



19
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"PROCESOS DE COLORACION EN CRISTALES
MIXTOS IMPURIFICADOS CON Eu^{2+} "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

EDUARDO FEDERICO ELIOSA LEON

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

INDICE.

INTRODUCCION.	1
CAPITULO I.	
DEFECTOS EN SOLIDOS CRISTALINOS.	1
I.1 Sólidos Cristalinos	1
I.2 Defectos en Redes Iónicas	2
I.3 Complejos Dipolares Impureza-Vacancia	10
I.4 Agregación de Dipolos I-V	11
I.5 Producción de Defectos	13
I.6 Coloración de los Halogenuros Alcalinos	16
I.7 Intensidad de las Bandas de Absorción Óptica	24
I.8 Modelo de una Partícula en una Caja de Potencial	26
I.9 Características Generales del Europio como Impureza	32
CAPITULO II	
METODO EXPERIMENTAL.	56
II.1 Procedimiento Experimental	56
II.2 Descripción del Equipo Experimental	61
CAPITULO III	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	65
III.1.1 Variación de la Concentración de Centros F de los Cristales Mixtos Irradiados en Función de su Composición	65
III.1.2 Variación de la Posición de la Banda de Absorción F con la Composición de los Cristales Mixtos	69
III.2 Cristales del Grupo I	73
III.3 Cristales del Grupo II	81
III.4.1 Cristales del Grupo III	90
III.4.2 Discusión	100
CAPITULO IV	
CONCLUSIONES	105
Bibliografía	108

INTRODUCCION.

En el Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México se investigan desde hace algunos años las propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes. En particular, el ion Eu^{2+} ha sido investigado detalladamente con anterioridad en diferentes cristales de los halogenuros alcalinos.

Sin embargo, existen pocos trabajos de propiedades ópticas en cristales de halogenuros alcalinos mixtos. Dentro de este contexto, el propósito de la tesis es investigar la influencia del estado de agregación-precipitación del ion Eu^{2+} en la formación de centros F, en los cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$, con diferentes proporciones molares, desde $x = 0.01$ hasta $x = 0.99$, al ser sometidos a diferentes tratamientos térmicos e irradiados con rayos X a temperatura ambiente.

En el capítulo I se hace una revisión breve de los conceptos más importantes de la física de los centros de color, producción y características de dichos defectos; así como también del ion impureza Eu^{2+} . Además se incluye los efectos de la irradiación con rayos X sobre la formación de los centros F, los modelos principales de la coloración F y las características ópticas de los cristales mixtos de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ estudiados hasta la fecha.

En el capítulo II se detalla el proceso experimental realizado en este trabajo y se mencionan las características más sobresalientes de los aparatos de medición utilizados.

En el capítulo III se presentan los datos y resultados obtenidos del experimento y se hace un análisis de los mismos.

Finalmente, en el capítulo IV se presentan las conclusiones del trabajo.

CAPITULO I.

DEFECTOS EN SOLIDOS CRISTALINOS.

Debido a que nuestro objetivo es estudiar el proceso de coloración, y en especial lo que ocurre en el interior de cristales mixtos en los que se varía la proporción molar de $KCl_{1-x}Br_x$ y que contienen al ion impureza Eu^{2+} , al ser irradiados con rayos X, así como la influencia del estado de agregación-precipitación sobre la coloración de estos cristales, es necesario primero describir las imperfecciones que están presentes en los sólidos cristalinos, en particular los centros de color, así como sus características más importantes, las ideas básicas de coloración de los halogenuros alcalinos, la intensidad y posición de las bandas de absorción óptica de los centros de color, el modelo teórico más utilizado para su interpretación, las características fundamentales del ion europio divalente y su sensibilidad a los estados de agregación-precipitación de la impureza en los cristales de halogenuros alcalinos.

I.1 Sólidos Cristalinos.

