

2455



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**INFLUENCIA DE IMPUREZAS MONOVALENTES  
EN LA COLORACION F  
DE NaCl Y KCl**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
F I S I C O  
P R E S E N T A :  
REBECA SOSA FONSECA

México, D. F.

1989

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## CONTENIDO

### INTRODUCCION

#### CAPITULO I.- DEFECTOS EN SOLIDOS CRISTALINOS.

I.1.-Introducción.

I.2.-Intersticios y Vacancias.

I.3.-Características Principales de los Centros "F".

a) Modelo de caja infinita.

b) Modelos Recientes de creación de Centros "F".

I.4.-Propiedades Ópticas de los Centros F.

#### CAPITULO II.-DESARROLLO EXPERIMENTAL.

II.1.-Crecimiento de Cristales de NaCl y KCl con  
Impurezas Monovalentes.

II.2.-Absorción Óptica y Absorción Atómica.

II.3.-Irradiación de los Cristales por Medio de  
Rayos-X.

## **CAPITULO III.-RESULTADOS Y DISCUSION**

**III.1.-Curvas de Coloración de Centros F.**

**III.2.-Comparación de los Resultados Experimentales  
Obtenidos.**

**III.3.-Distorsión de la Red Debida a la Impureza  
Monovalente y su Relación con la Coloración F.**

**APENDICE**

**BIBLIOGRAFIA**

## INTRODUCCION

Debido a la creciente aplicación de los sólidos cristalinos puros o contaminados en diversas aplicaciones tecnológicas, existe una constante necesidad de un estudio profundo de éstos y su comportamiento bajo diferentes situaciones experimentales. Se sabe que las propiedades físicas de los cristales, en particular aquellas de los halogenuros alcalinos, están ligados fuertemente a los defectos e impurezas que éstos puedan contener. Los estudios de los daños por radiación ionizante, han contribuido en forma significativa al entendimiento de la creación de los defectos y su interacción. Además, la mayoría del progreso que se ha conseguido recientemente en el area de las interacciones entre los defectos y la red cristalina, se ha debido indirectamente a los antecedentes experimentales proporcionados por las investigaciones detalladas acerca de la identidad y de las propiedades de los defectos producidos por la radiación en cristales de los halogenuros alcalinos, llevados a cabo durante más de cuatro décadas.

Desde un punto de vista práctico, las investigaciones realizadas recientemente en nuevos materiales con propiedades magnéticas y eléctricas poco comunes, han generado el desarrollo de nuevas técnicas tales como la implantación de iones para producir materiales con propiedades específicas, enfatizando la importancia del entendimiento de como son alteradas las propiedades del material por la irradiación deliberada o inadvertida. De hecho, la producción de materiales con propiedades preestablecidas por el uso de la radiación, pueden volver a ser cualitativamente prácticas. Más aún, se pueden y deben probar los materiales que son y serán utilizados en el espacio o cerca de los reactores nucleares, para determinar que tanto afecta un medio hostil a sus propiedades más importantes.

En particular se ha encontrado, que bajo cierta cantidad de impurezas catiónicas divalentes en una red cristalina (de halogenuros alcalinos) las propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas son modificadas en forma sensible. Por otra parte, existe cierta necesidad e interés de entender los procesos que involucran la interacción de la radiación ionizante con la materia, como los que dan origen a las curvas de producción (coloración) de centros F en sólidos iónicos.

Cuando un cristal de un halogenuro alcalino esta expuesto a cierto tipo de irradiación, el primer efecto que se detecta es que la muestra cristalina adquiere un color característico dependiente del cristal que se trate; por ejemplo, si es NaCl toma un color amarillo y si es KCl azul. Este color es debido a la presencia de un defecto conocido como centro F que se forma por el atrapamiento de electrones en vacantes de naturaleza halógena. Actualmente se ha logrado comprender razonablemente bien algunos de los aspectos del mecanismo del crecimiento de dichos defectos el cual se divide fundamentalmente en dos etapas principales; en la primera tiene lugar un proceso de decaimiento excitónico no-radiativo que da surgimiento a los centros F y sus complementarios H. En la segunda etapa existe un proceso térmico asociado con el movimiento de los intersticiales halógenos y su subsecuente atrapamiento en los defectos, lo que al final conduce a la estabilización definitiva de los centros de color después de la irradiación.

Estos resultados han sido obtenidos fundamentalmente a partir de los estudios realizados con cristales de halogenuros alcalinos puros o contaminados con impurezas catiónicas divalentes. Los modelos teóricos actuales<sup>10,11,12,13</sup> han alcanzado una muy buena concordancia con las evidencias experimentales. Sin embargo, para dar una teoría definitiva del proceso de producción de centros F, es necesario llevar a cabo estudios

más sistemáticos para esclarecer totalmente algunos aspectos, como la inestabilidad térmica de las trampas intersticiales así como de la formación de las trampas mismas.

Por otra parte, respecto a las trampas, durante mucho tiempo se consideró, únicamente, a las vacancias como las trampas de los intersticiales; mientras que ahora se tiene bien establecido que éstos son atrapados por el (o los) dipolo(s) I-V (impureza divalente-vacancia). Sin embargo, respecto a este último punto se presenta la incógnita de si el atrapamiento es debido a la carga electrostática de la vacancia, por atracción Coulombiana; o si el intersticio es atrapado por el Campo de Deformación (de esfuerzos) creado por el par I-V. Es obvio que en el caso de impurezas divalentes ambos mecanismos de atrapamiento existen y de hecho pueden competir para dar la estabilidad necesaria al centro F. El poder discernir cual de éstos mecanismos es el responsable del atrapamiento de los intersticiales es una tarea difícil en el caso de los halógenuros alcalinos contaminados con impurezas catiónicas divalentes. A este respecto, el estudio de la formación y estabilidad de centros F en éstos cristales, contaminados con impurezas monovalentes, puede dar información sobre el mecanismo de atrapamiento preferencial ya que en este caso solamente operará el campo de esfuerzos y no la carga de la vacante aniónica.



## CAPITULO I.- DEFECTOS EN SOLIDOS

### I.1.-INTRODUCCION

La característica principal que poseen los sólidos cristalinos es la de tener una estructura periódica y ordenada. La hipótesis de que esta regularidad interna en la estructura del cristal exista, se confirma satisfactoriamente por la manifestación de formas geométricas externas, y de los análisis de difracción de Rayos X. Sin embargo, durante los últimos años se ha llegado a establecer que muchas de las propiedades experimentales importantes de los sólidos, no se pueden explicar sin suponer que los cristales reales contienen imperfecciones estructurales de diferentes tipos. Desde el punto de vista teórico, también se ha encontrado que el orden perfecto revelado por los análisis de difracción de rayos-X, no podrá existir jamás. El movimiento térmico de los átomos que componen el sólido es, en sí mismo, un tipo de imperfección en la estructura porque los átomos no siempre están en los puntos de la red en un modelo estático del cristal ideal. Además, como se verá más adelante, pueden surgir otros tipos de imperfecciones por razones puramente termodinámicas, es decir

cuando se eleva la temperatura del cristal. Esto tiene mucho que ver con el fenómeno de centros de color, por lo que a continuación exponemos una descripción preliminar de algunos defectos. Como antecedente para el presente estudio, los defectos más importantes son: a) iones intersticiales, b) sitios vacantes de la red y c) impurezas<sup>2</sup>.

## I. 2. -INTERSTICIOS Y VACANCIAS.

Los defectos puntuales en materiales cristalinos puros, son defectos de dimensiones atómicas que usualmente surgen de la presencia de una impureza, de la ausencia de un átomo de la matriz ó de la presencia de un átomo de la matriz en lugares normalmente no ocupados. Estos defectos se muestran en la fig. 1. Un átomo impureza que ocupa un sitio normal de la red se le llama una impureza sustitucional y un átomo que se encuentra en los intersticios, entre los átomos de la matriz, se le llama átomo intersticial; éste puede ser una impureza ó un átomo de la misma red. El que un átomo ocupe un sitio sustitucional ó intersticial depende del tamaño relativo del átomo respecto al tamaño del sitio. Normalmente, átomos pequeños ocupan sitios intersticiales y átomos grandes ocupan lugares sustitucionales. Finalmente a los sitios de la red vacantes se les llama vacancias.

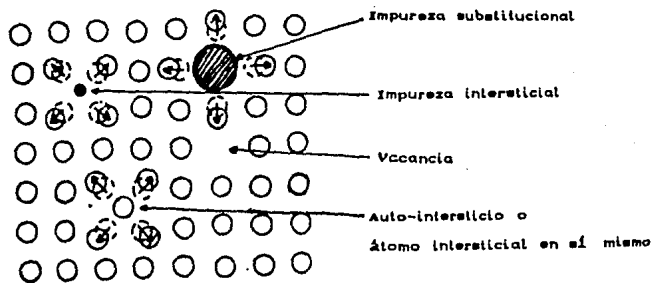
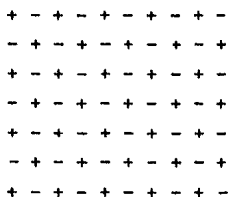


FIG. 1.-DEFECTOS PUNTUALES EN MATERIALES CRISTALINOS

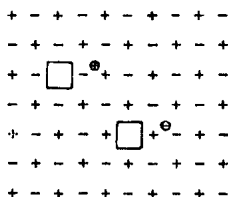
Es bien conocido, que los cristales de los halogenuros alcalinos muestran conductividad eléctrica a temperaturas elevadas; esto también es cierto para otros cristales polares. Frenkel fué el primero que puntualizó que este tipo de conductividad requiere de la postulación de imperfecciones cargadas móviles en los cristales reales. Los iones intersticiales y los sitios de la red vacantes son imperfecciones que tienen las propiedades necesarias para explicar el transporte de la materia que es observado en la electrólisis ó en experimentos de difusión en cristales<sup>1,2</sup>.

En la fig. 2.a se muestra una representación bi-dimensional de un cristal polar que no contiene defectos. En la fig.2.b se muestra un cristal con dos tipos de iones intersticiales. Uno de ellos ( $\ominus$ ) surge cuando un catión es removido de su sitio de la red normal, mediante algún proceso y se coloca en un sitio intersticial de la red; el otro ( $\oplus$ ) surge cuando un anión es desplazado en forma similar. Cuando uno remueve un anión o un catión a una posición intersticial se crea un sitio vacante de la red correspondiente, ya sea una vacancia catiónica o una vacancia aniónica. Estas imperfecciones se muestran también en la fig.2.b.



2(a)

FIG. 2(a) CRISTAL IONICO QUE NO CONTIENE DEFECTOS.



2(b)

FIG 2(b) DEFECTOS FRENKEL CATIONES Y ANIONES CON SUS CORRESPONDIENTES VACANCIAS.

Este mecanismo de formación de defectos es llamado el mecanismo de Frenkel, y la imperfección dual -ión intersticial junto con la vacancia- es conocido como un defecto Frenkel.



Podemos imaginar también un cristal en el cual no hay vacancias sino que contiene cationes y aniones intersticiales en proporciones estequiométricas. Pero hasta ahora no se ha encontrado un ejemplo de tales cristales.

La presencia de los defectos de Frenkel y los de Schottky en los cristales reales se puede deber a razones puramente termodinámicas. A saber, para que un cristal esté en equilibrio termodinámico a una temperatura dada, su energía libre debe tener un valor mínimo. Aunque se debe ceder energía contra las fuerzas de cohesión del cristal para formar un defecto, el aumento en la entropía debida a ello es la causa de que la energía libre sea un mínimo para una concentración definida de defectos a una temperatura dada. La concentración de equilibrio de los defectos se puede derivar rigurosamente de la Mecánica Estadística (ver Apéndice I) pero aquí daremos un enfoque sencillo y práctico al proceso observándolo como una reacción química en donde el equilibrio está determinado por la ley química de acción de masas. A partir de un cristal ideal se puede formular la producción de defectos Frenkel como sigue:

Ion normal		sitio		ión en		punto
en un punto	+	intersticial	=>	sitio	+	vacante
de la red		desocupado		intersticial		de la red

Si en un volumen unitario de cristal tenemos,  $n_i$  = número de iones en posiciones intersticiales en equilibrio;  $n_v$  = número de puntos vacantes de la red en equilibrio;  $N$  = número total de puntos de la red en el cristal ideal; y  $N_i$  = número de posiciones intersticiales posibles, la ley de acción de masas establece:

$$\frac{(n_i)(n_v)}{(N-n_v)(N_i-n_v)} = K(\tau) \quad \text{Ec. (1)}$$

donde  $K_{(\tau)}$  es la constante de equilibrio que a su vez es una función de la temperatura. El mecanismo de Frenkel requiere que  $n_i = n_v$ . Si la concentración de defectos es pequeña, la ec. (1) se simplifica de la siguiente manera:

$$n_i^2 = NN_i K_{(\tau)} \quad \text{Ec. (2)}$$

Si  $\xi_i$  es la energía de formación de un defecto Frenkel, entonces  $K_{(\tau)}$  depende de la temperatura en la forma siguiente:

$$K_{(\tau)} = \exp(-\xi_i/RT) \quad \text{Ec. (3)}$$

De las relaciones (2) y (3) obtenemos para  $n_i$ :

$$n_i = \sqrt{N N_i} \exp(-\xi_i/2kT) \quad \text{Ec. (4a)}$$

Si se toman en cuenta los cambios en el volumen que acompañan la formación del defecto así como los cambios en las frecuencias vibracionales de los iones que están alrededor del defecto, la ec. (4a) se modifica para dar:

$$n_i = \sqrt{ANN_i} \exp(-\xi_i/2kT) \quad \text{Ec. (4b)}$$

donde  $A$  es una constante.

En forma similar se puede mostrar que para los defectos Schottky (ver Apéndice) :

$$n_v = BN \exp(-\xi_s/2kT) \quad \text{Ec. (5)}$$

donde  $n_v$  es el número de vacancias iónicas positivas o negativas por unidad de volumen,  $N$  es el número de pares anión-cation en el cristal ideal,  $B$  es una constante y  $\xi_s$  es la energía requerida para formar un defecto Schottky (vacancia catiónica + vacancia aniónica con  $n_v \ll N$ ).



Cuando los radios iónicos son muy grandes la energía requerida para ubicarlos en posiciones intersticiales es muy grande comparada con la que se requiere para ubicar cationes intersticialmente. Por lo tanto, se espera que normalmente se formen de manera preferente los defectos de Frenkel catiónicos que los aniónicos. En forma análoga, para un cristal dado habrá una diferencia entre la energía requerida para formar un defecto Frenkel y la que se requiere para formar un defecto Schottky. Obviamente, el tipo de defecto que predomine en el cristal será el tipo de defecto que requiera de una energía de formación menor. Los cálculos que se han hecho de la energía de formación de defectos Schottky y la de los defectos Frenkel indican que el tipo de defecto que se forma es favorecido si hay aproximadamente igualdad en tamaño de cationes y aniones, y si la constante dieléctrica y la contribución de Van der-Waals a la energía de la red son bajas; los cristales de los halogenuros alcalinos son de este tipo. Los defectos Frenkel son favorecidos cuando existe diferencia considerable en tamaños iónicos y cuando la constante dieléctrica y la energía de Van der Waals son grandes. Se han hecho cálculos para  $\xi_c$  y  $\xi_i$  y los últimos valores encontrados son:  $\xi_c = 2.9$  eV para  $\text{Na}^+$  en NaCl, mientras que el valor que se calcula para  $\xi_i$  es de 1.9 a 2.0 eV para NaCl, KCl y KBr. Estos resultados teóricos indican que deben predominar los defectos Schottky en los cristales de los halogenuros alcalinos.

### I.3.- CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS CENTROS F

Otro tipo de defecto que aparece en un cristal se manifiesta al ser sometido éste a diferentes tratamientos; en particular los producidos por radiación ionizante. El centro F, conocido como el prototipo de los centros de color, es un defecto que aparece en el cristal cuando éste se expone a radiación de rayos-X o fotones ultravioleta. A continuación daremos la información de como se forman los centros F.

La carga efectiva en vacancias, iones intersticiales y iones impureza de cierta valencia conduce al apareamiento o asociación de estos defectos; esa misma carga les da también la propiedad de atraer y enlazar electrones y hoyos positivos que han sido liberados en el cristal por algún mecanismo. Así, se forman igual número de electrones y hoyos. La mayoría de los electrones se recombinan rápidamente con los hoyos esto es, los electrones son replegados en los iones despojados y reconstituyen los iones normales. Si antes de esto, sucede que un electrón libre vaga cerca de un catión intersticial C o cerca de una vacancia aniónica, o cerca de una impureza sustitucional catiónica de valencia mas grande que la de los

cationes de la red), este defecto cargado positivamente puede atrapar el electrón en su campo Coulombiano. Los hoyos positivos que escapan primero antes de la aniquilación, también vagan a través del cristal y son atrapados por los defectos cargados negativamente tales como las vacancias catiónicas o aniones intersticiales.

Con frecuencia, el centro formado por un electrón atrapado en un catión intersticial se refiere a un "átomo" intersticial. Este término también se aplica al centro formado por el atrapamiento de un hoyo positivo por un anión intersticial ( $x^-$  intersticial + hoyo positivo =  $x^0$  intersticial). La designación de "átomo" no se toma literalmente, ya que en general para los casos anteriores la distribución electrónica se traslapa en un número considerable de sitios de la red. Así, el electrón atrapado u hoyo puede ser representado como residente en cualquier instante dado en uno de los iones de los alrededores convirtiéndolo momentáneamente en un ión de carga positiva mas grande o mas pequeña (valencia mas grande o mas pequeña) respectivamente. Las mismas consideraciones hechas a los electrones u hoyos atrapados, son aplicados a otros defectos tales como vacancias aniónicas o catiónicas o a iones impureza. La distribución de carga del electrón o del hoyo, generalmente traslapa a la de los iones que rodean al defecto a una extensión considerable. La Fig. 4 muestra diferentes formas de

representar el centro neutral (centro F) formado por el atrapamiento de un electrón en una vacancia iónica negativa en un halogenuro alcalino.

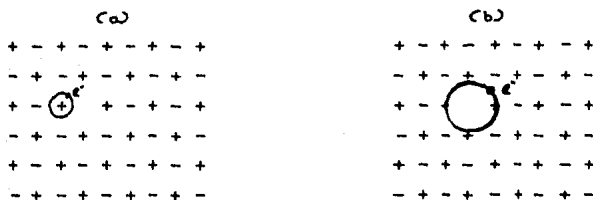


FIG. 4. -DOS FORMAS DE REPRESENTAR UN ELECTRON ATRAPADO EN UNA VACANCIA IONICA NEGATIVA (CENTRO F). (a) UN ATOMO ALCALINO EN EL PUNTO ADYACENTE A UN ION NEGATIVO DESAPARECIDO. (b) UN ELECTRON COMPARTIDO ENTRE LOS SEIS VECINOS DE UN PUNTO VACANTE DE LA RED.

Los centros F (electrón-atrapado) u hoyo-atrapado que se forman por irradiación de rayos-X de un cristal se pueden destruir calentando el cristal o iluminándolo con luz de la longitud de onda apropiada. Esto se explica por el hecho de que un electrón que está atrapado por un defecto cargado positivamente comprende un sistema análogo al átomo de hidrógeno. Como tal, tiene entonces varios estados excitados por lo que éste puede ser excitado por absorción de luz de la energía requerida. Con la absorción de energía suficiente, el electrón puede ser liberado completamente del defecto, en

representar el centro neutral (centro F) ( $F^{\bullet}$ ) formado por el atrapamiento de un electrón en una vacancia □ (iónica negativa en un halogenuro alcalino).

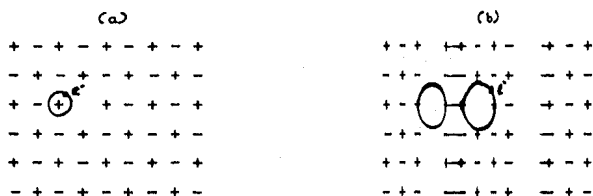


FIG. 4.-DOS FORMAS DE REPRESENTAR UN ELECTRO-ORION ATRAPADO EN UNA VACANCIA IONICA NEGATIVA (CENTRO F). (a) UN ATOMO ALCALINO EN EL PUNTO ADYACENTE A UN ION NEGATIVO DESAPARECIDO. (b) UN ELECTRON COMPARTIDO ENTRE LOS SEIS VECINOS DE UN PUNTO VACANTE DE LA RED.

