberse a que la forma de la curva no es estrictamente Gaussiana. Además la intensidad de dicha banda, prácticamente no sufrió cambios a lo largo del proceso de envejecimiento. La asociación de la banda de 420 nm con la fase de Suzuki pudo hacerse a partir del análisis de su espectro de excitación, a partir del cual puede medirse el valor del parámetro $10 Dq$ siendo este mucho mayor que el correspondiente a la banda de 421 nm. Esto indica que el campo cristalino en el lugar de la impureza es mucho mayor en el caso del precipitado que emite en 430 nm, que cuando la impureza se encuentra disuelta en la red, siendo esta la situación que se espera para la fase de Suzuki, puesto que en este caso los iones Cl^- están más cerca de la impureza lo cual hace que el campo cristalino en el lugar del Eu^{2+} aumenta.

3.- En el envejecimiento realizado a $200^\circ C$ se observó la formación de dos bandas centradas en 430 y 461 nm con anchos de banda distintos y aproximadamente el mismo valor del parámetro $10 Dq$. A partir de esto puede decirse que los precipitados poseen estructuras muy semejantes. Cabe hacer notar que los espectros de emisión correspondientes a este envejecimiento se obtuvieron excitando en 310 nm ya que se observó que los precipitados eran más sensibles a esta luz que a 350 nm, a diferencia de los casos anteriores. No se detec-

tó la fase estable EuCl_2 que de acuerdo con estudios previos⁽³³⁾ debía nuclear a esta temperatura emitiendo en 410 nm, probablemente debido a que la concentración de impurezas es muy baja.

El comportamiento observado durante la disolución mostró que la estabilidad térmica de la banda de 461 nm es menor que la de la banda de 430 nm. Al romperse los precipitados que emiten en 430 nm, la banda asociada con los dipolos y primeros agregados aumenta, por lo que podemos suponer que este precipitado se rompe en agregados de menor tamaño (dímeros, trímeros, etc...), para pasar a formar parte de los complejos dipolares que emiten en 421 nm. Este comportamiento es similar al observado en otros sistemas (NaCl , KCl) cuyas bandas de emisión se asocian con precipitados metaestables. Sin embargo no puede darse una conclusión definitiva hasta estudiar la precipitación del Eu^{2+} en cristales de más alta concentración.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- C. Kittel. "Electronic Processes in Ionic Crystals". Wiley; New York (1969).
- 2.- A. Dekker. "Solid State Physics". Macmillan London (1972).
- 3.- B. Henderson. "Defects in Crystalline Solids". Edward Arnold; London (1972).
- 4.- J. H. Crawford, L. M. Slifkin. "Point Defects in Solids". Vol. I, Ed. Pergamon Press (1972).
- 5.- W. G. Johnston; J. Appl. Phys. 33, 2050 (1962).
- 6.- J. García-Solé, C. Zaldo, F. Agulló-López; Phil. Mag. 41, 177 (1980).
- 7.- D. Pooley; Solid State Communications 3, 241 (1965).
- 8.- R. J. Elliott, A. F. Gibson. "Solid State Physics", Macmillan Press; London (1976).
- 9.- M. Ikeya; Phys. Stat. Solidi (b) 51, 407 (1972).
- 10.- A. S. Nowick en "Point Defects in Solids", Vol. I, Pergamon Press (1972).
F. Beniere, M. Beniere, M. Chemla; J. Chem. Phys. 56, 549 (1972).
- 11.- H. F. Symmons; J. Phys. C. Solid State Physics, 3, 1846 (1970).

- 12.- J.S.Cook, J.S.Dryden; Aust. J. Phys. 13, 260 (1960).
- 13.- J.S.Cook, J.S.Dryden; Proc. Phys. Soc. 80, 479 (1962).
- 14.- G.Alzetta, P.R.Crippa, S.Santucci; N. Cimento 42, 100 (1966).
- 15.- R.Capelletti, R.Fieshi, G.Martegani, L.Pirola; J.Phys. Suppl. 28, C4-130 (1967).
- 16.- R.Capelletti, E. de Benedetti; Phys. Rev. 165, 981 (1968).
- 17.- H. Wintle; Phys. Rev. 179, 769 (1972).
- 18.- J.H.Crawford Jr; J. Phys. Chem. Sol. 131, 399 (1970).
- 19.- S. Unger, M.M.Perlman; Phys. Rev. B10, 3692 (1974); Phys. Rev. B12, 809 (1975).
- 20.- F.K.Fong; Phys. Rev.187, 1099 (1969). S.L.Naberhuis, F.K.Fong; J. Chem Phys. 56, 1174 (1972).
- 21.- R.Cappelletti, A.Gainotti; J. de Phys. C7-316 (1976).
- 22.- S.Miyake, K.Suzuki; J. Phys. Soc. Japan 9. 702 (1954); Acta Crystallograf. 7, 514 (1954). K.Suzuki; J. Phys. Soc. Japan; 10, 794 (1955); 13, 179 (1958); 16, 67 (1961).
- 23.- M.José Yacamán, G.A.Bassett; J. Appl. Phys. 47, 2313 (1976)