Un sólido es un material compuesto por átomos y/o moléculas que se encuentran enlazados entre sí por fuerzas de distinta naturaleza. Dependiendo del tipo de enlace, las fuerzas que unen a los átomos y/o moléculas para constituir un sólido, pueden ser principalmente: de tipo electrostático en los compuestos iónicos, de tipo covalente,

metálico, hidrogenoide y de Van der Waals.

En esta unión, los átomos y/o moléculas están en posiciones fijas y forman una disposición regular en el espacio.

La distancia de separación entre los átomos es del orden de un radio atómico.

Existen sólidos amorfos y cristalinos, la diferencia radica en que los sólidos amorfos poseen poco o nulo arreglo periódico de sus átomos y los sólidos cristalinos si exhiben dicha periodicidad.

La disposición periódica de los átomos en los cristales se representa mediante una red cristalina.

1.2 Defectos en Redes Iónicas.

Normalmente se considera que todos los átomos de un cristal se encuentran en sus posiciones normales, es decir, se consideran cristales ideales o perfectos. Sin embargo, en la naturaleza los cristales no son perfectos y presentan defectos.

La imperfección o defecto es una desviación, cambio o alteración de la red periódica perfecta o estructura de un cristal.

En base a estudios termodinámicos⁽¹⁾ se sabe que un cristal real en equilibrio tiene algún tipo de defecto.

En los sólidos de tipo iónico, al que pertenecen los halógenos alcalinos (NaCl, KCl, KBr, NaBr, RbCl, etc.), los defectos de la red se producen generalmente de tal manera que se mantenga la neutralidad de carga eléctrica total.

Las imperfecciones se pueden clasificar como:

- 1) Volumétricas
- 2) Lineales
- 3) Puntuales.

Nuestro interés se enfocará en los defectos puntuales, de manera que sólo mencionaremos breve y someramente las características importantes de las imperfecciones lineales y volumétricas.

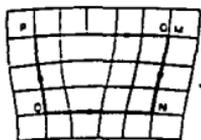
I.2.1 Defectos de Volumen.

Son defectos macroscópicos que representan una inhomogeneidad en la estructura del sólido como son: los agregados de intersticiales, agregados dipolares, fases precipitadas microscópicas, fronteras de grano, etc.

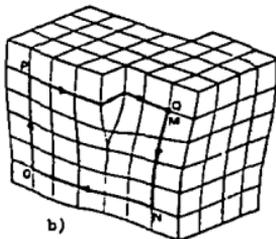
I.2.2 Defectos de Línea.

En un cristal tridimensional las imperfecciones lineales surgen debido a un:

a) semiplano extra de átomos que se extiende indefinidamente en el cristal en una dirección perpendicular a la dirección de deslizamiento, esta imperfección se llama "dislocación de borde" y



a)



b)

Fig. 1a) Dislocación de borde.
1b) Dislocación de tornillo.

se indica en la fig. 1a).

b) también existen líneas de dislocación paralelas a la línea de dislocación y se conocen como "dislocaciones de tornillo" en las que parte del cristal que está arriba del plano de deslizamiento se ha desplazado un espacio interatómico en relación al cristal que está debajo del plano de deslizamiento, como se muestra en la fig. 1b). Los cristales de halogenuros alcalinos reales tienen dislocaciones que son una combinación de las mencionadas anteriormente y que se forman principalmente en el proceso de crecimiento.

1.2.3 Defectos Puntuales.

Los defectos puntuales son aquellos que están en un volumen pequeño casi puntual localizado en la estructura cristalina. Las imperfecciones puntuales comunes son las impurezas, vacancias en la red, átomos intersticiales y centros de color.

El defecto más simple es la vacancia de la red.

Un defecto Schottky está constituido por un par de vacancias, una de anión y otra de catión, que se forman al transferir dos iones, uno positivo y otro negativo, desde un sitio regular en el interior de la red a un sitio en la superficie del cristal, como se indica en la fig. 2.