Los centros F (electrón-atrapado) u hoyo-atrapado que se forman por irradiación de rayos-X de un cristal se pueden destruir calentando el cristal o iluminándolo con luz de la longitud de onda apropiada. Esto se explica por el hecho de que un electrón que está atrapado por un defecto cargado positivamente comprende un sistema análogo al átomo de hidrógeno. Como tal, tiene entonces varios estados excitados por lo que éste puede ser excitado por absorción de luz de la energía requerida. Con la absorción de energía suficiente, el electrón puede ser liberado completamente del defecto, en

analogía a la ionización de un átomo de hidrógeno. Si el electrón libre encuentra un hoyo positivo atrapado durante su migración a través del cristal, este puede caer en el hoyo y aniquilarlo. Las mismas consideraciones son aplicadas a la ionización de un centro hoyo-atrapado, seguido al cual el hoyo libre encuentra un electrón atrapado y es aniquilado. Estos procesos de formación y blanqueo (o aniquilación) de centros F y hoyo-atrapado se representan en el esquema de bandas que se muestra en la Fig. 5.

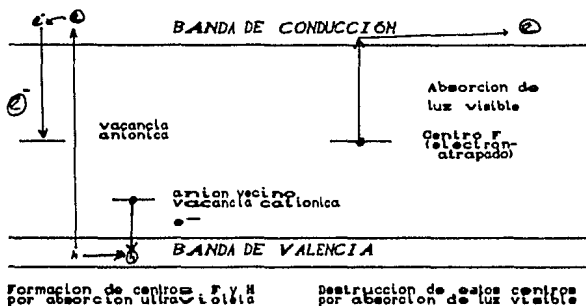


FIG. 5. - REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA FORMACION DEL CENTRO DE COLOR F Y SU DESTRUCCION.

Con una brecha de la banda prohibida del orden de 10 eV, la absorción de luz en el ultravioleta vacío corresponde a la liberación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Dado que la banda de valencia surge de los

electrones de valencia de los iones halogenuros, esto corresponde a remover un electrón de un ión halogenuro. A esta deficiencia de un electrón, se le llama "hoyo positivo" y el hoyo viene siendo como un electrón con una carga positiva. Desde un punto de vista químico y como ya se dijo antes, un hoyo sobre un ión halógeno transforma al ión en un átomo ( $X^- + \text{hoyo} = X^0$ ). El término "hoyo" nunca debe ser aplicado a la ausencia de un ión de un sitio de la red; a esta entidad se le llama "vacancia".

Como tanto el electrón como el hoyo positivo son libres para moverse, en principio debe manifestarse la fotoconductividad de este proceso. Por otro lado, la absorción de luz en la longitud de onda de la banda ultravioleta cercana no produce fotoconductividad. La luz de esta longitud de onda no es suficientemente energética para separar completamente al electrón y el hoyo positivo, los cuales permanecen enlazados uno a otro por atracción Coulombiana. La entidad eléctricamente neutra así formada, es un estado excitado del cristal y puede verse como una partícula libre que puede "vagar" o perderse a través del cristal, transportando energía pero sin ninguna carga eléctrica neta. El móvil "partícula" consistente de un electrón enlazado a un hoyo positivo es llamado un "excitón", y los estados de energía correspondientes a tal configuración son llamados los estados excitónicos.

### I.3.a).- MODELO DE CAJA INFINITA.

Existen varios modelos teóricos que tratan de dar una explicación al proceso de la absorción de los centros F. La mayoría de ellos comparten una característica: en la región de la vacancia, la energía potencial se parece a la de un pozo cuadrado tridimensional. En la Fig.6 se ilustra la parte esféricamente simétrica del potencial en el punto del ión. Esto es justamente el potencial electrostático generado por los iones en el cristal, tratados como cargas puntuales. La energía potencial es constante (igual a la energía de Madelung, típicamente de 9 eV) fuera de la distancia de los vecinos más cercanos aproximadamente a los 3 Å. A partir de ahí aumenta hasta alcanzar el valor promedio de  $-e^2/r$ . Esto sugiere presentar un modelo muy simple: el de un pozo cuadrado infinito tridimensional.

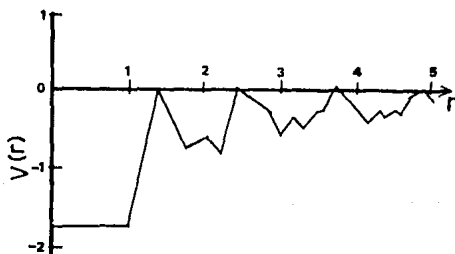


FIG. 6.-VARIACION DEL POTENCIAL ELECTROSTATICO  
CORRESPONDIENTE A LA PARTE SIMETRICA  
ESFERICAMENTE.



En este caso, el electrón que forma el centro F se asemeja al de la partícula en una caja tridimensional de potencial infinito. Consideremos por lo tanto una partícula que se mueve a lo largo del eje x. La energía potencial V de la partícula es cero para  $0 < x < L$ ; y se hace infinita para  $x \leq 0$  y  $x \geq L$ . Aquí se hace uso de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + (2m/\hbar^2)E\psi = 0 \quad (6)$$

donde E es la energía total de la partícula; en este caso la energía cinética. La solución general de la ecuación (6) está dada por:

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad \text{con } k^2 = (2m/\hbar^2)E$$

Las condiciones de la frontera requieren que se satisfaga:

$$\psi = 0 \quad \text{para } x=0 \quad \text{y} \quad \text{para } x=L$$

De la primera condición resulta que  $A = -B$ ; esto permite soluciones del tipo  $\sin(kx)$ . Aplicando la segunda condición a la frontera, se singularizan únicamente aquellas soluciones para las cuales:

$$\text{sen}kl = 0 \quad \text{ó} \quad kn = n\pi/L \quad \text{con } n=1,2,3,\dots$$

Por lo tanto, las soluciones obtenidas son ondas estacionarias de la forma:

$$\psi_n = C \text{sen}(n\pi x/L) \quad \dots\dots(7)$$

Para cada valor de  $n$  hay una función de onda  $\psi_n$  correspondiente a una energía dada por:

$$E_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m = \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2mL^2 \quad \dots\dots(8)$$

Claramente se ve que el espectro de energía consiste de niveles discretos y la separación depende de  $L^2$  y  $n^2$ . La constante  $C$  de la ecuación (2) se puede obtener al conocer el estado  $\Psi_n$  de la partícula.

Para una partícula en una caja de potencial cúbico tridimensional de lado  $L$ , las soluciones están dadas por una extrapolación de ondas estacionarias de la forma:

$$\Psi(x,y,z) = C \text{sen}(n_x \pi x/L) \text{sen}(n_y \pi y/L) \text{sen}(n_z \pi z/L)$$

donde  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  son enteros  $\geq 1$ . Los niveles de energía están dados por:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = (h^2 \pi^2 / 2mL^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \dots\dots (8)$$

La partícula representada por alguna de las funciones de onda  $\Psi(x, y, z)$  descritas arriba se dice que está en un "estado" dado. Aquí debemos hacer notar que un nivel de energía puede corresponder a varios estados; por ejemplo, los valores enteros  $(1, 1, 2)$ ,  $(1, 2, 1)$ ,  $(2, 1, 1)$  todos corresponden al mismo nivel de energía, aunque estos corresponden a diferentes funciones de onda. A este nivel de energía se dice que está triplemente degenerado.<sup>3</sup>

### I.3.b.-MODELOS DE CREACION DE LOS CENTROS F

Un problema importante que ha enfrentado el estudio de los centros de color ha sido el mecanismo de la creación de defectos en los halogenuros alcalinos por radiación ionizante. Durante mucho tiempo se tuvo en mente el proceso de un desplazamiento directo de iones por colisión elástica con los fotoelectrones<sup>5</sup>. Sin embargo como veremos más adelante, la explicación del proceso real no ha sido una tarea fácil y a lo largo de los años se han venido proponiendo una variedad de mecanismos que involucran en primera instancia la conversión de la energía de excitación electrónica en una forma capaz de fabricar defectos en la red<sup>10,18</sup>.

Para ello daremos primero, algunas características principales respecto a la forma de las curvas de coloración por irradiación-X a temperatura ambiente. Uno de los efectos principales de la radiación ionizante en los halogenuros alcalinos es la producción de centros F; esto es, vacancias iónicas negativas en donde hay un electrón atrapado en cada una

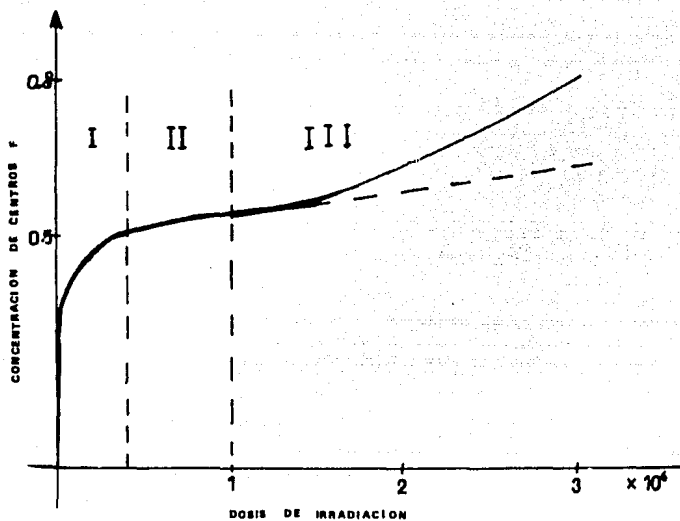


FIG-7 ETAPAS DE LA CURVA TÍPICA DE COLORACION DE CENTROS F EN CRISTALES HALOGENUROS ALCALINOS

de ellas. No hubo demasiado problema para explicar el origen de los electrones, dado que la absorción de la radiación ionizante conduce a la producción de un gran número de electrones libres, los cuales pueden ser atrapados en cualquier vacancia iónica negativa presente en el cristal, formando así un centro F. Sin embargo, la explicación del origen de las vacancias iónicas negativas o mejor aún de las "trampas" de los electrones y sus características ha sido una labor mucho más difícil.

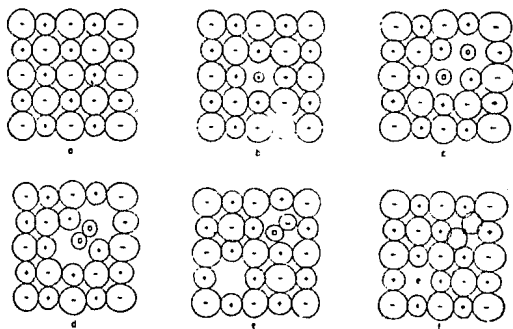
Se entiende por curva de coloración de centros F a la evolución de la concentración de centros F o intensidad de la banda-F como función del tiempo acumulado de exposición a la radiación ionizante. Originalmente, en 1956 Gordon y Nowick<sup>6</sup> identificaron algunas regiones, relativamente distintas, en el comportamiento de las curvas de coloración. Cada curva se puede descomponer en tres etapas: la etapa primaria (I) en la cual la coloración es rápida y se satura después de una exposición relativamente corta (II), y una tercera etapa (III) que surge muy lentamente y muestra signos de saturación únicamente para exposiciones muy largas. La etapa primaria varía completamente de una muestra a otra, mientras que la segunda etapa no tiene mucha influencia respecto al origen de la muestra. La etapa primaria o extrínseca se atribuyó originalmente a la población de vacancias aniónicas ya existentes en el cristal, y la

segunda etapa a un proceso de creación de defectos intrínseco o cuasi-intrínseco.<sup>2</sup> (Ver Fig.7).

A lo largo de las tres últimas décadas se han propuesto una gran variedad de modelos para la descripción de las curvas de coloración F, por lo que a continuación daremos una breve evolución de dichos modelos hasta la actualidad.

En el año de 1954, poco tiempo después de que apareció el trabajo de Seitz<sup>5</sup> en donde él expone un mecanismo de creación de centros F, Varley<sup>7</sup> (1954a,b) propone un mecanismo de creación de defectos con bases muy diferentes a las que se conocían hasta el momento. Mientras que el mecanismo de Seitz presupone a las dislocaciones como las fuentes productoras de pares de vacancias, ya que se pensaba, que debería de haber una concentración de vacancias suficientemente grande para soportar la concentración de saturación de los centros F; Varley considera a la creación de defectos como un mecanismo de ionización múltiple de un ión halógeno. Este mecanismo se resume a lo siguiente: a) un ión halógeno pierde dos o más electrones, de tal manera que queda cargado positivamente, Fig.8a,b; b) El ión cargado positivamente se encuentra ahora en una posición altamente inestable, puesto que el potencial de red (de Madelung) requiere de la presencia de un ión negativo,

por lo que es arrojado hacia una posición intersticial en un periodo comparable a una vibración de la red, Fig. 8c,d; y c) la subsecuente relajación estabiliza a los defectos y conduce a la captura de un electrón por la vacancia (para formar un centro F), y la captura de un electrón por el intersticial (para formar un centro H estable).



**FIG. 8.-REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA CREACION DE DEFECTOS TIPO FRENKEL DESPUES DE LA DOBLE IONIZACION DE UN ION HALOGENO EN UNA RED HALOGENURO-ALCALINA.**

Un poco después surgió la proposición de otro mecanismo pero no había recibido mucha atención. Sin embargo, este mecanismo dió pie al proceso más aceptable planteado en los

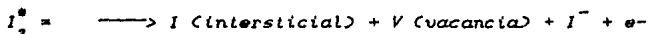


modelos actuales como se verá posteriormente. Este surgió de la examinación del mecanismo de la formación de defectos por interacción de átomos halógenos adyacentes con su vecino inmediato, realizado por Williams<sup>8</sup> (1962) quién puntualizó que en el caso de una sola ionización de un anión aislado, había una probabilidad finita de desplazamiento atómico via conversión de energía potencial (electrónica) en energía cinética. En aquel entonces se encontraron estados anti-simétricos que conducen a la formación de configuraciones capaces de impartir energía cinética del orden de la energía de enlace del complejo molecular  $Cl_2^-$ . El problema consistía en que si esta energía era suficiente para producir defectos de tipo Frenkel en una cantidad suficientemente grande para que fuera notoria su observación experimental.<sup>9</sup>

El mecanismo propuesto por Hersh<sup>9</sup> (1965) y Pooley<sup>10</sup> (1965, 1966) involucró en la producción de defectos un mecanismo de decaimiento excitónico. Estos autores presentaron su investigación en forma independiente y simultánea en el Simposio Internacional de Centros de Color en Halogenuros Alcalinos en Urbana, Illinois (1966). Ambos basaron sus modelos respectivos esencialmente en el mismo conjunto de observaciones. El primero de ellos se basó en la aparente relación inversa entre la dependencia de la temperatura de la eficiencia luminiscente intrínseca sobre la excitación

fundamental y la producción de los centros F y  $V_2$  en KI. Experimentalmente se conocía que la luminiscencia intrínseca producida por la recombinación del excitón disminuía rápidamente entre 363°K y 383 °K mientras que en éste mismo rango de temperaturas la producción de centros F y  $V_2$  aumenta rápidamente. Abajo de 90°K la producción de centros F es muy pequeña y a 4°K ésta es únicamente de 0.02 de la de KCl.

La segunda aportación importante en aquel entonces, fué la observación de que los centros F podían ser creados en KI por absorción de luz ultravioleta cerca de la absorción fundamental y la dependencia de la temperatura de la creación de centros F es la misma que para rayos-X. Hersh puntualizó que estos factores experimentales podrían tomarse en cuenta en términos de algún tipo de proceso excitónico; y se consideró que:



donde  $I_2^*$  es el excitón cuyo decaimiento no-radiativo provee la energía para dicho proceso.

Pooley<sup>10</sup> (1966) hizo una proposición muy similar basada sobre la misma información experimental, explicando el hecho de que los defectos pueden ser creados en producción apreciable por fotólisis ultravioleta y que la creación de centros F aumenta abruptamente en el mismo rango de temperaturas donde existe una pérdida drástica en la eficiencia luminiscente. Propuso entonces que la energía alcanzada durante la recombinación excitónica vía el modo no radiativo podría ser usado para iniciar el remplazamiento de colisiones en el arreglo compacto de  $I^-$  en la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

Pooley plantea su modelo en forma matemática de la siguiente manera: Si las transiciones no radiativas conducen a la producción del centro F entonces la razón de la producción de centros F está dada por:

$$\frac{dFCT)}{dt} \propto \frac{RCT)}{1 + RCT)}$$

donde  $RCT)$  es la razón de probabilidad de la transición no-radiativa, a la radiativa.

Posteriormente, surgieron una serie de estudios

relacionados principalmente con la dependencia de la producción de centros F, con la temperatura. [E. Kotomin, I. Fabrikant e I. Tale<sup>41</sup> (1977), y K.J. Kao y H.M. Perlman<sup>42</sup> (1979)]. Además, de la dependencia con la temperatura, en éstos trabajos se manifiestan ciertas evidencias de que en muestras cristalinas de KCl dopadas con  $\text{Eu}^{2+}$  (impureza divalente) se produce una asociación de dipolos Impureza-Vacancia (I-V), la cual es destruida al recibir la radiación y la impureza divalente se convierte en impureza de un sólo estado de valencia produciendo así, además de los centros F, una banda de absorción de  $\text{Eu}^+$ ; la cual aumenta en la medida que aumenta la dosis de radiación y disminuye (o se destruye) la concentración de  $\text{Eu}^{2+}$ . A partir de entonces se habla de trampas de electrones que no conducen necesariamente, pero que sí intervienen en el proceso de la creación del centro F, de aquí que en los modelos posteriores sea involucrado dicho fenómeno.

En 1979 G. Guillot y A. Nouailhat<sup>43</sup> proponen un modelo en el que la razón de creación de los centros F es una función de varios procesos secundarios de tipo termodinámico que tienen lugar después de un evento primario que es la creación de pares de Frenkel: Un intersticio halógeno libre puede recombinarse ya sea con un centro F o puede ser atrapado en algún lugar

desconocido. Las investigaciones cuantitativas de sus resultados son planteadas en un par de ecuaciones basadas en el tratamiento de reacciones de difusión limitada de Waite<sup>14</sup>:

$$\frac{dt}{dt} = a\epsilon - \sigma_F tF - \left(\frac{dt}{dt}\right)_s$$

$$\frac{dF}{dt} = a\epsilon - \sigma_F tF$$

$$c = \frac{Vj}{ed}$$

$c$  = factor de densidad de energía almacenada sobre un cristal irradiado con electrones. Varía entre  $10^{10}$  y  $5 \times 10^{21}$  eV/cm<sup>3</sup>.

donde  $t$  y  $F$  son las concentraciones de intersticiales halógenos libres y centros  $F$ ;  $a$  es la eficiencia del evento primario (eficiencia de la producción de pares de Frenkel), y  $\sigma_F$  es el coeficiente que fija la sección de recombinación entre intersticiales y vacancias ( $\sigma_F = 4\pi R_F D$  con  $R_F$  igual al radio de reacción y  $D$  es el coeficiente de difusión intersticial). En este modelo está involucrado también un mecanismo de nucleación inhomogénea de intersticiales ( $V_4$ ) (dt-intersticiales) en la proximidad de algunas impurezas residuales. Los aglomerados de centros  $V_4$  son originarios de la interacción entre un intersticial móvil y otro atrapado temporalmente por una

impureza.

La razón de producción de los daños creados por radiación ionizante en los halogenuros alcalinos es afectada seriamente por la naturaleza de las reacciones secundarias, las cuales ocurren después de la producción primaria de los centros F y H, que químicamente son equivalentes a los átomos halógenos intersticiales. Por otro lado, los diferentes tipos de impurezas juegan un papel muy importante en estas reacciones, las cuales actúan como trampas de los centros H. Estos se mueven en la red a muy bajas temperaturas. Es por ello que para los inicios de la década de los 80's, la atención estuvo dirigida hacia los mecanismos en los que las impurezas influían fuertemente en la producción de centros F (en irradiaciones hechas a temperatura ambiente). Se reconoció que las impurezas catiónicas divalentes sustitucionales, tenían un efecto importante en el crecimiento de las curvas de dichos centros. Como consecuencia de esto último resulta un rápido crecimiento de la primera etapa de producción de los centros F, mientras que la última etapa, correspondiente a las grandes dosis de irradiación, cambia en forma muy complicada ya que está relacionada con las reacciones secundarias del proceso.

Por otra parte, a partir de los estudios sobre mediciones ópticas, de la conductividad térmica y de microscopía electrónica en cristales irradiados ya se ha aceptado, que los aglomerados de halógenos intersticiales son el producto preferente para altas dosis de irradiación. La presencia de impurezas catiónicas divalentes altera significativamente el tamaño y el número de aglomerados, lo cual sugirió a partir de allí un proceso de nucleación heterogénea.