- 24.- J.M.Calleja, A.Ruiz, F.Flores, E.Lilley; J. Phys. Chem. Solids 41, 1367 (1980).
- 25.- a) J.García M, J. Hernández A., E. Carrillo H., J. Rubio O.; Phys. Rev. B21, 5012 (1980).
b) F.J.Lopez, H.Murrieta S., JHernandez A., J.Rubio O. Phys. Rev. B22, 6428 (1980).
- 26.- Y.Yal-Jamal en: A.I. Sors, E.Lilley; Phys. Stat. Solidi A27, 469 (1975).
- 27.- G.A.Andreev, M.Hartmanová, V.A.Klimov; Phys. Stat. Solidi A41, 679 (1977).
- 28.- M.J.Yacamán, R.W.Vook, en Proceedings of the 35th annual meeting of the Electron Microscopy Society of America. Boston 1976. Edited by G.W.Bailey (Claitor Baton Rouge, 1977)p.258.
- 29.- J.A.Chapman, E.Lilley; J.Mater. Sci, 10, 1154 (1975).
- 30.- A.I.Sors, E.Lilley; Phys. Stat. Solidi A32. 533 (1975).
- 31.- G.Vlasák, M. Hartmanová; Knst. Tech. 10, 369 (1955).
- 32.- a) R.Cappelletti, R.Fieshi; Cryst. Latt. Def. 1, 69 (1969). R.Cappelletti, E.Okuno; J.Electrochem. Soc. 120, 565 (1973).
b) M.Hartmanová, I.Thurzo, H.Rezabková; Cryst. Latt. Def. 5, 117 (1974). M.Hartmanová, I.Thurzo, S.Besedi cová; J.Phys. Chem. Solids. 30, 587 (1977).
- 33.- J.Rubio O. H. Murrieta S. J.Hernandez A.; Phys. Rev. B24, 4847 (1981).

- 34.- F. J. Lopez, H. Murrieta S., J. Hernandez A., J. Rubio O. Jour. of Lum. 26, 129 (1981).
- 35.- M. Aguilar, J. Rubio O., F. J. Lopez, J. Garcia-Solé, H. Murrieta S; Solid State Comm. 44, 141 (1982).
- 36.- W. A. Sibley, D. Pooley: Treatise on Materials Science and Technology, (Academic Press, New York, 1974) Vol. 5, p. 45; J. H. Schulman, W. D. Compton: Color Center in Solids, (Macmillan, New York, 1962).
- 37.- J. D. Jackson. Classical Electrodynamics; 1a. ed. (1975) John Wiley & Sons.
- 38.- a) A. Yanase, T. Kasuya; Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), Suppl. 46, 338 (1970).
b) O. Madelung; Introduction to Solid State (Springer Verlag, Berlin 1978).
- 39.- J. Hernandez A., W. K. Cory, J. Rubio O.; J. Chem. Phys. 72, 198 (1980).
- 40.- D. J. Newman, Aust. J. Phys. 29, 263 (1976).
C. Ruiz-Mejía, U. Oseguera V., H. Murrieta S., J. Rubio O.; J. Chem. Phys. 73, 60 (1980).
- 41.- G. Aguilar S., Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias U.N.A.M. (1973).
- 42.- A. I. Sors, E. Lilley; Phys. Stat. Solidi. 27, A69 (1975).
- 43.- Handbook of Chemistry and Physics. 61 st. edition 1980-1981, C. R. C. Press.

- 44.- M.Aguilar G., J.García-Solé, H.Murrieta S., J.Rubio O.,
por ser publicado en Radiation Effects.
- 45.- B.S.Gorobets, L.M.Shamovskii; Bull. Acad. Sci. U.S.S.R.
Phys. Ser. (U.S.A.), 33, 925 (1969).
-