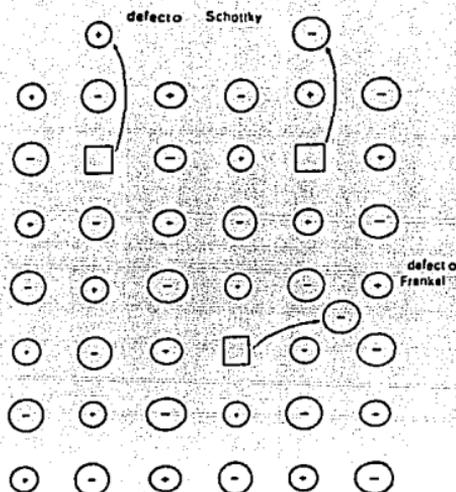


Fig. 2 Defectos Schottky y Frenkel en un cristal.

Otro tipo de defecto de vacancia es el defecto Frenkel en el cual se transfiere un átomo desde una posición regular de la red a una posición intersticial, es decir, una posición que no es ocupada normalmente por un átomo, como se exhibe en la fig. 2.

En base a estudios de conductividad iónica y mediciones de densidad se sabe que en los halogenuros alcalinos predominan los defectos Schottky.

I.2.4 Centros de Color.

Un centro de color es un defecto en la estructura de la red que absorbe luz visible. Una vacancia ordinaria de la red no colorea los cristales de los halogenuros alcalinos, aunque afecta su absorción en el ultravioleta⁽²⁾.

Centros F.

El centro de color más simple es un centro F. El nombre proviene de la palabra alemana "Farbe" que significa color.

El centro F es un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo que está rodeada por seis iones positivos, ver fig. 3.

En el centro F_A , uno de los seis primeros vecinos (iones positivos) es reemplazado por un ion de metal alcalino diferente, como se indica en la fig. 3. Si el centro F se localiza junto a dos impurezas de metales alcalinos sustitucionales, se llama un centro F_B . El centro F_2 es un centro F con un ion metálico divalente adyacente. El centro F^- (F') es una vacancia de ion negativo con dos electrones atrapados, ver fig. 3. Un centro F_2 ó centro $M^{(2,3,4)}$, consta de dos vacancias de halógeno con dos electrones atrapados, como se indica en la fig. 3.

Dos vacancias de halógeno con un sólo electrón atrapado forman un centro F_2^+ . En forma análoga al centro F_A , el centro $(F_2^+)_A$ consiste en un centro F_2^+ adyacente a una impureza metálica alcalina sustitucional.

Existen otros tipos de centros de color formados por grupos grandes de centros F agregados, como por ejemplo, tres centros F adyacentes (en sitios de primeros vecinos) forman un centro R ó $F_3^{(2,3,4)}$ como se exhibe en la fig. 4. Aunque pueden existir tres arreglos: una cadena lineal de tres vacancias, un arreglo en forma de L en el plano (100) o un arreglo triangular en el plano (111), el

Último arreglo en (111) se utiliza más usualmente.

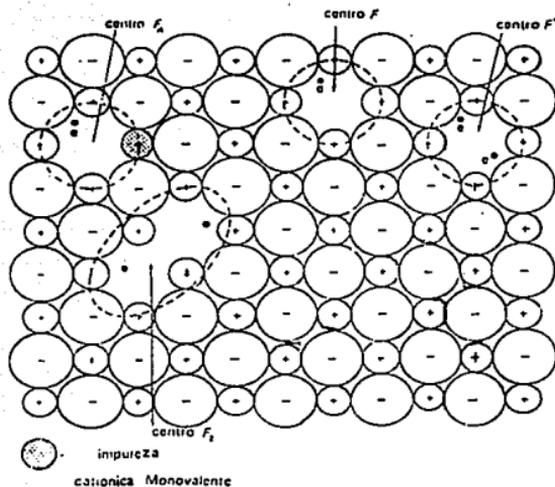


Fig. 3 Modelos de algunos centros de color en los cristales de halógenos alcalinos.