Sobre la base anterior Comins y Carragher<sup>15</sup> proponen una nueva explicación de las relaciones observadas experimentalmente entre el crecimiento de defectos y la concentración de impurezas catiónicas divalentes. Dichos autores incorporan en su modelo la estabilización de los centros H y los defectos halógenos di-intersticiales en los dipolos V-I (vacancia-impureza) o agregados de dichos dipolos. Las ecuaciones cinéticas de este modelo son:

$$\frac{df}{dt} = p - \sigma if \quad (1)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = p - \sigma if - \sum_j [a_{ij} (n_{Dj} - n_{2j} - n_{1j})]$$

$$+ \alpha_{2j} (n_{1j} - k_{1j} n_{1j}) - 2k_{2j} n_{2j} \quad (2)$$

$$\frac{dn_{1j}}{dt} = \alpha_{1j} (n_{Dj} - n_{2j} - n_{1j}) - \alpha_{2j} (n_{1j} - k_{1j} n_{1j}) \quad (3)$$

$$\frac{dn_{2j}}{dt} = \alpha_{2j} (n_{1j} - k_{2j} n_{2j}) \quad (4)$$

$$f = i + \sum_j (n_{1j} + 2n_{2j})$$

donde  $p$  es el factor de crecimiento, los centros  $H$  (denotados por  $i$ ) son móviles o libres y pueden ser atrapados por los dipolos  $I-V$  o por los agregados dipolares en una configuración  $j$  para formar los centros del tipo  $H_D$  (denotados por  $n_{1j}$ ) o en forma de trampas de los defectos halógenos di-intersticiales, (denotados por  $n_{2j}$ ).

En este modelo se incorpora la estabilidad de los centros  $H$  y los defectos halógenos di-intersticiales en los dipolos  $I-V$  (impureza-vacancia) o en los agregados de tales dipolos, así como los mecanismos de desatrapamiento intersticial. Las soluciones numéricas y las aproximaciones analíticas de las ecuaciones reproducen la dinámica del crecimiento del centro  $F$  y los factores dependientes de la temperatura encontrados en los estudios experimentales. Aquí se hace notar que los diferentes tipos de impurezas juegan un papel muy importante en



estas reacciones dado que actúan como trampas para los centros H, los cuales son movibles a muy bajas temperaturas.

En este trabajo se concluye que los detalles precisos de los procesos de desatrapamiento no son claros, dado que se puede involucrar la captura de los electrones por los defectos di-intersticiales atrapados. El modelo establece distintas analogías entre el rápido decaimiento de los defectos durante la irradiación en el que ocurren las recombinaciones entre los centros intersticiales y las vacancias; en forma semejante a los efectos que ocurren durante los experimentos de blanqueo óptico con luz en el rango de la banda F. Aquí los centros F liberan los electrones los cuales son capturados predominantemente por los centros  $V_2^m$ , ocurriendo un decaimiento mutuo de estos defectos complementarios. Finalmente, se manifiesta el interés por la dependencia de la cuasisaturación de los centros F con la intensidad y reproduce los cambios reversibles en la concentración de saturación con los cambios en la intensidad de la irradiación. En la fig. 9 se muestran algunos de los resultados predichos por este modelo y su ajuste con las evidencias experimentales.

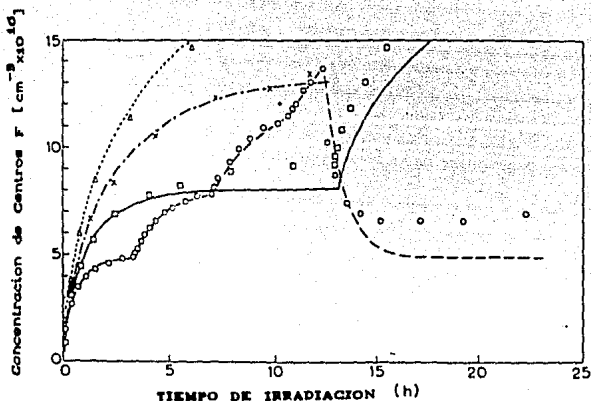


FIG. 9.- CURVAS DE CRECIMIENTO EXPERIMENTAL Y TEORICA PARA LOS CENTROS F EN CRISTALES DE KCl. O: crecimiento y decaimiento del centro F de un cristal A irradiado secuencialmente a 208, 278, 258, 288 y 208 K; □: crecimiento del centro F para un cristal B irradiado a 278 K; X: crecimiento del centro F para un cristal C irradiado a 258 K; Δ: crecimiento del centro F para un cristal D irradiado a 288 K. Las curvas ---, —, -.-, -.-.- y . . . . . representan el crecimiento teorico para los cristales A, B, C y D respectivamente.

Comins y Carragher hacen notar que su trabajo tiene ciertos factores en común (y ciertas diferencias en detalle) con el modelo de Aguilar et al, propuesto simultaneamente; sin embargo el modelo de Aguilar considera grandes concentraciones de impurezas y grandes dosis alcanzando a delinear la región III en la producción de los centros F complementando el estudio de Comins y Carragher, que sólo trabaja sobre la primera y segunda etapas.

Siguiendo esta línea de pensamiento han surgido un gran número de procesos de creación de centros F. Sin embargo, aunque el proceso primario de daños por radiación ionizante en los halogenuros alcalinos parecía ser un simple mecanismo de ionización que involucraba un decaimiento de excitones no-radiativo, la cinética de la coloración F en realidad tiene un comportamiento más complejo. En particular a temperatura ambiente (RT). La mayoría de los modelos discutidos en la literatura, atribuyen lo anterior a procesos inducidos térmicamente involucrando intersticios. Para 1981 M. Aguilar<sup>16</sup> et al, proponen un modelo de Nucleación Heterogénea, ya que el modelo que suponían con anterioridad de Nucleación Homogénea de cúmulos intersticiales a través de la agregación de intersticio en intersticio, tenía una serie de fallas como las siguientes: i) se predice que el número de cúmulos intersticiales debía ser mas pequeño y su tamaño mas grande para muestras dopadas que para muestras puras. Los trabajos de Hobbs<sup>17</sup> hechos por medio de microscopia electrónica difieren de estos resultados; y sugirieron, desde entonces, que un modelo de nucleación heterogénea sería más apropiado. Y ii) No se toma en cuenta la estabilidad térmica de los diferentes centros intersticiales.



El atrapamiento de estos intersticios conduce a la estabilización de su pareja, el centro F, el cual puede ser detectado después de la irradiación.

Este modelo ignora fenómenos tales como la formación de centros de color cargados ( $F^+$  y  $F^-$ ) así como de centros complejos de tipo F: H, R, N y coloides. Además, la etapa que es relativamente plana (etapa de saturación), esto es la etapa intermedia entre las etapas I y III, sugiere que un centro intersticial muy inestable está bloqueando el proceso de aglomeración intersticial por radiación inducida y está impidiendo la formación de los agregados más estables.

Este modelo se representa en forma matemática con seis ecuaciones diferenciales lineales, las cuales involucran las concentraciones de los centros F ( $f$ ), de los intersticios libres I ( $i$ ), de las trampas vacías  $S_0$  ( $s_0$ ) y los correspondientes centros intersticiales después de la captura, de un halógeno intersticial  $S_1$  ( $s_1$ ), de dos  $S_2$  ( $s_2$ ) o más agregados de centros A ( $a$ ). El cambio con respecto al tiempo de la concentración de estos centros está dado por el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{df}{dt} = g - \sigma if \quad (1)$$

$$\frac{di}{dt} = g - \sigma i s_0 - \sigma i s_1 - \sigma i s_2 + a s_2 - \sigma_a i a - \sigma if \quad (2)$$

$$\frac{ds_0}{dt} = - \sigma i s_0 \quad (3)$$

$$\frac{ds_1}{dt} = a s_1 - \sigma i s_1 + \sigma i s_2 \quad (4)$$

$$\frac{ds_2}{dt} = \sigma i s_1 - a s_2 - \sigma i s_2 \quad (5)$$

$$\frac{da}{dt} = \sigma i s_2 \quad (6)$$

donde  $\sigma$  representa la sección de captura la cual se ha considerado igual para todas las trampas de los intersticiales. Para los agregados A, la constante de dicha captura  $\sigma_a$  se supone que es proporcional a la superficie del aglomerado. Esto implica que  $\sigma_a = n_a^{1/3} \sigma$ , donde  $n_a$  es el promedio de intersticiales por aglomerado. En la figura 10 se ilustra uno de los

resultados de este modelo, para el caso en el que  $\alpha = 0$ ; lo que significa que todos los centros son muy estables. La curva de coloración-F, es simulada por computadora y corresponde a los siguientes parámetros:  $g=10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $\sigma=10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $s_0=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Posteriormente veremos que este tipo de curva se manifiesta en varios de nuestros resultados experimentales.

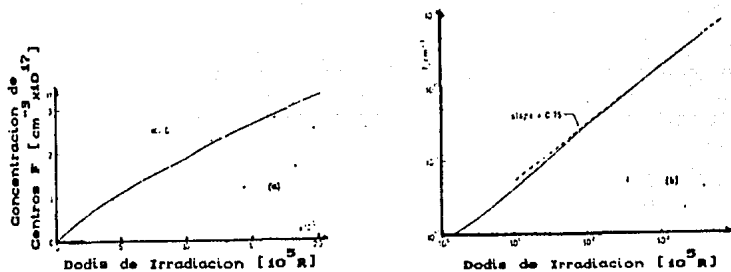


FIG. 10. - (a) CURVA DE COLORACION F SIMULADA POR COMPUTADORA PARA EL CASO  $\alpha=0$  (TODOS LOS AGREGADOS SON ESTABLES). (b) ANALISIS LOG-LOG DE LA CURVA, MOSTRANDO UNA DEPENDENCIA APROXIMADA DE  $t^{0.75}$ .

Otro resultado importante obtenido por Aguilar en su Modelo es que las tres etapas observadas en la curva experimental aparecen claramente en la curva simulada por computadora tal como se puede observar en la figura 11.

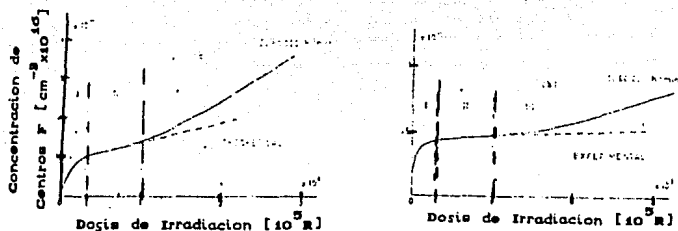


FIG. 11. - (a) SIMULACION POR COMPUTADORA DE LA CURVA DE COLORACION-F PARA  $\alpha=5 \text{ s}^{-1}$ ,  $S_0=10^{17}$  Y  $g=10^{15} \text{ s}^{-1}$  (CORRESPONDE APROXIMADAMENTE A 60 000 R/min). (b) CURVA DECOLORACION EXPERIMENTAL PARA NaCl IRRADIADO A LA MISMA RAZON DE DOSIS.

Entre otros resultados importantes que surgió al tratar de caracterizar las curvas de coloración en muestras dopadas con impurezas divalentes, está el hecho de que la concentración de los centros F en la primera etapa es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de los cationes divalentes introducidos en el cristal. Esta es una evidencia experimental corroborada por una gran cantidad de investigadores y es un resultado de la mayoría de los modelos propuestos; en particular, el modelo de Agullar predice esta relación para halogenuros alcalinos dopados, como una consecuencia del blanqueo térmico del centro intersticial  $S_1$ . Lo cual muestra evidentemente que las vacancias libres no son las responsables



fundamentales del atrapamiento de los intersticiales durante la etapa I.

En 1984 S. Ramos et al<sup>10</sup>, presentaron un modelo para la producción de centros F en los halogenuros alcalinos dopados con impurezas catiónicas divalentes que pueden cambiar su estado de valencia al ser sometidos a irradiación ionizante. En este modelo se supone también que la producción de centros-F inducidos por radiación en los halogenuros alcalinos, involucra dos mecanismos: (1) Un evento primario el cual, a través de un proceso de decaimiento excitónico no radiativo, da surgimiento a los centros F y sus complementarios H. y (2) un proceso térmico asociado con el movimiento de los intersticiales halógenos (H) y su subsecuente atrapamiento en los defectos, lo cual conduce a la estabilización definitiva de los centros de color después de la irradiación. Respecto a este último punto, mucho tiempo se consideró que en los cristales de los halogenuros alcalinos dopados con impurezas metálicas divalentes ( $M^{2+}$ ) las trampas fundamentales para los defectos móviles halógenos eran las vacancias catiónicas aisladas introducidas en el cristal para preservar la neutralidad de la carga. Esta idea surgió principalmente al observar que la cantidad de coloración ( $n_{p_0}$ ) de la primera etapa era proporcional a la raíz cuadrada de la

concentración de impurezas divalentes. Sin embargo, en la actualidad se han obtenido una gran cantidad de evidencias experimentales que muestran que los dipolos (I-V) impureza vacancia, cada uno constituido por la impureza  $M^{2+}$  y una vacancia catiónica vecina, actúa como la trampa dominante para los defectos H.

Motivados por estas evidencias, dichos autores<sup>10</sup> desarrollaron recientemente un modelo en el cual fue incorporado un proceso de nucleación heterogénea y el entendimiento actual de la naturaleza del atrapamiento de los centros intersticiales. En este modelo se considera a los dipolos I-V o agregados dipolares aislados como las trampas fundamentales para los intersticios halógenos.

Las hipótesis planteadas en este modelo son las mismas que emplearon H. Aguilar, et al en su modelo, es decir: (1) la captura de un defecto intersticial halógeno (H) por la trampa dipolar I-V que existe desde el inicio produciendo un centro  $S_1$ , lo cual es responsable del crecimiento de los centros F, esto es de la etapa I de la curva de coloración. Y (2) el atrapamiento de un intersticio adicional por  $S_1$  genera un nuevo centro ( $S_2$ ) cuya estabilidad es menor que la del  $S_1$ . Sin embargo, el atrapamiento de uno o más intersticios por  $S_2$  convierte ese centro en un agregado denominado centro A

estable, el cual es responsable del crecimiento en la etapa III.

Por otro lado, otra forma en la cual estos dipolos pueden variar es a través de la captura de electrones libres durante el proceso de la irradiación para llegar a tener los estados  $M^+$  o  $M^0$ . Se supone que éstos últimos estados tienen otras capacidades de atrapamiento de intersticiales que las que tienen los  $M^{2+}$ . En el modelo también está incluida la posibilidad de captura de un hoyo por éstos estados reducidos, eso les permitiría regresar a su estado original  $M^{2+}$ . Con estas suposiciones básicas, Ramos et al postulan un conjunto de diez ecuaciones diferenciales lineales, las cuales son mostradas a continuación:

$$\frac{df}{dt} = g - \sigma_0 f t, \quad (1)$$

$$\frac{dt}{dt} = g - \sigma_0 t (f + s_0 + s_1 + s_1 + n_a^{2+/3} \omega) + \beta s_1 + \alpha s_2, \quad (2)$$

$$\frac{ds^0}{dt} = -\sigma_0 t s_0 + \beta s_1 - b_2 + s_0 e + b h m^+, \quad (3)$$

$$\frac{ds^1}{dt} = -\sigma_0 t s_1 + \sigma_0 t s_0 - \beta s_1 + \alpha s_2, \quad (4)$$

$$\frac{ds_1}{dt} = \sigma_0 i s_1 - \sigma_0 i s_2 - a s_1, \quad (5)$$

$$\frac{da}{dt} = \sigma_0 i s_2, \quad (6)$$

$$\frac{dm}{dt} = e(b_2 s_0 - b_+ m^+) + h(m^0 - m^+), \quad (7)$$

$$\frac{dm^0}{dt} = b_+ e m^+ - b h m^0, \quad (8)$$

$$\frac{de}{dt} = \rho - e(b_2 s_0 + b_+ m^+ + \sigma_0 h), \quad (9)$$

$$\frac{dh}{dt} = \rho - h(b_+ m^+ + m^0) + \sigma_0 e, \quad (10)$$

donde  $f$ ,  $i$  y  $s_0$  representan la concentración de centros  $F$ , intersticiales libres y trampas vacías, respectivamente;  $s_1$ ,  $s_2$  y  $a$  representan a las concentraciones de los centros intersticiales ya mencionados. En las figuras 12 y 13 se muestran las curvas de coloración  $F$  y la evolución de la concentración de los estados de valencia de  $M^{2+}$ ,  $M^+$  y  $M^0$ , así como los electrones y los hoyos libres en función del tiempo de irradiación, simuladas por computadora.

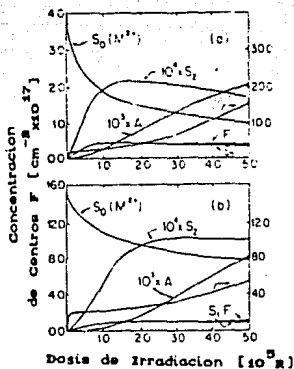


FIG. 12.- EVOLUCION DE LA CONCENTRACION DE DIFERENTES TRAMPAS RESPECTO A LA DOSIS DE IRRADIACION SIMULADAPOR COMPUTADORA , PARA LA RAZON DE p/g = 500 Y  $\gamma$ - PARA LAS CONCENTRACIONES DE IMPUREZA: (a)  $S_0 = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Y (b)  $S_0 = 15 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . (REF. 13).

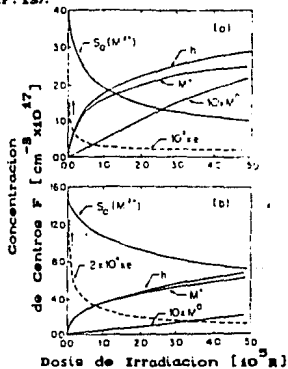


FIG. 13.- EVOLUCION DE LA CONCENTRACION DE LOS ESTADOS DE VALENCIA M<sup>2+</sup>, M<sup>+</sup> Y M<sup>0</sup>, SIMULADAS POR COMPUTADORA, ASI COMO LA DE LOS ELECTRONES Y HUECOS LIBRES EN FUNCION DEL TIEMPO DE IRRADIACION CORRESPONDIENTE A LOS MISMOS PARAMETROS EMPLEADOS PARA LA OBTENCION DE LAS CURVAS DE LA FIG. 12. (REF. 13).

Algunos de los efectos encontrados por J. Rubio<sup>19,20</sup> et al en los halogenuros alcalinos como NaCl, KCl, KBr y KI dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$  e irradiados con rayos-X, a temperatura ambiente son los siguientes: (a) se reduce el número de dipolos (I-V) aislados (b) aumenta el número de electrones atrapados (c) cambia el estado de valencia de los iones impureza divalentes y (d) aumenta la razón de agregación de dipolos.

Con el mismo lineamiento, J. Rubio O. y colaboradores<sup>20,21</sup> sugirieron posteriormente, un modelo para la influencia de agregados de impurezas en la producción de centros F de los halogenuros alcalinos. En dicho trabajo se muestra que la eficiencia de la coloración puede disminuir al aumentar la concentración de impurezas. Además, el modelo toma en cuenta un hecho experimental que se observa con frecuencia, y que no se había explicado; el fenómeno consiste en que la curva de coloración para una muestra altamente dopada puede cruzar a aquella que está dopada ligeramente después del crecimiento inicial, de tal manera que se alcanza más coloración durante la etapa dos de la curva de crecimiento de los centros F para las concentraciones más bajas.

Las ideas básicas de este modelo están expresadas en un conjunto de diez ecuaciones diferenciales lineales, como en el modelo sugerido por el punto 4.1 del pero con algunas variaciones; las cuales promueven una nueva explicación a la relación de  $n_{F0}$  que es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas. A continuación mostramos dichas ecuaciones.

$$\frac{df}{dt} = g - \sigma f \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dl}{dt} = & g - \sigma l (c_f + s_0 + s_1 + s_2 + n_1^{2/3} \alpha) + \beta s_2 \\ & + \alpha s_2 - \sigma l (\rho_0 + \rho_1 + \rho_2) + \gamma \rho_2 + \eta \rho_2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{ds_0}{dt} = -\sigma s_0 + \beta s_1 - c_1 (s_0^2 + s_0 \rho_0) \quad (3)$$

$$\frac{ds_1}{dt} = -\sigma s_1 + \sigma s_0 - \beta s_1 + \alpha s_2 \quad (4)$$

$$\frac{ds_2}{dt} = \sigma s_1 - \sigma s_2 - \alpha s_2 \quad (5)$$

$$\frac{da}{dt} = \sigma s_2 \quad (6)$$

$$\frac{dp_0}{dt} = -\sigma p_0 - \gamma \rho_1 + \frac{c}{z} (s_0^2 - 2s_0 \rho_0) \quad (7)$$

$$\frac{dp}{dt} = \alpha_1 \rho_0 - \alpha_2 \rho_1 - \gamma \rho_1 + \eta \rho_2 \quad (8)$$

$$\frac{dp}{dt} = \alpha_1 \rho_1 - \eta \rho_2 \quad (9)$$

$$\frac{dq}{dt} = c_1 s_0 \rho_0 \quad (10)$$

Como hemos mencionado, varios investigadores han desarrollado modelos teóricos para la producción del centro F en cristales de los halogenuros alcalinos dopados con iones de impureza divalentes ( $M^{2+}$ ). En todos estos modelos se ha incorporado un proceso de nucleación heterogénea y el entendimiento actual de la naturaleza del atrapamiento de los centros intersticiales. Las soluciones numéricas de las ecuaciones cinéticas involucradas en estos modelos, concuerdan cualitativamente bien con los factores más importantes de los efectos determinados experimentalmente, para la radiación con rayos-X y rayos- $\gamma$  en el tipo de cristales mencionados. En algunos casos se ha alcanzado una concordancia semicuantitativa entre el modelo y el experimento, como se puede ver en la figura 14, donde se muestra entre otros efectos, el del cruce de las curvas de coloración para muestras altamente dopadas (curvas 3 y 4).



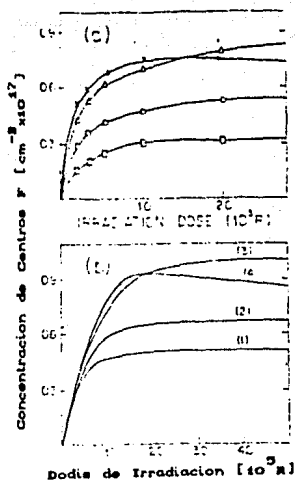


FIG. 14. - (a) EVOLUCION DEL NUMERO DE CENTROS F PRODUCIDOS EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE IMPUREZAS PARA EL SISTEMA KCl:Sr. (REF. 14). □  $2.7 \times 10^{17}$  IONES POR  $\text{cm}^3$ ; ○,  $4.8 \times 10^{17}$  IONES POR  $\text{cm}^3$ ; Δ,  $9 \times 10^{17}$  IONES POR  $\text{cm}^3$ ; Y X,  $24.6 \times 10^{17}$  IONES POR  $\text{cm}^3$ . (b) EVOLUCION SIMULADA POR COMPUTADORA PARA LA MISMA CONCENTRACION DE IMPUREZAS. LOS VALORES DE  $C_1$  USADOS FUERON PARA LAS CURVAS 1 Y 2  $C_1 = 0$ ; PARA LA (3)  $C_1 = 10^{-5} \text{ SEG}^{-1}$  Y PARA LA (4)  $C_1 = 8.5 \times 10^{-4} \text{ SEG}^{-1}$ .

De este breve resumen, podemos ver que hay una gran cantidad de estudios tanto teóricos como experimentales en relación a la Cinética de la Coloración F en halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes; sin embargo, aunque

ya se tiene una teoría bastante avanzada aun no hay una explicación definitiva y clara de los fenómenos involucrados en dicho proceso. En particular, el mecanismo de atrapamiento de los intersticiales es uno de los efectos (entre otros) que no han tenido mucha atención y que sin embargo, no se tiene bien esclarecido si el atrapamiento de los intersticiales es debido al campo de deformación creado por el par impureza-vacancia en relación al tamaño de la impureza divalente o es únicamente el efecto de la atracción coulombiana entre la carga de la vacancia y el intersticial. Más aún, se ha reportado que para impurezas iónicas alcalinas tales como Li o Na en KCl no muestran cambios de valencia permanentes, aunque hay algunas bandas transitorias en el infra-rojo que han sido atribuidas al atrapamiento temporal de electrones por dichos iones. Este comportamiento está íntimamente relacionado a la localización de los niveles de energía de la impureza sobre la estructura de la banda del cristal. El cálculo riguroso de esta localización es desde luego un problema muy complejo y se han desarrollado un gran número de métodos teóricos; desafortunadamente estos métodos han sido aplicados pocas veces en este tipo de impurezas sobre los halogenuros alcalinos<sup>10</sup>.

En vías de aportar mayor información acerca del mecanismo de atrapamiento intersticial realizamos el presente trabajo, en el cual llevamos a cabo una serie de experimentos de coloración

en halogenuros alcalinos dopados con impurezas monovalentes, en forma sistemática y de acuerdo con lo ya realizado para impurezas divalentes en halogenuros alcalinos para poder realizar alguna comparación. Específicamente, se obtuvieron las curvas de coloración  $F$  para cristales de los halogenuros alcalinos  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$  dopados con diferentes concentraciones de impurezas monovalentes ( $\text{K}$ ,  $\text{Li}$  y  $\text{Na}$ ) para observar su configuración y se analizan dichas curvas en función del tamaño de impureza; además de llevar a cabo la comparación de estos resultados con lo ya obtenido en halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes.

#### I.4. - PROPIEDADES OPTICAS

La causa de la coloración de los cristales de los halogenuros alcalinos es la inyección de electrones o su exposición a la radiación ionizante (rayos X, rayos  $\gamma$ ). Esta coloración se manifiesta por una banda de absorción en la región del visible del espectro electromagnético tal y como se muestra en el espectro de la Fig.15. En dicho espectro se eliminan los efectos de la reflexión superficial y la absorción natural del cristal; ésta última, en la región del espectro es muy pequeña. Todos los halogenuros alcalinos son transparentes en la región visible del espectro. Del lado del infrarrojo ocurre la absorción debida a los defasamientos de las vibraciones de los iones positivos y negativos. Del lado del ultravioleta, la otra orilla del espectro, la absorción se debe a las transiciones de interbandas y a la creación de excitones; pero esto ocurre lejos de la región de interés que es la región visible del espectro electromagnético.<sup>4</sup>

El espectro de absorción óptica se obtiene cuando se hace pasar luz a través del cristal coloreado, la relación de la intensidad de la luz que sale  $I(x)$  del cristal en función del espesor  $x$  esta dada por:

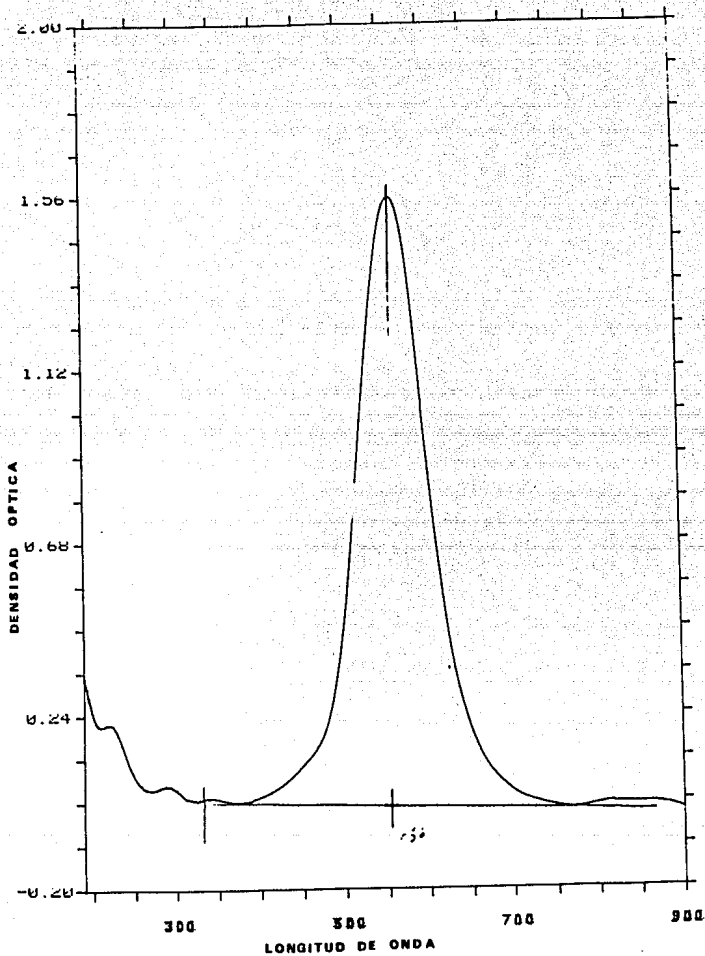


FIG. 15.- ESPECTRO DE ABSORCION DEL SISTEMA  $\text{KCl}:\text{Na}^+$  (25 p.p.m.) PARA UNA DOSIS DE 300 MINUTOS DE IRRADIACION.

$$I(x) = I_0 e^{-ax} \quad \dots\dots(9)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente y  $a$  es el llamado coeficiente de absorción. Si despejamos  $a$  de ésta ecuación tenemos:

$$\frac{I(x)}{I_0} = e^{-ax}$$

luego

$$-ax \log e = \log \left[ \frac{I(x)}{I_0} \right] \quad \dots\dots(10)$$

y entonces

$$a = - \frac{1}{\log e} \left[ \frac{\log [I(x)/I_0]}{x} \right]$$

pero  $\log \left[ \frac{I(x)}{I_0} \right]$  es la altura de la banda  $F$  y está definido como la Densidad Óptica (O.D.), la cual es negativa dado que  $I(x) \ll I_0$ . Por lo tanto el coeficiente de absorción está expresado por:

$$a = \frac{2.303 \text{ (O.D.)}}{x} \quad \dots\dots(11)$$

A esta banda que es la de mayor absorción se le conoce como la banda F, a la cual se le describe como una curva en forma de campana, puesto que hasta el momento, no se ha encontrado una descripción analítica completamente satisfactoria. Los parámetros que uno puede determinar con esta banda son: la longitud de onda  $\lambda_m$  a la cual se obtiene la absorción máxima o la energía  $\epsilon_m$ ; así como los puntos extremos al rojo  $\epsilon_r$  y al violeta  $\epsilon_v$  en donde la absorción es la mitad del valor máximo lo que define el ancho de la banda a la mitad de la altura. Los centros F se pueden formar en todos los halogenuros alcalinos. De aquí que haya tablas de valores de los parámetros anteriores para cada uno de los diferentes compuestos. Para los halogenuros que manejamos en este trabajo, estos valores son:  $\lambda_m$  (ó  $\epsilon_m$ ) para el NaCl 465m $\mu$  (ó 2.67eV), para el KCl 563m $\mu$  (ó 2.20eV) y para el LiCl 385m $\mu$  (ó 3.22 eV) a temperatura ambiente. Obviamente, estos valores han ido sufriendo algunas modificaciones que han sido consecuencia de la obtención de datos más precisos<sup>2</sup>.

Hay una gran cantidad de trabajos que determinan el valor de  $\epsilon_m$  que al promediarse delimitan su intervalo de error. Sin embargo, Mollwo<sup>2</sup> fué el primero en reportar una relación entre  $\epsilon_m$  y un parámetro del cristal que es el inverso del cuadrado de la distancia interiónica,  $a$ . Los datos que obtuvo se acoplaron bastante bien a una relación empírica muy simple descubierta

por él:

$$\epsilon_m \text{ [eV]} = 20.7 a^{-2} \quad (\text{para una estructura de NaCl})$$

Ivey encontró una ecuación con un ajuste ligeramente mejor:

$$\epsilon_m \text{ [eV]} = 17.6 a^{-1.84} \quad (\text{para una estructura de NaCl})$$

Estas relaciones no se aplican a las sales de ceste, ya que tienen una estructura cristalina diferente. El exponente de la distancia interiónica es del orden de 2.5 en lugar de 1.8. Al usar el método de mínimos cuadrados para tratar los datos de Mollwo, la curva que mejor se ajusta es:

$$17.4 a^{-1.88} \quad \dots\dots(12)$$

mientras que el mejor ajuste para los datos del trabajo de Rabin y Klick es de  $13.8 a^{-1.88}$ . Otros autores han llevado a cabo estudios similares, variando la composición de las muestras y todos estos datos obedecen rigurosamente una relación de Mollwo-Ivey aunque la concordancia no sea perfecta.



Smakula ha indicado que las desviaciones a la relación de Hallow-Ivey son sistemáticas, lo cual muestra que  $\epsilon_m$  no está determinada únicamente de la distancia entre los vecinos más cercanos.

Finalmente, una relación que juega un papel muy importante en el análisis de las propiedades de los centros F, es la establecida entre la medida de la absorción y la concentración de centros F, la cual se le conoce como la ecuación de Smakula. Utilizando la Teoría de Dispersión, Smakula encontró una relación muy simple entre la densidad de los centros absorbedores ópticamente activos y el coeficiente de absorción de la banda correspondiente:

$$A_{\nu} = 1.31 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} H a_{\max} \text{ por cm}^2 \quad \dots (13)$$

donde  $f$  es la constante de fuerza del oscilador,  $n$  es el índice de refracción,  $a_{\max}$  es el coeficiente de absorción en  $\text{cm}^{-1}$  medido en el máximo de la curva de absorción y  $H$  es el semiancho de la banda en eV. La constante de proporcionalidad ( $1.31 \times 10^{17}$ ) en general proviene de la caracterización teórica de la forma de la banda F de absorción. Esto es, el producto  $a_{\max} H$ , en esencia es dependiente de la temperatura pero es

proporcional al "area" bajo la curva de absorción -es decir a la  $\int k(\nu)d\nu$ , o bien la  $\int k(\nu)d\nu$  (ver ec. 15)- en donde la constante de absorción ya no es dependiente de la temperatura. Ahora, si ésta integral se resuelve para una curva de tipo Lorentziana el factor de proporcionalidad resulta ser de  $1.31 \times 10^{17}$ , pero si ésta integral se resuelve para una curva Gaussiana dicha constante es sustituida por el valor  $0.87 \times 10^{17}$ .

TABLA I.- "f" PARA KCl A RT.

Método	"f"	Experimentadores
Cond. Eléctrica	0.9	Stasiw
Químico	0.81	Kleinschrod
Químico	0.91	Doyle
Químico	1.17	Scott
Conversión F→F'	0.81	Pick
EPR	0.85	Silsbee
Prop. Magnéticas	0.86	Rauch and Heer

O. Stasiw, Ztit. Nachr., p. 284 (1932).

Kleinschrod, F. O. Ann. Physik 27, 97 (1932).

Doyle, V. T. Phys. Rev. 111, 1072, (1936).

Scott, A. B. and Hill, M. E., J. Chem. Phys. 28, 24 (1938).

Pick, H., Ann. Physik, 31, 203 (1938).

Silsbee, R. H. Phys. Rev. 103, 1073 (1936).

Rauch, C. J. and Heer, G. V., Phys. Rev. 105, 914 (1937).

Existen varios métodos para medir la constante de fuerza del oscilador, en la tabla I se resumen algunos resultados que como puede observarse varían de método a método debido a que en algunos casos (Pick, Kleinschrod por ejemplo) requieren en sus experimentos una banda-F "pura", mientras que algunos de los

otros valores pudieron haber sido obtenidos sobre un espectro  
 (de mayor resolución) en donde además de la banda-F aparece una  
 o más bandas del lado derecho de la banda-F. Los valores de "f"  
 que reportamos aquí (Tabla II) son los obtenidos por Heer y  
 colaboradores<sup>28</sup>, quienes usaron una técnica magnética.

TABLA. II. - "f" A PARTIR DE PROPIEDADES MAGNETICAS

Cristal	"f"
KCl	0.66 <sup>a</sup>
KBr	0.71 <sup>a</sup> ; (0.85) <sup>b</sup>
KI	0.46 <sup>a</sup>
NaCl	0.7 <sup>a</sup> ; (0.87) <sup>c</sup> (0.72) <sup>d</sup> ; (0.86) <sup>e</sup> ; (0.787)
LiF	0.82 <sup>b</sup>
CsBr	0.38 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Rauch, G.J. and Heer, G.V., Phys. Rev. 105, 916 (1957).

<sup>b</sup> Isaac, R.T. and Heer, G.V., Phys. Chem. Solids 7, 14 (1958).

<sup>c</sup> Gillebeau, H.H. Phys. Rev. 103, 1075 (1956).

<sup>d</sup> Pick, H., Ann. Physik, 31, 200 (1958).

Doyle, W.T. Phys. Rev. 111, 1072, (1958).

III III III III III III

## CAPITULO II.- TRABAJO EXPERIMENTAL

### II.1- CRECIMIENTO DE CRISTALES NaCl Y KCl CON IMPUREZAS MONOVALENTES.

Las muestras utilizadas para éste estudio, en general, fueron crecidas en nuestro Laboratorio del Departamento de Física Molecular de la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa). Para un crecimiento cristalino a partir del punto de fusión, existen varias técnicas pero las más comunes son la de Bridgman-Stockbarger y la de Kyropoulos. Para la realización de éste trabajo, se procedió conforme al primero que consiste en tener el fundente contenido en un crisol. Este crisol, de fondo cónico se va bajando lentamente a través de un fuerte gradiente de temperatura que se mantiene en una junta de un horno de doble zona. Primero se forma un núcleo cristalino en el extremo cónico y continúa el crecimiento en la medida que el crisol se va bajando, hasta que se solidifica el fundente total. Ver Figura 16.

En nuestro esquema hubo algunas variantes que son las siguientes: La cápsula junto con su contenido de la mezcla sal + impurezas se introduce en una horno, en el cual se eleva la temperatura hasta el punto de fusión de la sal en cuestión; en el caso del NaCl o del KCl son  $801^{\circ}\text{C}$  y  $770^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Se cierra bien el horno y se comienza a disminuir lentamente la temperatura a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}$  cada 30 minutos en lugar de ir bajando el crisol a través del gradiente de temperatura. Dentro de el horno hay un gradiente entre la parte interior que es donde se tiene el elemento calefactor y la parte exterior que es en donde se tiene la puerta de acceso (lo cual se usa como el gradiente de temperatura para dar lugar al crecimiento cristalino). En realidad se tienen otros gradientes de temperatura los cuales en cierta medida influyen en el proceso de crecimiento; además de que también influye la velocidad con la que se disminuye la temperatura. Sin embargo, las muestras obtenidas presentaron una buena estructura monocristalina, lo cual permitió cortar bien (sobre los planos de clivaje), pequeñas piezas cristalinas cuyas dimensiones aproximadas fueron de  $5 \times 5$  [mm] de área y de 1 a 2 [mm] de espesor.

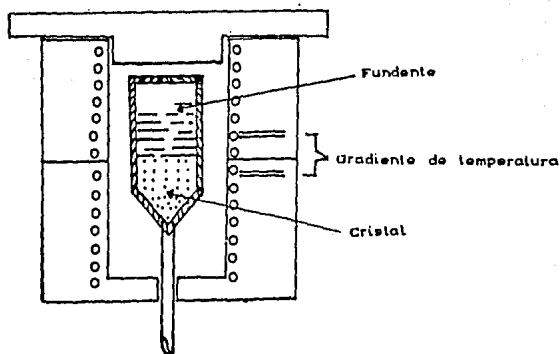


FIG. 16 -ESQUEMA DEL HORNO DE CRECIMIENTO  
POR EL METODO BRIDGMAN.

La concentración de impurezas monovalentes de los cristales dopados se da en la Tabla III; indicando el tipo de impureza dopante. La medida de esta concentración fue determinada por métodos analíticos de emisión de flama en el Instituto de Física de la UNAH, por la M. en C. Cristina Garza.

\* Los cristales de NaCl fueron crecidos con polvos de NaCl de los Laboratorios J.T. Baker. Estos traen un contenido de Potasio (K) de 0.008%, que es equivalente a 8 p.p.m., entre otras impurezas.

\*\* En forma analoga los cristales de KCl fueron crecidos con polvos de los Laboratorios Merck. Estos traen un contenido de sodio (Na) de 0.02%, que es equivalente a 200 p.p.m., entre otras impurezas.

\*\*\* Este cristal fue crecido en el Instituto de Fisica, UNAM. por R. Guerrero y su pureza es menor de una parte por millón.