El centro F_4 (N) consta de cuatro centros F ligados entre sí.

Existen dos posibles configuraciones^[4]; un paralelogramo de vacancias en el plano (111) que pueden producir la absorción N_1 y un tetraedro de vacancias que puede dar la absorción N_2 , como se indica en la fig. 4.

Los centros $F_2^-(M')$, $F_3^-(R')$ y $F_4^-(N')$, análogamente al centro F son centros F_2 , F_3 y F_4 con un electrón adicional atrapado, respectivamente.^[4]

En la Tabla I.1 se resumen las características de los diferentes centros de color.

Tabla I.1

Centros de Color en los Halogenuros Alcalinos.

Centro	Descripción
F^+	Es una vacancia de ion halógeno.
F	Es una vacancia de ion halógeno con un electrón atrapado.
F_A, F_B	Son centros F ligados con una o dos impurezas de metal alcalino vecinas, respectivamente.
F_2	Es un centro F con un ion metálico divalente vecino.
$F^-(F')$	Es una vacancia de halógeno con dos electrones atrapados.
$F_2(M)$	Es un par de centros F adyacentes.
$F_3(R)$	Es un arreglo triangular de centros F. Aunque es posible que existan los arreglos de: una cadena lineal de tres vacancias, un conjunto de forma L en el plano (100) o un conjunto triangular en el plano (111), el último es el más aceptado.
$F_4(N)$	Son cuatro centros F ligados entre sí. Existen dos posibles configuraciones: un paralelogramo de vacancias en el plano (111) que puede producir la absorción N_1 y un tetraedro de vacancias que puede producir la absorción N_2 .
$F_2^-(M')$	Análogamente con el centro F, los centros F_2, F_3 ó F_4 pueden atrapar un electrón adicional.
$F_3^-(R')$	
$F_4^-(N')$	

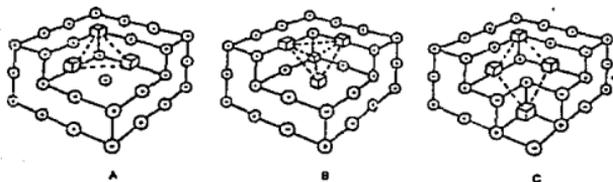


Fig. 4 Cortes seccionales de los centros F y F_2 en los halogenuros alcalinos (A) El centro F posee tres centros F_2 situados en el plano (111) , mientras que el F_2 puede existir como un arreglo (B) Tetraédral o (C) de paralelogramo de vacancias.

I.2.5 Centros de Agujeros.

El centro V_k consiste de un hoyo auto-atrapado y compartido por dos iones halógenos adyacentes alineados en la dirección $\langle 110 \rangle$. Posee la estructura molecular X_2^- ($X = Cl, Br, etc.$). Es decir, en este caso, son dos iones cloro sin un electrón. La fig. 5 muestra un centro V_k . El centro H o intersticial, según un modelo propuesto, tiene una estructura de cuatro iones halógenos situados en tres sitios de red adyacentes alineados en la dirección $\langle 110 \rangle$, con tres electrones. A este complejo se le llamó intersticial porque existe un ion halógeno que ocupa un lugar intersticial. Posee la estructura molecular X_4^{3-} . Se dice que el centro H es una contraparte del centro F. La fig. 5 ilustra un centro H.

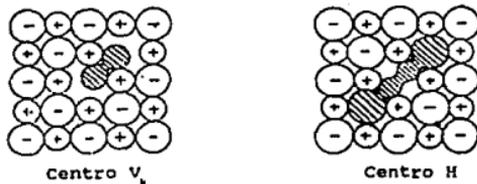


Fig. 5 Centros V_k y H, en cada caso un hueco es atrapado en los iones halógenos.

I.3 Complejos Dipolares Impureza-Vacancia.