TABLA III

CRISTAL	CONTENIDO DE IMPUREZAS <sup>o</sup> (p. p. m.)	TIPO DE IMPUREZAS
NaCl	1825	K <sup>+</sup>
NaCl	696	K <sup>+</sup>
NaCl	107	K <sup>+</sup>
NaCl	76	K <sup>+</sup>
NaCl	62 "PURO" *	K <sup>+</sup>

CRISTAL	CONTENIDO DE IMPUREZAS <sup>o</sup> (p. p. m.)	TIPO DE IMPUREZAS
KCl	385	Na <sup>+</sup>
KCl	180	Na <sup>+</sup>
KCl	147	Na <sup>+</sup>
KCl	24	Na <sup>+</sup>
KCl	38 "PURO" **	Na <sup>+</sup>
KCl	"ULTRA-PURO" ***	Na <sup>+</sup>
NaCl	271	Li <sup>+</sup>
NaCl	256	Li <sup>+</sup>
NaCl	153	Li <sup>+</sup>
NaCl	54	Li <sup>+</sup>
NaCl	14	Li <sup>+</sup>



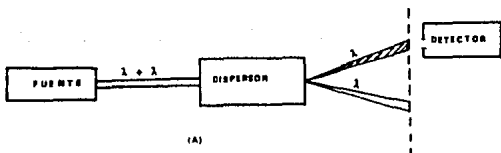
## II.2 TÉCNICAS DE MEDICION. ABSORCION OPTICA Y ABSORCION ATOMICA.

Actualmente hoy disponibles una gran variedad de técnicas espectroscópicas para la realización de los estudios de las propiedades de los centros de color. Obviamente, estas dependen del estudio que se trate y del interés del investigador. Para los propósitos de este trabajo describimos aquí las técnicas de Absorción Atómica y Absorción Óptica. En la sección posterior se mostrará el proceso de la irradiación por rayos-X de las muestras cristalinas<sup>2,4</sup>.

La Espectroscopía de Absorción Óptica y de Absorción Atómica (emisión de flama) se utilizan para identificar los átomos y las moléculas de la muestra en estudio por medio del análisis de la radiación emitida o absorbida por ellos. En la Fig. 17 se muestra esquemáticamente los elementos necesarios de un sistema espectroscópico para (a) la emisión y (b) para la absorción. En la emisión la fuente presenta alguna forma de arco, un resplandor de descarga, una descarga impulsiva, etc., en el cual el átomo bajo estudio es excitado, generalmente, por

colisiones electrónicas. En la absorción la fuente base debe tener más o menos un espectro continuo sobre el rango de la longitud de onda relevante, en este caso entre 190 y 900  $\mu$  seguido por una celda de absorción. El dispersor o analizador, funciona separando de la luz emitida la longitud de onda que corresponde a la fuente. Finalmente el detector, es la placa fotográfica o el detector fotoeléctrico o algún otro aparato que registre la intensidad incidente como función de la posición.

En general la absorción atómica hace uso de la flama principalmente en el estudio de las moléculas y radicales formados en el proceso de combustión, en espectroscopia de absorción atómica y en el análisis espectroquímico. Aquí, la técnica de emisión de flama la utilizamos para verificar las concentraciones de impurezas monovalentes en nuestros cristales.



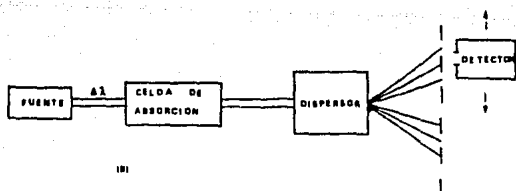


FIG. 17.- ESQUEMA DEL SISTEMA ESPECTROSCOPICO PARA  
(A) LA EMISION Y (B) LA ABSORCION.

Al analizar la longitud de onda de la luz de una descarga gaseosa se encuentra que el espectro producido consiste de líneas discretas, bandas o quizás en el extremo un continuo. Cada línea o banda es característica de un átomo o banda particular, y una vez que la línea característica patrón se conoce, su aspecto en el espectro establece la presencia de ese átomo en la fuente. Teóricamente los anchos de línea espectrales se discuten involucrando únicamente anchos instrumentales, esto es, la forma en la cual un aparato dispersor propaga hacia afuera una línea monocromática ideal. Pero dicha línea, en realidad no existe. Cualqueter transición atómica o molecular es asociada con una propagación de energía finita y por lo tanto a una frecuencia. Ahora debemos transferir el comportamiento ideal de las fuente al espectrógrafo y considerar la forma de la línea producida por una fuente de luz real y un espectrógrafo de poder de resolución infinito.

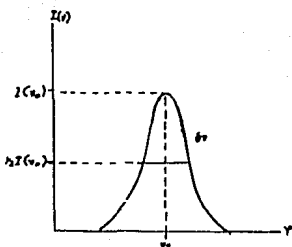


FIG. 18. A. -PERFIL DE LA LINEA DE EMISION.

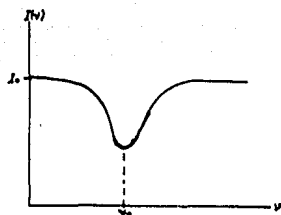


FIG. 18. B. -PERFIL DE LA LINEA DE ABSORCION.

Las formas de la línea se pueden estudiar experimentalmente ya sea en la emisión o en la absorción. En cada caso, debemos suponer que barreos la línea con un espectrómetro de ancho instrumental despreciable, dando una señal de salida  $I_0$  proporcional a la intensidad incidente. Entonces una línea de emisión de frecuencia central  $\nu_0$ , tendrá una forma como la mostrada en la Fig. 18. A. Similarmente, una línea de absorción vista por una base continua, de intensidad  $I_0$ , aparecerá como en la Fig. 18. B.

La forma de estas curvas están determinadas por la dependencia de la frecuencia, de los coeficientes de absorción

y emisión del gas de la fuente,  $k_\nu$  y  $j_\nu$ , respectivamente; además también son afectadas por la absorción y la re-emisión de la radiación producida por la profundidad de las capas que estén en su trayectoria, del ancho y vibraciones de la red. En esta parte se tiene interés únicamente con los perfiles de línea intrínsecos representados por  $k$  y  $j$ . Para la línea de emisión, esto significa que toda la radiación emitida es alcanzada por el espectrómetro sin re-absorción; esto es, la fuente (la muestra) es "ópticamente delgada". Y entonces  $I_\nu$  es simplemente proporcional a la emisividad  $j_\nu$  y la figura 18. se puede observar como una gráfica de  $j_\nu$ . Para la línea de absorción,  $k_\nu$ , de la Fig. 19, se obtiene de la siguiente forma.

Cuando la luz pasa a través de un medio absorbedor, la energía absorbida en una distancia  $\Delta x$  es proporcional tanto a  $\Delta x$  como al flujo incidente. La constante de proporcionalidad en general, viene siendo una función de la frecuencia. La ecuación:

$$-\Delta I_\nu(x) = k_\nu I_\nu(x) \Delta x \quad \dots (14)$$

define al coeficiente de absorción  $k_\nu$ , expresado usualmente en  $[\text{cm}^{-1}]$  o  $[\text{m}^{-1}]$ . Para un espesor  $l$  del medio absorbente, la relación entre la intensidad incidente y la emergente se

encuentra por integración de la ecuación (14) dando:

$$I_{\nu}(l) = I_{\nu}(0) e^{-\int_0^l k_{\nu} dx} \quad \dots (15)$$

donde  $\int_0^l k_{\nu} dx$  es la profundidad óptica del medio. Si este es homogéneo, de tal manera que  $k_{\nu}$  es independiente de  $x$ , la profundidad óptica es  $k_{\nu} l$  y así tenemos:

$$I_{\nu}(l) = I_{\nu}(0) e^{-k_{\nu} l} \quad \dots (15)$$

La absorción de una línea espectral al ser propagada sobre un rango de frecuencia finita por los diferentes mecanismos de ensanchamiento, y una gráfica de  $\ln I_{\nu}(l)$  contra  $l$  tiene la forma general de la Fig. 12. Esta gráfica proporciona el dato experimental a partir del cual se puede obtener por la ec. (15), el valor de  $k_{\nu}$ :

$$k_{\nu} = -\frac{1}{l} \ln \frac{I_{\nu}(l)}{I_{\nu}(0)}$$

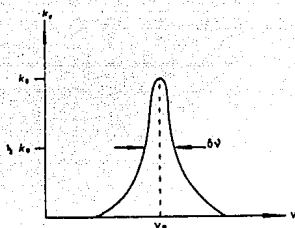


FIG. 19. --COEFICIENTE DE ABSORCIÓN COMO FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA.

La Fig. 19 muestra una gráfica típica de  $k_\nu$  contra  $\nu$ . Es importante hacer notar que a pesar de las apariencias la Fig. 19 no es exactamente la Fig. 18.b invertida, a menos que  $k_\nu l \ll 1$  de tal manera que la ec. (15) se puede escribir como:

$$I_\nu(l) = I(\nu_0)(1 - K_\nu l)$$

En este caso la inclinación hacia abajo  $I(\nu_0) - I_\nu(l)$  es realmente proporcional a  $k_\nu$ . Dado que, si los términos de orden  $k_\nu^2 l^2$  no se pueden despreciar en la expansión de la exponencial, las dos curvas difieren en la forma y en el tamaño.

Algunas veces la absorción es expresada en términos del coeficiente de absorción atómica, usualmente escrito como  $\alpha_\nu$ . Este está relacionado a  $k_\nu$  por  $\alpha_\nu = k_\nu / N$ . Donde  $N = \#$  de centros absorbidos/cm<sup>-2</sup>. Así que la ec. (15) resulta:

$$I(l) = I(0) e^{-al} \quad (16)$$

Así en la medición de la absorción óptica, la absorción de un cristal que contiene centros de color es comparado con un cristal que no contiene centros de color. Esta comparación se hace como función de la longitud de onda de la luz utilizada. Si  $I_0$  es la intensidad de luz transmitida por el cristal no coloreado e  $I$  la intensidad de luz transmitida por el cristal coloreado, la absorción se puede describir por la densidad óptica (O.D.) la cual se define como:

$$O.D. = \log (I_0/I)$$

esta definición supone que la luz incidente es de intensidad constante. De estas dos últimas ecuaciones se obtiene  $a$  como se procedió en la sección I-4 la cual resulta:

$$a = 2.303 \left[ \frac{O.D.}{X} \right] \quad \dots(17)$$

Para obtener los espectros de absorción de nuestros cristales en estudio se utilizó un espectrofotómetro de doble



haz Perkin Elmer, Modelo Lambda 5 UV visible. En la Fig 20 se muestra el diagrama del sistema óptico. Este aparato está equipado con dos lámparas, una de tungsteno-halógeno y otra de Deuterio, lo cual permite determinar el espectro de absorción, en el intervalo de 190 a 900 nm, de sólidos cristalinos. Este equipo cuenta con un juego de filtros (FW) montados sobre un soporte circular (controlado por medio de un motor de pasos) y de un brazo en el que se encuentra fijo un espejo 100% reflejante  $M_2$  y en el que también se ha practicado una perforación. De ésta manera, al moverse en forma sincronizada el sistema de filtros y el brazo, se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que finalmente incide sobre la muestra que se está estudiando.

Así, cuando el brazo se encuentra bajo la radiación que proviene de la lámpara de deuterio (DL) es bloqueada, mientras que la que proviene de la lámpara de Halógeno (HL) es reflejada en el espejo  $M_2$  (colocado en el brazo) en dirección de otro espejo 100% reflejante  $M_1$  y finalmente (pasando por el orificio en este brazo) incide sobre alguno de los filtros colocados en FW. Cuando el brazo  $M_2$  se levanta, la radiación de la lámpara de Deuterio DL incide sobre el espejo  $M_1$ , de donde es reflejada para incidir finalmente sobre alguno de los filtros de FW después de pasar a través del orificio del brazo.

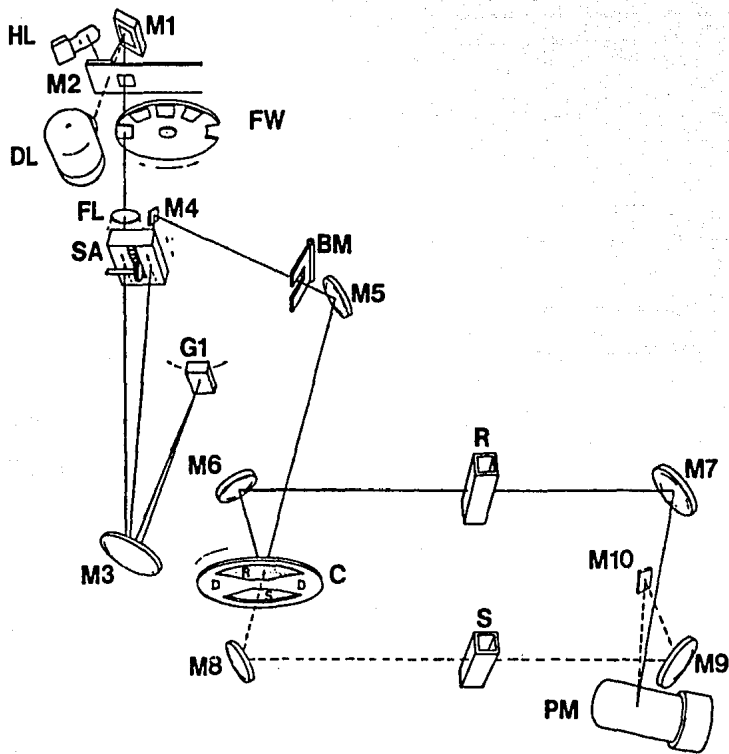


FIG. 20 - DIAGRAMA DEL SISTEMA OPTICO DEL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION PERKIN-HELLMER  $\lambda-5$

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Después de que la radiación seleccionada (de la lámpara HL ó DL, respectivamente) pasa a través de alguno de los filtros de FW, es enfocada por medio de la lente FL para que pase a través de las ventanas SA. Entonces es colimada y reflejada por el espejo  $M_2$  para que incida sobre la rejilla de reflexión G1. Aquí se produce la dispersión del haz de luz y, con esto, la formación de un espectro.

La posición de la rejilla de reflexión permite seleccionar la parte del espectro que se refleja nuevamente sobre  $M_2$  para pasar nuevamente a través de una de las ventanas en SA. Con esto, se elige (finalmente) un haz de luz monocromático. El haz monocromático pasa entonces a través de SA y se refleja en  $M_4$  y  $M_5$  respectivamente. El haz incide sobre un disco C sobre el que se ha hecho un orificio S y se ha colocado un espejo 100% reflejante R. Cuando el disco C está en una posición tal que el haz que proviene de  $M_4$  incide sobre su superficie R, éste es reflejado hacia el espejo  $M_6$  con lo que se obtiene un haz de referencia. Por otra parte, cuando el haz de  $M_5$  incide sobre el disco C cuando éste se encuentra en una posición tal que permite su paso a través del orificio S, el haz incide sobre el espejo  $M_7$  para que se obtenga el haz de la muestra. Los haces (de referencia y de la muestra) pasan a través de las rejillas de referencia y de la muestra respectivamente, y son reflejados por los espejos  $M_7$  y  $M_8$  respectivamente. De esta forma el haz

de referencia es reflejado directamente sobre el elemento detector del equipo (un tubo fotomultiplicador) mientras que el haz de muestreo es reflejado primero por el espejo  $M_{10}$  para después incidir sobre el fotomultiplicador PM.

Cabe señalar que el camino óptico recorrido por los dos haces resulta ser el mismo en el equipo  $\lambda-5$ , con lo que se garantiza la óptima detección de los espectros de absorción. La señal detectada por el fotomultiplicador, es procesada en el  $\lambda-5$  por medio de una microcomputadora incorporada al sistema, y la información que se obtiene en este tipo de experimentos, corresponde al valor de la densidad óptica (O.D.) de la muestra como función de la longitud de onda de la luz incidente<sup>24</sup>.

Como se mencionó en el primer capítulo los cristales iónicos de los halogenuros alcalinos son transparentes en la región visible del espectro electromagnético en su estado puro (sin imperfecciones) y únicamente para el rango infrarrojo se tiene absorción. Esta absorción es debida a la vibración de iones que están sujetos a una onda electromagnética excitadora, lo cual ocurre a una frecuencia de  $10^{13}$  cps. Así, en general, las sales puras tienden a ser completamente transparentes en la región visible del espectro. Sin embargo las sales impuras, en general pueden presentar coloración, dado que la energía es

absorbida por las impurezas u otras imperfecciones puntuales, en ciertas regiones (llamadas bandas de absorción) del espectro visible. En los halogenuros alcalinos se tiene una gran variedad de bandas de absorción. Aquí consideramos las bandas de absorción generadas por los centros "F". Estos a su vez son generados por la captura de electrones en las vacancias iónicas negativas, durante la irradiación del cristal. Esto se manifiesta físicamente con un color característico que depende del cristal en consideración; esto es, un cristal de NaCl adquiere un color amarillo-café y un cristal de KCl toma un color azul. Este color se debe principalmente a la banda de absorción "F" cuya longitud de onda característica en el espectro de absorción es de 455 nm para el NaCl y de 556 nm para el KCl, las cuales caen en la región visible del espectro. En la figura 6 podemos ver las bandas de absorción del KCl puro para diferentes dosis de irradiación.

### II. 3. -IRRADIACION DE LOS CRISTALES.

El término radiación ionizante incluye todas las fuentes que pueden generar electrones libres y huecos en un material. El rango de energías cubre desde los fotones ultravioleta de alrededor de 10 eV, por medio de rayos-X ligeros de 10-60 KeV y Rayos Gama Co(60) de 1.25 MeV, hasta arriba de los fotones de alta energía de 100 MeV. Cada una de estas fuentes tiene sus propias dificultades experimentales. Las fuentes de fotones ultravioleta son débiles en intensidad y es difícil obtener energías monocromáticas. Los rayos-X ligeros tienen un amplio espectro de energía y dado que el coeficiente de absorción para fotones de estas energías es fuertemente dependiente de la energía, la coloración siempre es muy intensa en la superficie y tiene una dependencia exponencial lejos de la superficie.

La coloración, en general se produce cuando un cristal de un halogenuro alcalino se expone a radiación comprendida en la región excitónica. En los cristales iónicos tiene lugar una cierta absorción de luz incidente para fotones con energía ligeramente inferior a la necesaria para excitar electrones completamente a través del intervalo de energía, Fig.21 y Fig. 22. Esta absorción se manifiesta en un "pico excitónico" para

Figura 21. - Estructura de banda, esquemática, de un cristal iónico «normal». Los máximos y mínimos de las bandas se encuentran en  $k = 0$ ; puede haber absorción luminosa en una transición «vertical», por ejemplo, excitación directa de electrones y huecos a  $k = 0$ . Se ha utilizado la notación normal, representando [100] a la derecha y [111] a la izquierda.

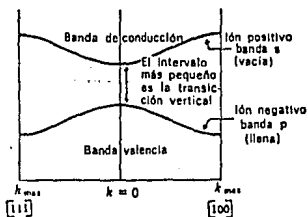


Figura 22. En el AgCl, el máximo de la banda de valencia tiene lugar en  $k_{max}$  en [111], conduciendo, entonces a una absorción luminosa indirecta.

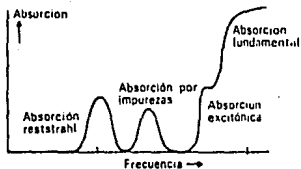
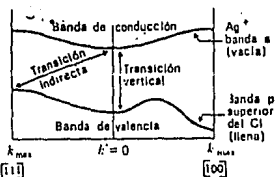


Figura 23 - Absorción de radiación electromagnética por cristales iónicos en función de la frecuencia.

energías ligeramente inferiores a las correspondientes al borde de la absorción Fig. 23. La característica del pico excitónico que lo hace diferente de la absorción fundamental es que el cristal no muestra conductividad eléctrica extra cuando la luz excitónica está siendo absorbida. Este hecho experimental se explica, suponiendo que la absorción excitónica produce pares de electrones y huecos enlazados. Como los electrones y los huecos tienen cargas opuestas, se atraen mutuamente, produciendo niveles de estados enlazados similares a los del átomo de hidrógeno. Si los estados enlazados tienen energías menores que la del par electrón-hueco separado (ionizado, por ejemplo), los niveles de energía excitónica están situados en el intervalo de la banda prohibida; estando por debajo del límite de la absorción fundamental en una cantidad aproximadamente igual a los niveles de los estados hidrogenoideos en el continuo dieléctrico. Si el electrón y el hoyo (o hueco) están enlazados entre sí el par es una entidad neutra y no contribuye a la conductividad eléctrica<sup>1,22</sup>.