Al introducir impurezas catiónicas divalentes en un halogenuro alcalino, éstas se incorporan en la estructura cristalina en forma sustitucional,¹⁴¹ es decir, ocupan algunos lugares de los cationes monovalentes de la red. Para conservar la neutralidad electrostática se crean vacancias catiónicas. En la fig. 6 se muestran de manera esquemática todos estos complejos. Se puede apreciar: dipolos a primer vecino (PV) cuando la vacancia está a una distancia $\sqrt{2} a/2$ de la impureza en dirección $\langle 110 \rangle$, a segundo vecino (SV) cuando la distancia entre la vacancia y la impureza es a , el parámetro de red, en la dirección $\langle 100 \rangle$. Por otro lado, las vacancias pueden alejarse tanto de la impureza que, en el límite, la interacción coulombiana tiende a anularse y se tendría entonces una impureza libre (IL) y una vacancia libre (VL).

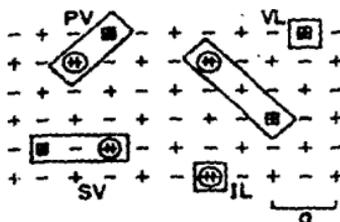


Fig. 6 Posibles asociaciones impureza divalente-vacancia catiónica en un halogenuro alcalino.

Es importante hacer notar que los dipolos impureza divalente-vacancia catiónica (I-V) no son estáticos, en general

presentan una movilidad mucho menor a la de la vacancia aislada, que depende esencialmente de la temperatura. Esta movilidad y la existencia de una interacción dipolar ocasionan fenómenos de asociación de los complejos conocidos como agregación.

I.4 Agregación de Dipolos I-V.

El fenómeno de agregación consiste en la unión de dipolos en aglomerados de tamaño reducido que no presentan alguna fase

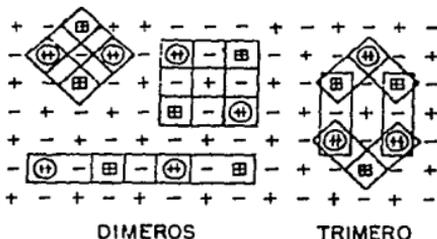


Fig. 7 Posibles primeros agregados en un halogenuro alcalino.

característica y que no tienen momento dipolar. Algunos ejemplos pueden ser la unión de dos dipolos formando dímeros, la unión de tres dipolos formando trímeros, etc., ver fig. 7. Estos constituyen los primeros agregados que pueden servir como centros de nucleación de impurezas y dan lugar a fases agregadas más complejas.

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

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

Cuando la concentración de impurezas rebasa el límite de solubilidad, aparecen precipitados en el cristal. Generalmente, en una solución sólida sobresaturada el equilibrio termodinámico de dipolos se alcanza mediante la formación de agregados de una complejidad mayor que la de los dímeros y los trímeros. Por ejemplo, en algunos halogenuros alcalinos con concentraciones de impureza superiores de 100 ppm (ppm = partes por millón) se han obtenido fases como la de Suzuki.

Suzuki⁽⁵⁾ investigó la naturaleza de los precipitados en el sistema $\text{NaCl}:\text{Cd}^{2+}$, usando técnicas de difracción de rayos X y encontró reflexiones características de dichos rayos, que asignó a la precipitación de pequeñas estructuras en forma de placas que llamó placas zonales, localizadas en los planos (111) y (310) de la red de NaCl. Estas placas zonales se consideran compuestas de pequeñas unidades llamadas plaquetas, colocadas en antifase entre sí en una placa zonal. Suzuki propuso que las estructuras de las plaquetas (111) y (310), eran periódicas bidimensionales a lo largo

de direcciones paralelas a los planos de las plaquetas con una estequiometría similar a la de CdCl_2 con cierta coherencia con la matriz de NaCl . Esta fase consiste de un arreglo ordenado sobre la red de NaCl de vacancias y de iones Na^+ , Cd^{2+} y Cl^- los cuales conservan sus posiciones originales, pero debido a la repulsión electrostática con la vacancia catiónica, se ven desplazados ligeramente hacia el ion divalente, en la fig. 8 se representa la estructura de la fase Suzuki en el plano (100).