Por lo anterior se pueden distinguir tres diferencias en la radiación ionizante que produce a los centros F. La primera llamada radiación por excitones, es aquella en la que la energía de la partícula de bombardeo (fotón o electrón) es suficiente para crear un par electrón-hueco, pero sin disociarlo completamente. Dicho par se mantiene unido por su



atracción Coulombina y viajan así a través de la red. Uno puede imaginar al excitón como si fuera un átomo metálico acoplado a un átomo halogenuro. Esta estructura no es estacionaria, ya que el electrón extra en el ión metálico puede brincar de ión a ión, seguido por el hoyo. Este par puede reaccionar con otras imperfecciones de la red, y el electrón (o hueco) puede ser capturado y alcanzado por el hueco (o el electrón). Cabe mencionar, que no existe una manera simple de separar completamente la creación de excitones de la excitación de iones impureza embebidos en el cristal. En la actualidad parte de la absorción que se cree debida a excitones, puede ser causada por excitación de iones impureza.

Una segunda diferencia se establece con la llamada "radiación fuerte". Si uno observa el cristal como una colección de iones aislados, se requiere la conservación de energía y momento en la interacción entre un ión y una partícula rápida. Las masas de los rayos-X o electrones son tan pequeñas que pueden transferir únicamente una pequeña fracción de su energía a los iones pesados. Por ejemplo, la energía que un fotón debe tener para impartir los 25 eV que necesita un ión de  $\text{Cl}_2^-$  para moverlo de su sitio, es de 645 KeV; y 400 KeV si se trata de un electrón. Esta es aproximadamente la radiación (energía) requerida que puede causar desplazamientos iónicos directos fuera de los sitios de la red; la cual es muy alta. Y

es por esta razón que se le llama "radiación fuerte", desplazamiento iónico directo para lo cual se requirió de una "radiación fuerte". Por último la "radiación suave" es aquella que imparte menos de los 25 eV; mientras que la radiación fuerte es la que puede causar desplazamientos iónicos directos fuera de los sitios de la red<sup>25</sup>.

Un último tipo de radiación es la llamada "radiación suave" y es aquella que imparte menos de los 25 eV.

Siguiendo con la evolución del presente trabajo, una vez que fueron crecidas las muestras cristalinas se llevó a cabo el proceso de la irradiación para lo cual fue utilizado un Generador de Rayos-X, Philips, Modelo PW 1140/00/60 de tubo de cobre. La muestra cristalina (de  $5 \times 5 \times 0.25 \text{ mm}^3$ ) fue sometida primero a un tratamiento térmico a  $400^\circ \text{C}$  durante 20 o 30 minutos. Inmediatamente después se colocó sobre un bloque de cobre a temperatura ambiente. Una vez hecho esto, la muestra se colocó sobre un portamuestras dentro de una cámara de cobre (blindada con plomo) para exponerlo a los rayos-X. Estos fueron filtrados con un filtro de aluminio de 1 mm de espesor para el endurecimiento del haz, es decir para eliminar los rayos de menor potencia logrando con ello una coloración uniforme del cristal. Además, se tomó la precaución de evitar el

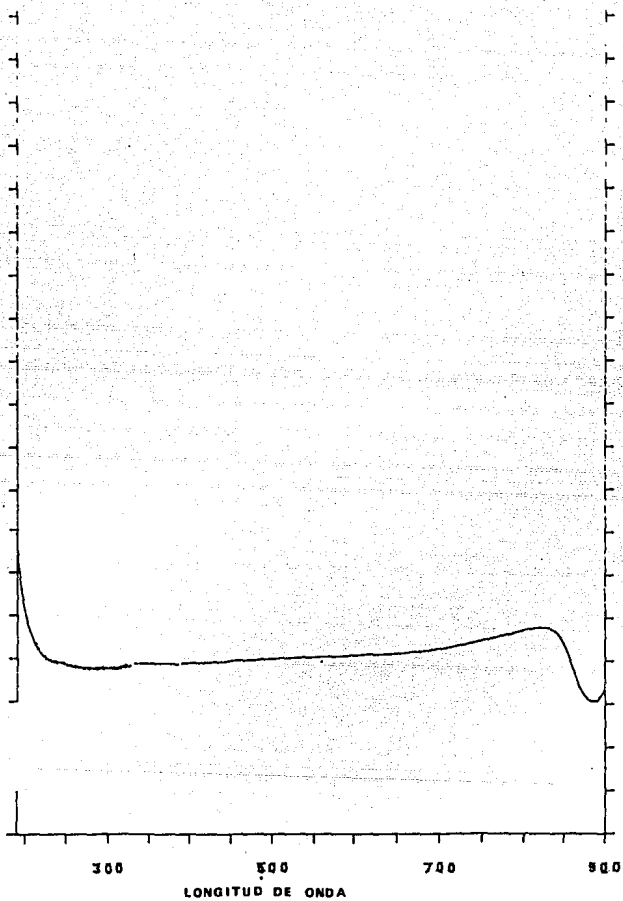


FIG. 24.- ESPECTRO DE ABSORCIÓN FUNDAMENTAL PARA LA MUESTRA CRISTALINA DE  $\text{KCl}:\text{Na}$  (24 p.p.m.), SIN IRRADIAR.

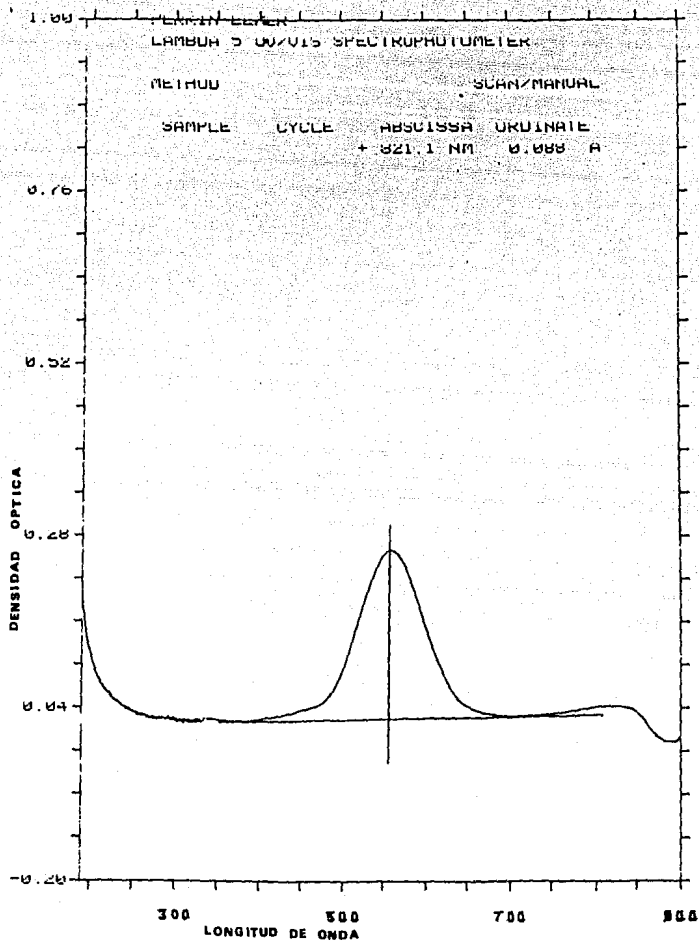


FIG. 25. - ESPECTRO DE ABSORCION DEL KCl:Na<sup>+</sup> (24 p.p.m.),  
 CON 20 MINUTOS DE IRRADIACION.

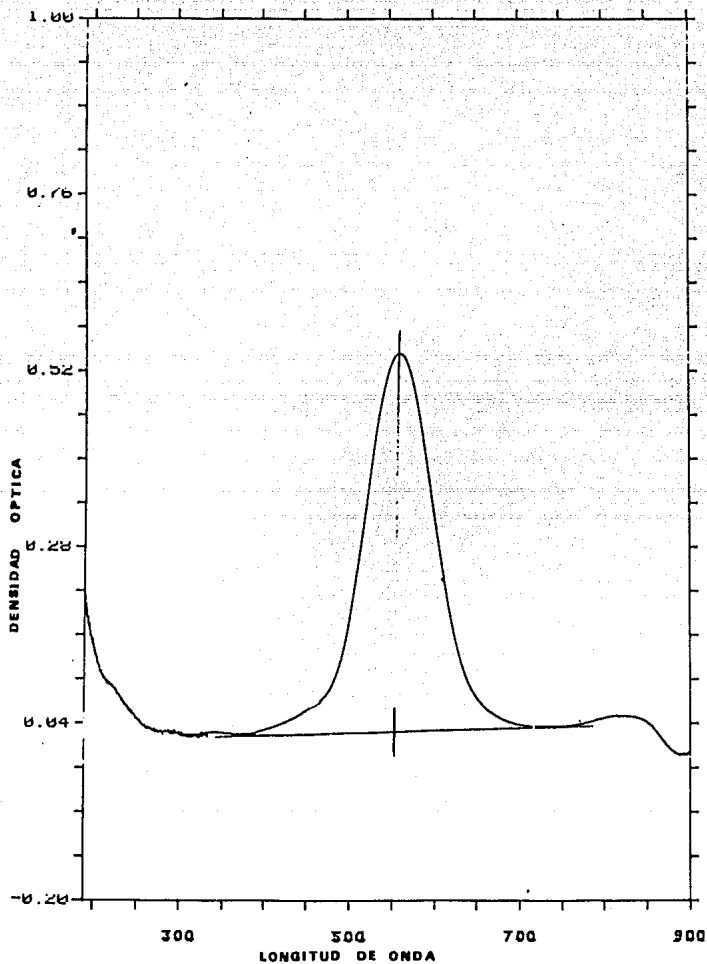


FIG. 26. - ESPECTRO DE ABSORCION DEL KCl:Na<sup>+</sup> (24 p.p.m.),  
CON 60 MINUTOS DE IRRADIACION.

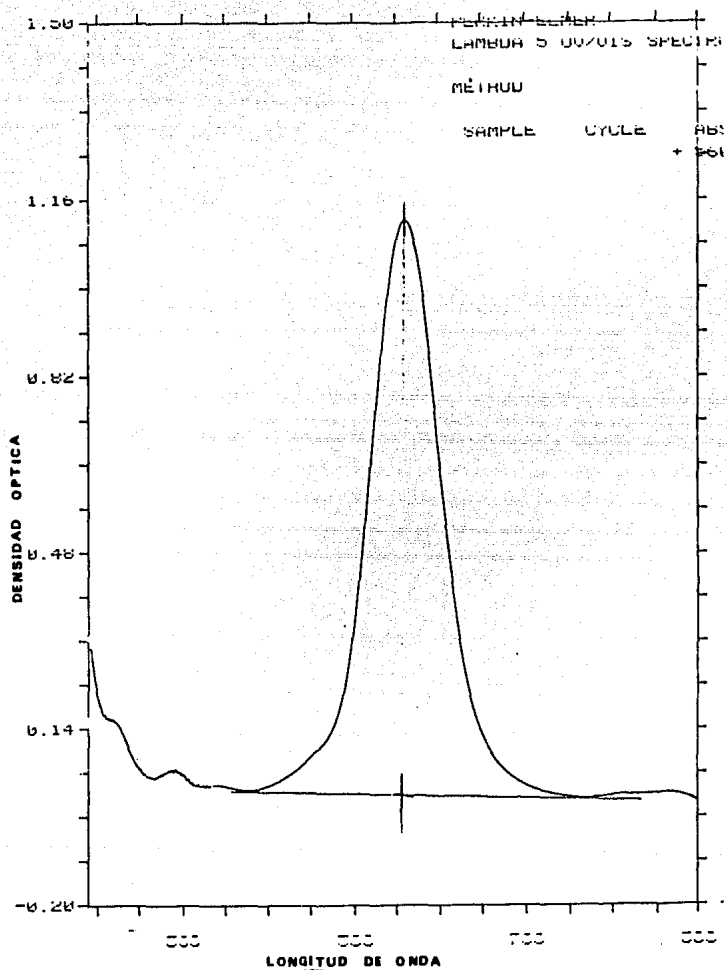


FIG.27.- ESPECTRO DE ABSORCION DEL KCl:Na<sup>+</sup> (24 p.p.m.).  
 CON 140 MINUTOS DE IRRADIACION.

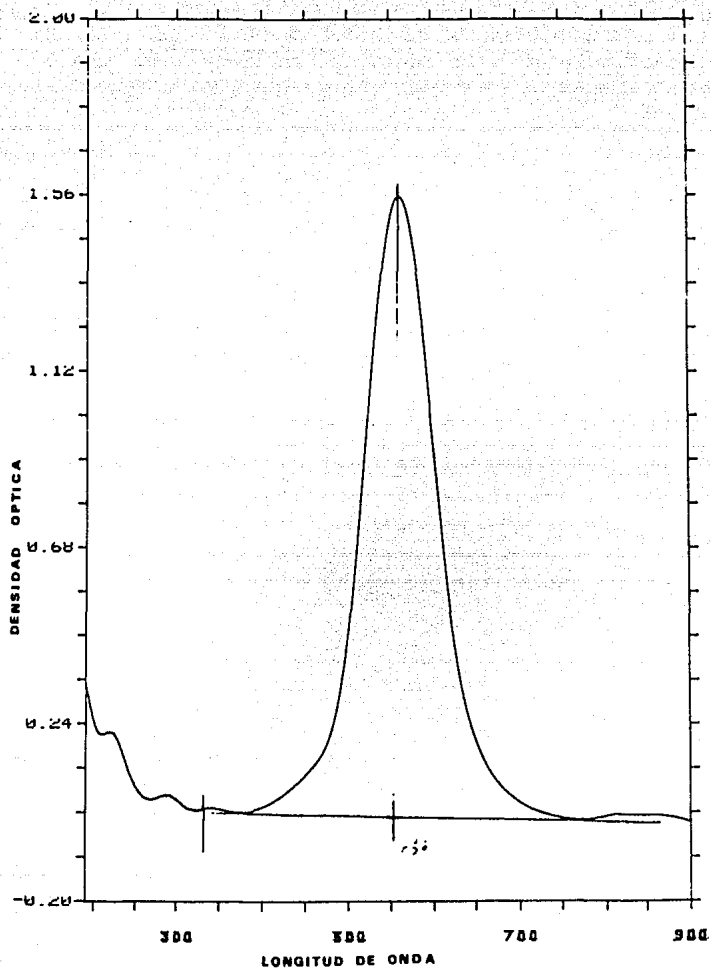


FIG. 28. - ESPECTRO DE ABSORCION DEL KCl:Na<sup>+</sup> (24 p.p.m.),  
CON 300 MINUTOS DE IRRADIACION.

sobrecalentamiento del cristal durante la irradiación ya que este efecto puede confundir el origen de los resultados obtenidos.

En intervalos de 20, 60, 180 y 340 minutos (dosis de irradiación) se sacó el cristal de la cámara de irradiación para obtener su correspondiente espectro de absorción (ver fig. 25, 26, 27, y 28); tomando la precaución en que el tiempo de irradiación suspendida fuera lo más corto posible para perder la menor información posible.

Una vez que se tiene el espectro de absorción, se mide la altura de la banda F a partir de una línea base horizontal como se muestra en la figura 25. Con ello se elimina la absorción característica del cristal (Fig.24) que, como se mencionó anteriormente, corresponde a la absorción de la banda fundamental. La altura  $h$  multiplicada por el factor de escala elegido en el espectrofotómetro nos da el valor de la densidad óptica  $O. E.$  mencionada en la sección anterior. El mismo procedimiento se sigue para cada dosis y para cada cristal respectivamente.





## CAPITULO III.-RESULTADOS Y DISCUSION

### III.1 CURVAS DE COLORACION

Para la presentación de los resultados obtenidos hemos clasificado las muestras cristalinas por sistemas. El sistema NaCl:Li<sup>+</sup> son los cristales de NaCl dopados con impurezas de Li<sup>+</sup> y los sistemas de NaCl:K<sup>+</sup> y KCl:Na<sup>+</sup> son aquellos cristales de NaCl y KCl dopados con impurezas de K<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>, respectivamente. Las concentraciones de las impurezas (metálico-alcalinas) de cada sistema fueron dadas en el capítulo anterior y aparecen en las gráficas de coloración correspondiente. Las concentraciones más bajas corresponden a la muestra cristalina crecida sin agregarle ningún tipo de impureza.

Como se describió en el capítulo anterior, tomando la medida de la densidad óptica O.D. del espectro de absorción, se determina el valor del coeficiente de absorción  $\alpha_f$ , sustituyendo en la ecuación (17). Este es una medida de la

concentración de centros F, ya que está relacionado con el número de dichos centros a través de la ecuación de Smakula (13); este cálculo no se realiza aquí, dado que no se tiene una información exacta de la constante del oscilador para los sistemas cristalinos estudiados. Así, obteniendo  $\alpha_f$  para cada dosis de irradiación se obtienen los datos para la gráfica  $\alpha_f$  contra el tiempo de irradiación, que viene siendo la curva de coloración de una muestra. El mismo proceso se realiza para cada muestra cristalina.

Los resultados obtenidos para el sistema  $KCl:Na^+$  son mostrados en la figura 29. Los experimentos para la coloración de estos cristales fueron realizados cuatro veces reproduciendo las mismas curvas de coloración; por lo que la  $\alpha_f$  graficada corresponde al promedio de dichas mediciones, en cada dosis respectivamente. Estos resultados muestran claramente, que existe una dependencia de la coloración con la concentración de impurezas de Na; más aún, a mayor concentración de impurezas se tiene mayor coloración. Se manifiesta también un cambio en las curvas de coloración F en relación con la pureza del cristal (ver las curvas marcadas con "A" y con "X" correspondientes a 2 y 10 ppm. de impurezas "Na" y "Ca", respectivamente).

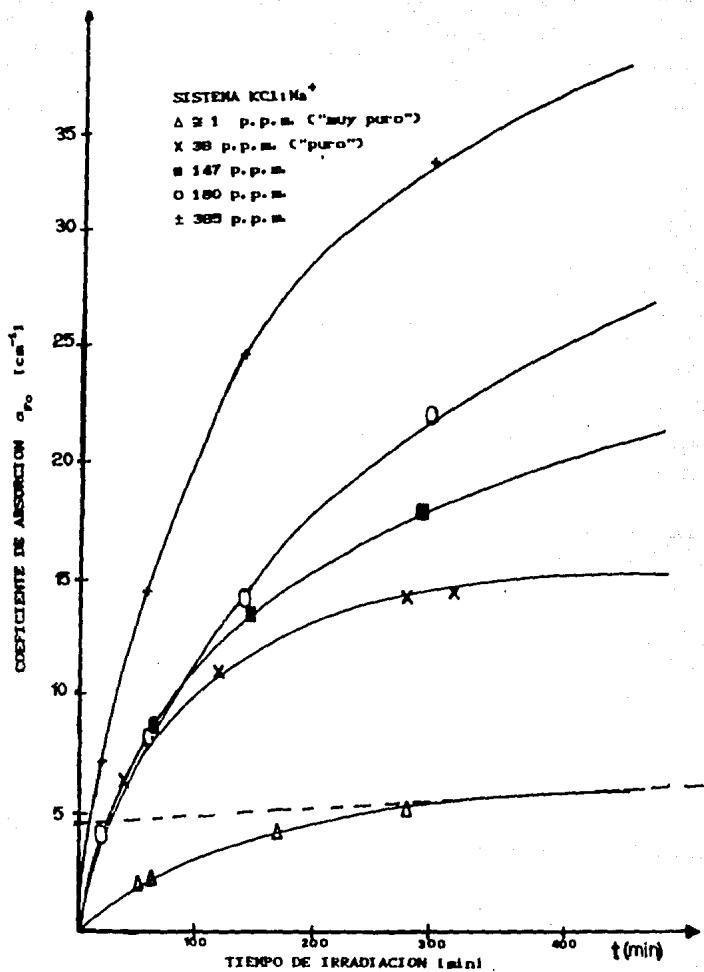


FIG. 20.- GRÁFICA DE LAS CURVAS DE COLORACION F PARA EL SISTEMA  $KCl:Na^+$ , PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE  $Na^+$ .

Se puede ver también que para mayores concentraciones de átomos de  $K^+$  (curvas de coloración señaladas con ■, 147 p.p.m.; 0, 180 p.p.m.; y sobretodo la curva de ±, 385 p.p.m.) la curvas de coloración tienen un comportamiento similar al de la fig. 10a (en el Modelo de Agullar), lo cual sugiere que el tipo de trampas de los intersticiales que se tiene en este sistema, son térmicamente muy estables  $a=0$ ; y además indica que los intersticiales halógenos están siendo atrapados en las vecindades de las impurezas monovalentes de  $Na^+$ .