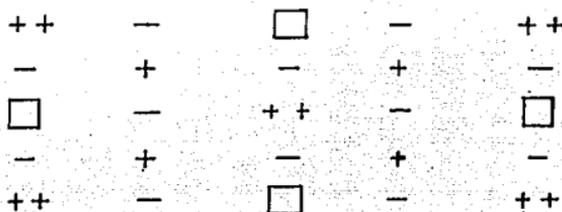


Fig. 8 Fase de Suzuki en el plano (100).

1.5 Producción de Defectos.

Los métodos más importantes para producir defectos puntuales en los materiales, son los siguientes:

- a) Crecimiento y Preparación de Muestras.
- b) Tratamientos Térmicos y Termoquímicos.
- c) Implantación de Iones e Irradiación.

a) Crecimiento y Preparación de Muestras.

Consiste en la introducción de impurezas químicas en las muestras. De hecho, el grado de pureza de un sólido depende críticamente en el método de preparación o de crecimiento. Los cristales que se crecen por el método de Czochralski evitan mucha contaminación y exhiben una mejor pureza.

b) Tratamientos Térmicos y Termoquímicos.

Los tratamientos térmicos más simples consisten en el calentamiento de una muestra a alta temperatura seguido de un proceso de templado rápido o de enfriamiento lento (recocido). Al templar un cristal, se "congelan" los defectos térmicamente inducidos a alta temperatura. Después del templado, la muestra permanece en un estado metaestable lejos de su equilibrio termodinámico a baja temperatura. Para lograr eficientes procesos de templado se requieren muestras delgadas que tengan buena conductividad térmica.

En los tratamientos ideales arriba descritos, se supone la existencia de una atmósfera pasiva (no reactiva). Sin embargo, no es el caso, frecuentemente en la práctica. La mayoría de tratamientos requieren atmósferas reactivas, es decir, oxidantes, reductoras o aditivas. Cuando se utilizan atmósferas aditivas, como en el método de coloración aditiva en los halogenuros alcalinos, el cristal se calienta en una atmósfera del metal alcalino que induce

el aumento del número de vacancias aniónicas, es decir, las vacancias de halógenos en la muestra.

Otros tratamientos incluyen la aplicación de un campo eléctrico para favorecer la migración de algunas especies de defectos y/o la introducción de portadores (electrones o vacancias) de los electrodos durante el calentamiento. Los ejemplos típicos son la coloración electrolítica de los halogenuros alcalinos o la electrodifusión en los metales que puede usarse como un método de purificación.

Se puede obtener el intercambio de iones entre el material huésped y diferentes especies químicas mediante un tratamiento termoquímico que involucra la interacción del material con una solución activa que contiene al ion a ser sustituido.

La colocación de una capa de un compuesto en la superficie de un material y después su calentamiento se usa frecuentemente como procedimiento para introducir algunas especies químicas del compuesto en el material mediante un proceso de difusión.

c) Implantación de Iones e Irradiación.

La implantación consiste en introducir iones en la superficie del cristal mediante un acelerador de partículas, etc.

El daño por radiación causado a los cristales será discutido ampliamente en la sección I.6 debido a que es el método que se utilizó para generar los defectos puntuales.

I.6 Coloración de los Halogenuros Alcalinos.

Quando se someten los cristales de halogenuros alcalinos a la radiación de rayos X o se bombardean con electrones o partículas pesadas, aparecen nuevas bandas de absorción. Algunas de estas bandas se deben a hoyos y/o electrones que son atrapados en las vacancias del cristal y se conocen como bandas asociadas a los centros de color.

Las posibles trampas de electrones en los cristales de los halogenuros alcalinos coloreados pueden ser: iones intersticiales, vacancias, agregados de iones intersticiales o de vacancias o de ambos, impurezas y posibles dislocaciones.