Considerando que estamos introduciendo un átomo impureza ( $Na^+$ ) de menor tamaño que el átomo alcalino ( $K^+$ ) de la red, se puede hacer una comparación de nuestros resultados con aquellos obtenidos en los halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes en donde el átomo impureza (por ejemplo  $Eu^{2+}$  en KBr. Fig. 30) también es de menor tamaño que el átomo alcalino de la red pero con una carga "extra" con respecto a la red. Como puede observarse de la figura la coloración en  $KBr:Eu^{2+}$  es mayor que la que obtenemos en  $KCl:Na^+$ , desde luego para condiciones experimentales semejantes. De acuerdo con esto, se infiere que el efecto de la carga neta asociada con los dipolos I-V formados por las impurezas divalentes y las vacantes de catión asociados, tiene una relevancia mayor en el

proceso de atrapamiento de los intersticiales que el efecto del campo de deformación creado por la impureza.

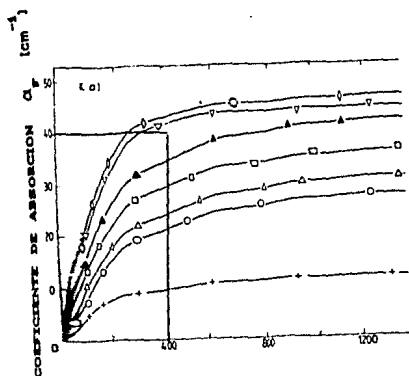


FIG. 30 CURVAS DE CRECIMIENTO DEL CENTRO F EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION DE EUROPIO EN KBr: +, PURO; O, 75 p.p.m.; Δ, 141 p.p.m.; □, 216 p.p.m. Δ, 280 p.p.m.; ∇, 805 p.p.m.; Y ^, 1050 p.p.m. (REF. 20).

Por otra parte, si graficamos en escala logarítmica la cantidad de coloración de la primera etapa ( $\alpha_{F0}$ ) como función de la concentración de  $\text{Na}^+$  (Fig. 32) encontramos una buena correspondencia lineal. Los valores de  $\alpha_{F0}$  se obtuvieron por extrapolación de la parte lineal de cada una de las curvas de crecimiento de los centros F, hasta alcanzar la ordenada al origen. (vease la línea recta sobre la curva correspondiente a  $\approx 1$  p.p.m. de  $\text{Na}^+$  en la fig. 29). Al realizar el ajuste por mínimos cuadrados obtenemos un valor para la pendiente de  $0.35 \pm 0.13$ . Esto expresa que para el sistema  $\text{KCl}:\text{Na}^+$  el peso de la primera etapa de la coloración es relativamente proporcional a

CURVAS DE CORRELACION ALFA VS CONCENTRACION

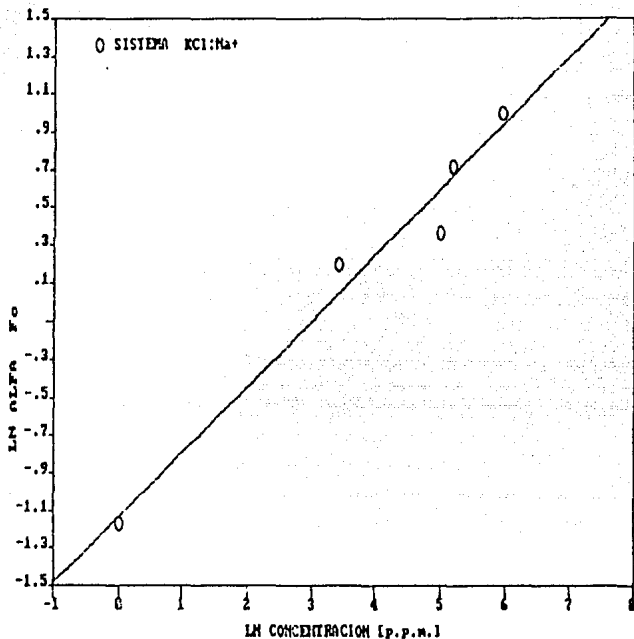


FIG. 32. - GRAFICA DE CORRELACION EN ESCALA LOGARITMICA DE  $x_{Fu}$  Y LA CONCENTRACION (EN p. p. m.) DE IMPUREZAS MONOVALENTES PARA EL SISTEMA KCl:Na<sup>+</sup>.

la raíz cuadrada de la concentración de impurezas de  $\text{Na}^+$ ; lo cual manifiesta un comportamiento semejante al encontrado para los halogenuros alcalinos dopados con impurezas catiónicas divalentes, en donde el peso de la primera etapa es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas (i.e.  $a_{F0} = kb^{1/2}$ ).

En la fig. 33 se muestran los resultados obtenidos para el sistema  $\text{NaCl}:\text{K}^+$ . Nuevamente se manifiesta un comportamiento similar al de la curva teórica de la fig 10(a) (Modelo de Agullar, donde  $a=0$ ), por lo que en este caso se infiere también que existen centros intersticiales o trampas de halógenos estables. Como puede observarse las curvas de coloración para diferentes concentraciones de impurezas se traslapan; lo cual muestra una independencia de la coloración  $F_1$  con la concentración de los iones de potasio  $\text{K}^+$ . Esto expresa que la deformación de la red producida por la sustitución del átomo de  $\text{Na}^+$  por el átomo de potasio  $\text{K}^+$ , no influye significativamente en la producción de centros  $F_1$ ; además si comparáramos esto con los resultados obtenidos en los halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes, en donde se tienen impurezas divalentes cuyo radio iónico es mayor que el radio iónico del átomo alcalino de la red (por ejemplo,  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{NaCl}$

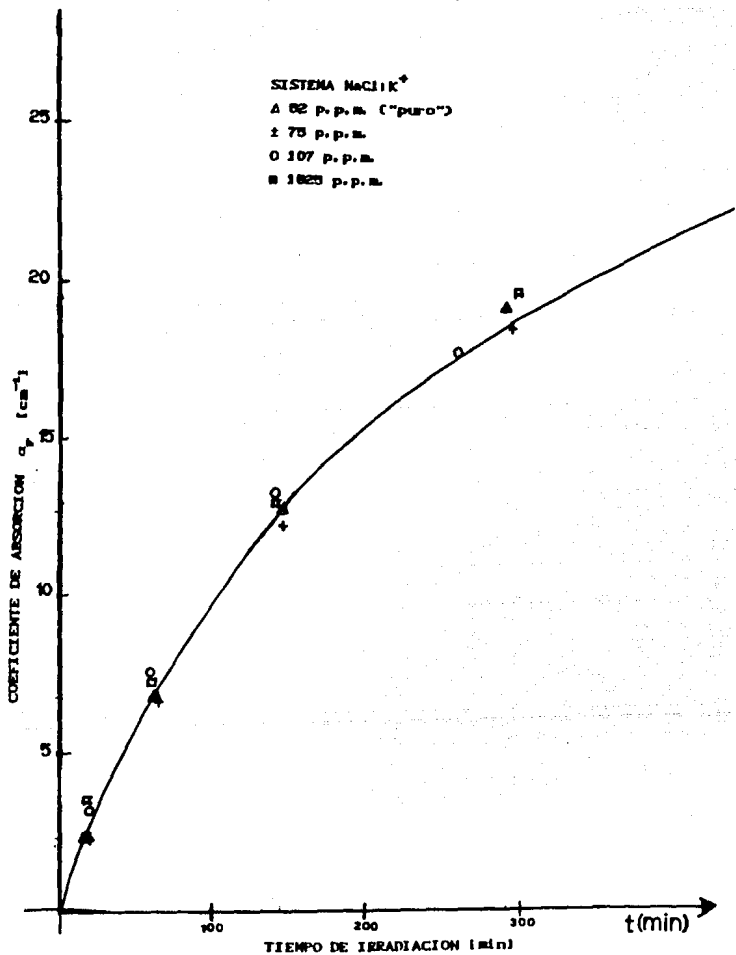


FIG. 33.- GRÁFICA DE LAS CURVAS DE COLORACION F PARA EL SISTEMA  $\text{NaCl} \cdot \text{K}^+$ , PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE  $\text{K}^+$ .



fig. 34<sup>27</sup>; vemos que si hay una variación en la coloración que se sabe bien, es debida al atrapamiento de los intersticiales por el(los) dipolo(s) I-V. Esto conduce a concluir que la coloración es favorecida más por la carga de la vacancia que por el campo de esfuerzos creado por la sustitución de la impureza.

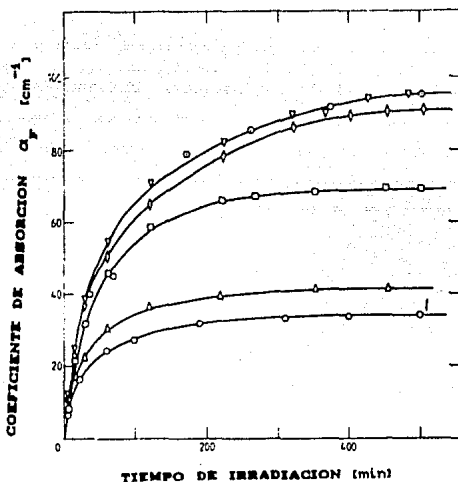


FIG. 34. - CURVAS DE CRECIMIENTO DEL CENTRO F EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE  $\text{Eu}^{2+}$  EN  $\text{NaCl:O}$ , 29 p. p. m.;  $\Delta$ , 45 p. p. m.;  $\square$ , 118 p. p. m.;  $\wedge$ , 237 p. p. m.;  $\nabla$ , 400 p. p. m.;  $\circ$ , 400 p. p. m. (REF. 27).

Las curvas de coloración-F obtenidas en los cristales del sistema  $\text{NaCl}:\text{Li}^+$  (Fig. 35) presentan un comportamiento no esperado, dado que en este caso resulta que la coloración disminuye en forma monótona a medida que la concentración de  $\text{Li}^+$  aumenta. Giuliani<sup>28</sup> hace un análisis de las propiedades del crecimiento y del decaimiento térmico de las bandas I y  $V_1$ , con respecto a las bandas a y F para la producción de centros F en KBr conteniendo impurezas alcalinas de Li, Na y Rb; en el cual muestra que el aumento de la producción del centro F y a es debido al atrapamiento y estabilidad de los halógenos intersticiales por las impurezas de sodio o litio, que son átomos más pequeños que el átomo de potasio. Sin embargo, el Rb que es un átomo más grande no afecta la producción del centro de color.

Por otra parte, Giuliani y colaboradores<sup>29</sup>, muestran también que el número de intersticiales atrapados por las impurezas monovalentes está limitado por la difusión de las vacancias aniónicas y su recombinación con los intersticiales; como consecuencia de ello, las impurezas de litio introducen una "rápida" etapa de saturación en la curva de crecimiento del centro F. Sin embargo, no se tiene información acerca de si esta "rápida" etapa de saturación aumenta o disminuye con la

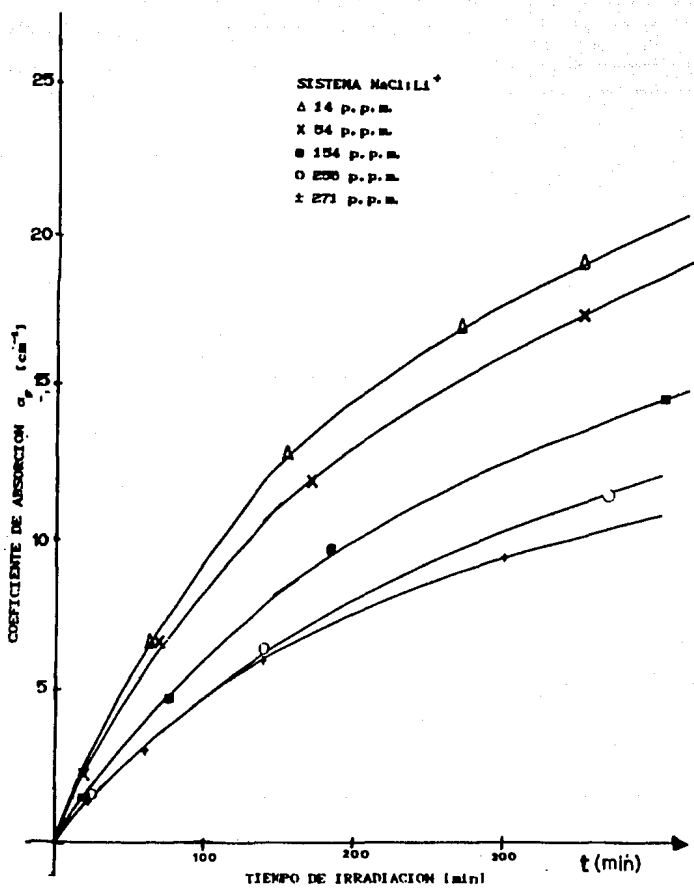


FIG. 35.- GRAFICA DE LAS CURVAS DE COLORACION P PARA EL SISTEMA NaClLi<sup>+</sup>, PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Li<sup>+</sup>.

concentración de  $\text{Li}^+$ ; nuestros resultados muestran que esta etapa disminuye de lo cual se concluye que el tipo de trampas que se tiene para este sistema  $\text{NaCl}:\text{Li}^+$ , son altamente ineficientes.

Una posible explicación a esto es que el  $\text{Li}^+$  tiene una tendencia muy grande a agruparse formando aglomerados de dos o más iones de  $\text{Li}^+$  que podrían estar atrapando a los intersticiales en forma muy ineficiente. En relación a esto Kondo y colaboradores<sup>30</sup> han mostrado que para altas concentraciones de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  o  $\text{Pb}^+$  se reduce dramáticamente la producción inicial de la coloración-F. Esto ha sido atribuido a la captura de los electrones por la impureza, la cual cambia su estado de valencia a un estado de carga reducida y por lo tanto está inhibiendo la eficiencia de la recombinación del centro de color y el excitón auto-atrapado (STE), el cual es producto de la relajación del par electrón-hueco durante la irradiación<sup>18</sup>; esto daría otra explicación a este efecto. Sin embargo, la  $\text{Ag}^+$ , el  $\text{Cu}^+$  y el  $\text{Pb}^+$  son elementos metálicos que pueden cambiar su estado de valencia con mayor facilidad que el  $\text{Li}^+$ , de hecho se sabe que el  $\text{Li}^+$  y el  $\text{Na}^+$  en  $\text{KCl}$  no muestran ese cambio<sup>18</sup>, por esto creemos que la primera interpretación es mas confiable.

### III.2. -COMPARACION ENTRE RESULTADOS

En la sección anterior hemos presentado un análisis de nuestros resultados considerando los sistemas por separado y comparando cada uno de ellos con lo que se ha obtenido por otros autores, en los halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes. La discusión que presentamos ahora es una comparación entre los resultados de dichos sistemas.

Dado que el interés de nuestro estudio es saber el comportamiento de las curvas de coloración, en relación a la deformación o al campo de esfuerzos creado por las impurezas monovalentes alcalinas (con diferentes radios iónicos en relación al tamaño iónico del ión alcalino de la red), es importante mencionar que este efecto se puede observar prácticamente sobre la etapa I de la coloración-F, dado que, por un lado se tiene bien reconocido que ésta es fuertemente dependiente de las impurezas introducidas en el cristal. Por otro, se sabe que el atrapamiento de los iones intersticiales o átomos por iones alcalinos ajenos cuyo radio iónico es más pequeño que el del ión alcalino de la red es un efecto que ha

sido ampliamente estudiado por absorción óptica y EPR (para átomos); dichos estudios<sup>21,22,23</sup> al ser comparados con impurezas divalentes han llevado a concluir que los intersticiales también son atrapados por impurezas monovalentes.

Podemos observar, de los resultados presentados en la sección anterior que la introducción de impurezas monovalentes en los halogenuros alcalinos manifiesta comportamientos diferentes en los tres sistemas estudiados aquí. Sin embargo, estos resultados muestran que la deformación de la red, con la cual se crea un campo de esfuerzos no interviene en forma importante en el proceso de la producción de centros F, tiene mayor efecto la carga de la impureza divalente. Veamos, la coloración producida para los cristales de NaCl contaminados con  $K^+$  no manifestó influencia alguna respecto a la concentración de impurezas de  $K^+$ . Esto es, la mayoría de los puntos experimentales caen dentro de la misma curva, independientemente de la concentración de  $K^+$ ; de hecho dicha curva de coloración corresponde a la  $a_f$  obtenida en un cristal "puro" (señalado con 62.54 (p.p.m.)) al cual no se le agregó ningún tipo de impureza. Comparado con los otros sistemas el NaCl:Li<sup>+</sup> y el KCl:Na<sup>+</sup>, en los que la coloración sí cambia

podemos concluir que si introducimos un átomo alcalino ( $K^+$ ) mayor que el átomo alcalino de la red, la coloración no se afecta.

En cambio con el NaCl dopado con  $Li^+$  obtenemos cambios inesperados; esto es, la concentración de centros F va disminuyendo en la medida que va aumentando la concentración de  $Li^+$ . Este es un resultado un poco extraño dado que se esperaba un comportamiento semejante al del sistema  $KCl:Na^+$ , puesto que en ambos sistemas se está introduciendo en la red un átomo alcalino más pequeño que el átomo alcalino de la red. La causa de esto no se ha podido esclarecer perfectamente, pero lo que sí se puede decir es que la producción de centros F se ve afectada por la presencia del  $Li^+$  dentro de la red, debido quizás a su tendencia a formar aglomerados y éstos a su vez funcionan como trampas ineffectivas para los intersticiales.

Por último, en el sistema  $KCl:Na^+$  se observa un comportamiento semejante al obtenido en los halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes. Para este mismo sistema se tiene también que el grado de pureza del KCl afecta notablemente a la coloración como se puede ver en la fig. 29.

las curvas correspondientes a 38.04 p.p.m. de  $\text{Na}^+$  ("puro" este es el cristal crecido con los polvos comerciales) y el ultra puro menor a 1 p.p.m. de  $\text{Na}^+$ . Características que no se presentan en ninguno de los dos sistemas anteriores.

Resumiendo, de los tres sistemas estudiados aquí, el sistema  $\text{KCl}:\text{Na}^+$  fue el que presentó en general, una mayor eficiencia para la producción de los centros F; mientras que en el sistema  $\text{NaCl}:\text{K}^+$  la introducción de diferentes concentraciones de impurezas de potasio, no presenta mayor relevancia. Sin embargo, el caso del  $\text{NaCl}:\text{Li}^+$  muestra que la eficiencia de producción de los centros F disminuye.



### III.3. -DISTORSION DE LA RED DEBIDA A LA IMPUREZA MONOVALENTE Y SU RELACION CON LA COLORACION.

Se puede ver facilmente, que si en una red cristalina de tipo halogenuro alcalina se introducen átomos alcalinos más chicos o más grandes, éstos pueden entrar a la red en forma substitutional y como consecuencia de ello hay una deformación en la red correspondiente a ese "intercambio" atómico. En particular consideremos en forma esquemática los casos de  $\text{Li}^+$  en  $\text{NaCl}$  y de  $\text{Na}^+$  en  $\text{KCl}$ ; en donde el radio iónico del  $\text{Li}^+$  (0.80) es menor respecto al átomo del  $\text{Na}^+$  (0.95) y mucho menor respecto al del  $\text{Cl}^+$  (1.81); de igual forma el átomo del  $\text{Na}^+$  (0.95) es menor en relación al átomo de  $\text{K}^+$  (1.33). En ambos casos el átomo impureza es menor que el átomo sustituido por lo que daría lugar a un desplazamiento iónico "hacia adentro" como el que se muestra en la fig. 35 (pensando en que los átomos son esferas duras y que tienden a acomodarse al haber un cambio en su dimensión).

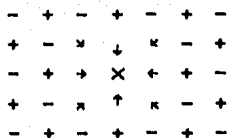


FIG. 35

Un efecto contrario (desplazamiento "hacia afuera") se manifestaría en el caso del  $K^+$  (f.33) sustituyendo al  $Na^+$  (0.95). Fig. 36.

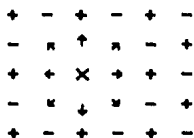


FIG. 36

Lo anterior es apoyado por el trabajo de B. Douglas<sup>15</sup>, quien ha realizado un cálculo teórico de los desplazamientos de las capas iónicas; además del cálculo de la energía de repulsión de traslape, así como el cambio en la energía total

de la red debido al "intercambio" atómico (esto es, de la diferencia de energías antes y después del remplazamiento iónico). Douglas define las coordenadas cartesianas (en la tabla IV) de las capas iónicas después de remplazar el ión el cual es ubicado en el origen.  $R_0$  es el parámetro de la red (obtenido de sus mismos cálculos); para el NaCl es  $2.791 \times 10^{-8}$  cm y para el KCl es  $3.113 \times 10^{-8}$  cm. Dichas coordenadas están en función de los parámetros de relajación los cuales se muestran en la tabla V.

No. de Capa	No. de Iones	Coordenadas
0	1	0,0,0
1	6	1(1+a),0,0
2	12	1(1+b),1(1+b),0
3	8	1(1+c),1(1+c),1(1+c)
4	6	2(1+d),0,0
5	24	2(1+e),1(1+f),0
6	24	2(1+g),1(1+h),1(1+h)
7	12	2(1+i),2(1+i),0
8	6	3(1+j),0,0
9	24	2,2,1
10	24	3,1,0

**TABLA IV. - IDENTIFICACION EN COORDENADAS CARTESIANAS DE LAS CAPAS IONICAS EN FUNCION DE LOS PARAMETROS DE RELAJACION.**

TABLA. V

PARAMETROS DE RELAJACION	NaCl:Li <sup>+</sup>	NaCl:K <sup>+</sup>	KCl:Na <sup>+</sup>
a	-0.08252	+0.05525	-0.04256
b	-0.00746	+0.01242	-0.00758
c	+0.00118	-0.00246	+0.00148
d	-0.00225	+0.00085	-0.00592
e	-0.00179	+0.00384	-0.00220
f	-0.00308	+0.00047	-0.00340
g	-0.00008	+0.00094	-0.00082
h	-0.00004	-0.00005	+0.00009
i	-0.00102	+0.00180	-0.00107
j	-0.00018	+0.00059	-0.00108

Con estos datos se puede observar que los parámetros de relajación son más grandes en el caso del K<sup>+</sup> que sustituye al Na<sup>+</sup> dado que la disparidad en tamaño es muy grande entre el ión que reemplaza y el ión reemplazado; y en ese caso las magnitudes de los parámetros decaen rápidamente con el aumento de la distancia a partir del ión impureza. Sustituyendo los parámetros de relajación en la tabla IV obtenemos específicamente las coordenadas de las cupas iónicas (desplazadas), en donde se puede ver claramente el desplazamiento de éstas respecto al tamaño de impureza introducida.

Para el Sistema NaCl:Li<sup>+</sup>

No. de Capa	No. de Iones	Coordenadas
0	1	0, 0, 0
1	6	0.95748, 0, 0
2	12	0.99254, 0.99254, 0
3	8	1.00113, 1.00113, 1.00113
4	6	1.9955, 0, 0
5	24	1.99642, 0.99637, 0
6	24	1.99874, 0.99996, 0.99996
7	12	1.99796, 1.99796, 0
8	6	2.99946, 0, 0
9	24	2, 2, 1
10	24	3, 1, 0

Para el Sistema KCl:Na<sup>+</sup>

No. de Capa	No. de Iones	Coordenadas
0	1	0, 0, 0
1	6	0.95744, 0, 0
2	12	0.99242, 0.99242, 0
3	8	1.00143, 1.00143, 1.00143
4	6	1.99816, 0, 0
5	24	1.9956, 0.9966, 0
6	24	1.99936, 1.00009, 1.00009
7	12	1.99786, 1.99786, 0
8	6	2.99676, 0, 0
9	24	2, 2, 1
10	24	3, 1, 0

Para el Sistema NaCl:K<sup>+</sup>

No. de Capa	No. de Iones	Coordenadas
0	1	0, 0, 0
1	6	1.05525, 0, 0
2	12	1.01242, 1.01241, 0
3	8	0.99754, 0.99754, 0.99754
4	6	2.0137, 0, 0
5	24	2.00672, 1.00647, 0
6	24	2.00188, 0.99995, 0.99995
7	12	2.0036, 2.0036, 0
8	6	3.00177, 0, 0
9	24	2, 2, 1
10	24	3, 1, 0

Las nuevas coordenadas del campo de deformación "hacia afuera" creado por la impureza de  $K^+$  al estar ocupando un átomo de  $Na^+$ ; así como las energías (tanto de repulsión como el cambio en la energía total, ver tabla VI), las cuales son positivas para el caso en el que el átomo impureza es de mayor tamaño que el átomo alcalino de la red al cual sustituye, nos muestran la imposibilidad de que se produzca un defecto más en ese sitio; esto es el intersticial no puede ser atrapado por la impureza monovalente debido, ya de por sí, a que hay una energía de repulsión positiva. Como consecuencia de ello no puede haber más coloración aunque se aumente la cantidad de átomos de  $K^+$  dentro de la red. De hecho cuando se tiene un cristal "puro" y se irradia, esta da lugar a los centros F y su correspondiente átomo halógeno intersticial H; éste intersticial es libre de moverse por toda la red a menos que sea atrapado por algún defecto (una impureza, por ejemplo) si éste defecto aumenta la coloración aumentaría también. Entonces, se dice que la trampa (la impureza en este caso) es muy eficiente. Como no es así, es decir como no hay un aumento en la coloración entonces la impureza (de  $K^+$ ) no está funcionando como una trampa (ni tampoco el campo de deformación).

Cristal	Catión Reemplazado	$\Delta E_R$	$\Delta E_{Total}$
NaCl	Li <sup>+</sup>	-14.83	-12.49
KCl	Na <sup>+</sup>	-17.77	-11.61
NaCl	K <sup>+</sup>	+29.17	+21.74
KBr <sup>#</sup>	Li <sup>+</sup>	-24.09	-16.39
KBr <sup>#</sup>	Na <sup>+</sup>	-16.00	-10.45
KBr <sup>#</sup>	Rb <sup>+</sup>	+9.52	+6.03

<sup>#</sup>Sistemas estudiados por Giullanti (30).

TABLA VI.- CAMBIO EN LA ENERGIA TOTAL Y ENERGIAS DE REPULSION, DESIDAS AL REMPLAZAMIENTO ALCALINO, (kilocalorías/mol DE ION REMPLAZADO).

El caso contrario lo tenemos con el ión de Na<sup>+</sup> que sustituye al K<sup>+</sup>. Esto es, los parámetros de relajación son pequeños y sus magnitudes decaen más lentamente con el aumento de la distancia a partir del ión impureza, lo cual da lugar a una relajación de la red "hacia adentro". Si consideramos, además, que las energías (la de repulsión y el cambio en la energía total) son negativas, entonces esto da lugar a que se efectúe el atrapamiento del halógeno intersticial por la impureza de Na<sup>+</sup> porque tanto espacialmente, como energéticamente hay lugar para que se "acomode" el intersticio junto a la impureza.

Una situación muy particular se presenta con el  $\text{Li}^+$  ya que las magnitudes de los parámetros de relajación manifiestan ser los más pequeños y una relajación "hacia adentro" mayor que en el caso anterior (ver las nuevas coordenadas de las capas iónicas correspondientes). Respecto a éste último caso, se sabe que el  $\text{Li}^+$  tiende a formar agregados de dos, tres o más átomos y que además pueden estar ocupando sitios intersticiales, debido a la magnitud del tamaño del átomo de  $\text{Li}^+$ . Así si al irradiar se están formando Litios intersticiales y aglomerados de  $\text{Li}^+$  y la coloración está disminuyendo. Se puede concluir, entonces, que existe una alta ineficiencia al atrapamiento de los intersticiales halógenos por dichos aglomerados, o bien se está alterando de alguna manera específica el mecanismo primario de coloración.





## APENDICE

### DEFECTOS SCHOTTKY

En el cero absoluto de temperatura, los átomos (o iones o moléculas) de un sólido se ordenan en forma completamente regular en una estructura cristalina. A medida que se incrementa la temperatura, la agitación térmica introduce varios tipos de irregularidades. En primer lugar, provoca vibraciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio en la estructura. (Debido a los efectos de la Mecánica Cuántica, ocurren pequeñas vibraciones incluso a  $T=0^{\circ}\text{K}$ ). Además, los átomos pueden desplazarse totalmente, partiendo de sus posiciones en el cristal, emigrando hacia cualquier parte y dejando vacantes esas posiciones. Estos son los llamados defectos Schottky; en éstos los átomos desplazados que provocan las vacancias, emigran hacia la superficie del cristal.

Para un cristal en equilibrio térmico, se desea averiguar en que forma el número de defectos Schottky depende de la temperatura del cristal. A  $T=0^{\circ}\text{K}$  se sabe que no habrá defectos. A medida que aumenta la temperatura aumentará gradualmente el número de defectos. Los átomos que se encuentran en el interior de la estructura cristalina, tienen una energía más baja que los átomos que se encuentran en la superficie, ya que en el interior los átomos están ligados a un gran número de átomos que los rodean. Sea  $\epsilon$  la energía de formación de un defecto Schottky; o sea, la energía de un átomo en la superficie, medida relativa a la energía de un átomo interior (La energía de un átomo interior se toma como el cero de la escala de energía). Considere ahora un cristal que está formado por  $N$  átomos y que posee  $n$  defectos Schottky. La energía asociada con estos defectos está dada por:

$$E = n \epsilon$$

Esta expresión supone que las posiciones vacantes están bien separadas, de manera que cada vacancia está rodeada por una estructura cristalina bien ordenada. Sólo en este caso puede atribuirse una energía definida  $\epsilon$  a cada vacancia. Por tanto se supondrá que  $n \ll N$ , es decir, el número de defectos es

pequeño comparado con el número de átomos. Verificaremos que esta condición se satisface.

A continuación, requeriremos el peso estadístico  $\Omega(N, n)$  del macroestado de un cristal formado por  $N$  átomos y que posee  $n$  defectos Schottky. En dicho cristal, los  $N$  átomos están distribuidos sobre  $(N + n)$  posiciones de la estructura. Esto puede hacerse en  $\binom{N+n}{N}$  formas. Esto es, existen  $\binom{N+n}{n}$  maneras de elegir las  $n$  posiciones que van a permanecer vacías, de la totalidad de  $(N + n)$ . Por consiguiente, se tiene:

$$\Omega(N, n) = \binom{N+n}{n} = \frac{(N+n)!}{n!N!} \dots A.1$$

Esta expresión desprecia cualquier dependencia de las propiedades del cristal, de  $N$  átomos y  $n$  vacancias, respecto a su forma ya que simplemente se han tomado,  $(N+n)$  posiciones vecinas en total, sin considerar la forma que constituyen. La Mecánica Estadística nos define a la entropía de un sistema en el macroestado  $(E, V, N, n, \alpha)$  por la ecuación:

$$S(E, V, N, n, \alpha) = k \ln \Omega(E, V, N, n, \alpha) \dots A.2$$

donde  $E$  es la energía del sistema,  $V$  es el volumen y  $N$  el número de moléculas; y  $a$  son otras variables.  $k$  es la constante de Boltzmann. De ahí que la entropía asociada al desorden resultante de los defectos Schottky está dada por:

$$S(N) = k \ln \Omega(N) = k \ln \frac{(N+n)!}{n!N!} \dots A.3$$

Veamos el problema con más detalle. Se está considerando a la energía y a la entropía asociadas únicamente por los defectos Schottky. Sin embargo el cristal posee otros "factores" tales como el movimiento de vibración. Pero cada uno de estos factores posee su energía y entropía propias y además interactúan muy débilmente. De ahí que al calcular la energía y la entropía de cada uno de ellos puede considerarse por separado como si existiera por sí mismo. Obviamente, existe una ligera interacción entre estos diferentes factores y es por lo que se llega al equilibrio térmico. En nuestro problema podemos considerar, por ejemplo, el movimiento de vibración y los defectos Schottky como esos diferentes factores que interactúan débilmente.

Tenemos un sistema aislado (el cristal), dividido en dos partes que llamaremos subsistemas, 1 (el movimiento de vibración) y 2 (los defectos Schottky) con subíndices correspondientes para la energía, el volumen y el número de partículas en cada subsistema. Tenemos así:

$$E_1 + E_2 = E \dots A.5a$$

$$V_1 + V_2 = V \dots A.5b$$

$$N_1 + N_2 = N \dots A.5c$$

donde  $E$ ,  $V$ , y  $N$  son fijos. Vamos a suponer que esta división particular de la energía, etc., entre 1 y 2 no corresponde al equilibrio. Para que se establezca el equilibrio por sí mismo, los dos subsistemas deben ser capaces de interactuar apropiadamente. En particular, es esencial que pueda ocurrir intercambio de energía. Esto significa que la energía del sistema combinado no puede escribirse en la forma A.5a, como la suma de dos energías "particulares" para los dos subsistemas. Debe haber una energía de interacción  $\epsilon$ , dependiente de ambos subsistemas 1 y 2. Se supondrá que los sistemas interactúan muy débilmente; esto es  $\partial \epsilon / \partial E_1$  y  $\partial \epsilon / \partial E_2$ . En este caso se puede escribir con bastante exactitud la energía total en la forma A.5a. Pero sucede que, para esas

interacciones débiles, tarda mucho en establecerse el equilibrio. Esto no tiene consecuencia alguna, ya que no se está intentando estudiar la rapidez de los procesos sino que simplemente se están considerando artificios para estudiar los sistemas en equilibrio.

Para cada división de  $E$ ,  $V$  y  $N$  entre los dos subsistemas, de acuerdo con las ecuaciones A.5, se tiene:

$$\Omega(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \dots A.6$$

Aquí  $\Omega_1$  es el peso estadístico del subsistema 1 en el macroestado especificado por  $(E_1, V_1, N_1)$ . De igual forma para  $\Omega_2$  el primer miembro de la ec. A.6  $\Omega$ , es el peso estadístico del sistema compuesto con esta división de la energía, etc.. La ec. A.6 afirma el hecho obvio de que cualquier microestado del subsistema 1 puede combinarse con cualquier microestado del subsistema dos. Debido a las condiciones A.5 que actúan como restricciones sobre las variables,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $N_1$  y  $N_2$ , no pueden elegirse todas libremente. Se están tomando  $E_1$ ,  $V_1$ , y  $N_1$  como variables independientes, como se indica en el primer miembro de A.6. Estas son las que corresponden a las cantidades

denominadas a en la presentación general.

De la ec. A.3 puede reescribirse la ec. A.6 como:

$$S(E, V, N, E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2, \dots) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \dots A.7$$

donde  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S$  son las entropías de los subsistemas y el sistema combinado. A partir del principio, de la entropía de Clausius, se obtiene la condición de equilibrio para el sistema, maximizando la entropía. Por lo tanto, de la ec. A.6, tenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial E_1, V_1, N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1, V_1, N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2, V_2, N_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0 \dots A.8$$

y, debido a la ec. A.5a

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1, V_1, N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2, V_2, N_2} \quad A.9$$

la ec. A.8 es la condición para el equilibrio térmico; (esto es, que no hay transferencia de calor entre los dos subsistemas). En otras palabras, los dos subsistemas deben estar a la misma temperatura;  $(\partial S_i / \partial E_i)$  debe ser una medida de la temperatura del subsistema  $i$  ( $i=1$  ó  $2$ ). Esto puede usarse para definir una temperatura absoluta  $T_i$  ( $i=1,2$ ) para cada subsistema, por medio de:

$$\frac{\partial S_i}{\partial E_i, N_i} = \frac{1}{T_i} \quad i=1,2 \quad \dots A.10$$

Por lo tanto, para que un cristal esté en equilibrio termodinámico, la temperatura  $T$  estará dada por la ec. A.10; esto es:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{dS(N)}{dn} \cdot \frac{dn}{dE} = \frac{1}{E} \cdot \frac{dS(N)}{dn} \quad A.11$$

el último paso se deduce a partir de  $E=n\bar{\epsilon}$ .

Ahora, para obtener  $dS(N)/dn$ , se usa la fórmula de Stirling para la función factorial.



$$\ln n! = n \ln n - n$$

lo cual se cumple para  $n \gg 1$ . De aquí se obtiene:

$$S(N) = k \ln \frac{(N+n)!}{n!N!} = k [\ln(N+n)! - \ln(N!) - \ln(n!)]$$

$$S(N) = k [-N \ln N - n \ln n + (N+n) \ln(N+n)]$$

de aquí tenemos:

$$\frac{dS(N)}{dn} = k [-\ln n + \ln(N+n)] = k \ln \frac{N+n}{n}$$

y de la ec. A.11 tenemos:

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\delta} \ln \frac{N+n}{n}$$

esto se puede expresar así:

$$\frac{\delta}{kT} = \ln \frac{N+n}{n}$$

tomando exponenciales y resolviendo para  $n$ , tenemos:

$$n = N \exp(-\epsilon/kT)$$



## BIBLIOGRAFIA

- 1). Wert & Thomson.- Physics of Solids. Second Edition. McGraw-Hill. Kogakusha.
- 2). Jordan J. Markham.- Fisica del Estado Solido. Suplemento 8, Centros F en Halogenuros Alcalinos. Ed. Academic Press., New York and London. 1966.
- 3). Adrianus J. Dekker.- Solid State Physics. Macmillan Press LT ed. 1981.
- 4). Yves Farge, Marco P. Fontana.-Electronic and Vibrational Properties of Point Defects in Ionic Crystals.
- 5). James H. Crawford, Jr. *Adv. Phys.* 17, 93 (1968).
- 6). Gordon, R. B. and Nowick, A. S., *Phys Rev.*, 101, 977. 1956.
- 7). Varley, J. H. O., *Nature London* 174, 886. 1954a; *J. Nucl. Eng.* 1, 130. 1954b; *J. Phys. Chem. Solids* 23, 985. 1962.
- 8). Williams, F. E., *Phys. Rev.* 126, 70. 1962.
- 9). Hersh, H. N., *Phys Rev.* 148, 928. 1966.
- 10). D. Pooley *Proc. Phys. Soc.*, 1966 vol. 87, 245.
- 11). E. Kotomin, I. Fabrikant, and I. Tale. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 10, 1977.
- 12). K.J. Kao and H. H. Perlman. *Phys. Rev.* (1979) B, 19, 1196.
- 13). G. Guillot and A. Nouailhal, *Phys. Rev.* (1979) B, 19, 2295.
- 14). Waite, T. R., *Phys. Rev.* 107, 463, 1957.
- 15). J. D. Comins and B. O. Carragher, *Phys. Rev.* 1981 B, 24, 283.
- 16). M. Aguilar, F. Jaque and F. Agullo-Lopez. *Radiation Effects*. 1982. Vol. 61, pp. 215-222.

- 17). Hobbs, L. W., Hughes A. E. and D. Pooley. Proc. Roy. Soc. A 332, 167, 1973.
- 18). F. Agulló-López, F. J. López and F. Jaque. Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat., 1982, Vol. 9, pp. 227-252.
- 19). S. Ramos B., J. Hernández A., H. Murrieta S., and J. Rubio O., F. Jaque. Physical Review B. Volume 31, Number 12, 15 junio 1985.
- 20). J. Rubio O., J. Hernández A., H. Murrieta S. and S. Ramos B. Physical Review B., Volume 34, Number 8, 15 October 1986.
- 21). J. Rubio O., M.C. Flores, H. Murrieta S. and J. Hernández A., T. Jaque and F.J. López, Phys. Rev. 1982, B, 28, 2199.
- 22). James H. Crawford, Jr. and Laurence M. Slifkin. Point Defects in Solids. Vol. 1. General an Ionic Crystals. Ed. Plenum Press-New York-London, 1972. Cap. 4, pags. 201-283.
- 23). Hersh, H. N., Phys. Rev., 1966, 148, 928.
- 24). Muñoz F. A., Procesos de Transferencia de Energía entre impurezas metálicas divalentes incorporadas en cristales iónicos. Tesis Doctoral. UAM-Iztapalapa. Julio, de 1988.
- 25). A. H. Stoneham, Theory of Defects in Crystals, Clarendon Press, Oxford (1975).
- 26). G. H. Muñoz and J. O. Rubio. J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 847-861.
- 27). J. O. Rubio, M. G. Aguilar, F. J. López, M. Galon, J. García-Solé and h. S. Murrieta. J. Phys. C: Solid State Phys., 15 (1982) 6113-6128.
- 28). G. Giuliani. Phys. Rev. B Vol. 2, No. 2 1970.
- 29). G. Giuliani, A. Gustinetti and A. Stella. Phys. Rev. B Vol. 4 No. 6, 2054, 1971.
- 30). Y. Kondo and M. Hirai. J. Phys. Soc. Japan 30, 1765, 1971.
- 31). Masahiro Saidoh and Noriaki Itoh. Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 29 No. 1 156 1970.
- 32). H. N. Kabler, Point Defects in Solids, Ed. by J. H. Crawford Jr. and L. M. Slifkin, Plenum Press, NewYork, pp.

327-380. 1972.

33>. D. Schoemaker, J. *Physique* 37, C7-63, 1976.

34>. Thomas B. Douglas. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 45, Num. 12. 15 December 1966.