Los centros formados pueden ser eléctricamente cargados o neutros.

I.6.1 Curvas de Coloración F.

Las curvas de coloración F indican los cambios que sufren los cristales por la irradiación con rayos X, son curvas donde se considera la concentración de centros F en función del tiempo de irradiación a una dosis fija. Algunos factores influyen fuertemente en la formación de dichas curvas, tales como: la pureza química, los tratamientos mecánicos y térmicos, la intensidad de radiación, la presencia o ausencia de luz, que puede blanquear ópticamente los centros formados, etc.

En la fig. 9 se exhibe una curva de coloración típica de un halogenuro alcalino impurificado, a temperatura ambiente.

La curva consta de tres etapas: la primera, en la cual, la coloración aumenta rápidamente y se satura, al irradiarse el cristal con dosis pequeñas, la segunda etapa, en la que existe un crecimiento lento de los centros F y la tercera etapa, que ocurre cuando se usan dosis grandes, o bien tiempos largos de irradiación con dosis pequeñas. En esta última etapa sucede un crecimiento rápido de los centros F.

La primera etapa de coloración se usa como un nivel de comparación, por lo que se puede llamar "nivel de coloración".

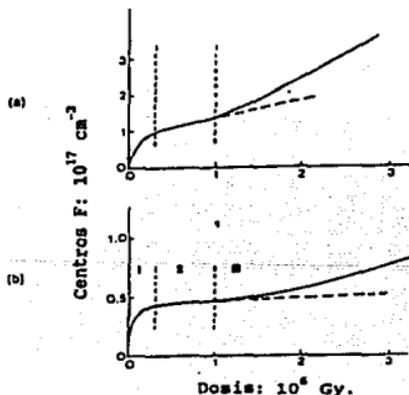


Fig. 9 Curvas de coloración para el NaCl con dosis de 600 Gy min^{-1} .
a) Simulada por computadora
b) Experimental.

I.6.2 Mecanismo de Generación de Centros F.

Los mecanismos más importantes de formación de centros F son: el primario y el secundario.

A continuación se describirá el mecanismo primario de generación de los centros F.

Al irradiar con rayos X los cristales halogenuros alcalinos impurificados con europio divalente, éstos transmiten energía a los electrones de valencia (es decir, a los electrones que están en la capa electrónica más exterior, y en consecuencia, los más débilmente ligados al núcleo) de los iones halógenos, transformándolos en electrones libres que viajan por todo el cristal, y convirtiendo a los halógenos en átomos neutros.

Se dice entonces que un hueco es atrapado por el halógeno.

Los fotones menos energéticos no ionizan a los aniones pero, en cambio, excitan a sus electrones de valencia. Estas excitaciones involucran transiciones de los electrones de valencia a los llamados estados excitónicos. El excitón, en general, es visto como una partícula móvil sin carga que consiste en un electrón en un estado excitado, ligado a un hueco en la banda de valencia. En un momento dado dicho hueco se puede pensar ligado a un halógeno.

Debido a que el átomo neutro de cloro es inestable tiende a contrarrestar dicha inestabilidad formando un enlace covalente a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ con un ion Cl^- produciendo el ion molecular Cl_2^- o centro V_k , véase la sección I.2.5.

Cuando un electrón libre es atrapado en un centro V_k y gira alrededor del hueco, se crea el STE (STE = self trapped exciton = excitón autoatrapado).

Este excitón autoatrapado posee niveles excitados de energía que decaen, es decir, que se desexcitan a través de la "cadena de colisiones", ver la sección I.6.3; lo que significa que la energía electrostática de amarre de la red cristalina se convierte en energía cinética de algún átomo neutro Cl^0 (y de algún electrón). Este proceso representa solamente la décima parte de otro que consiste en una recombinación radiativa del electrón excitado y el átomo neutro Cl^0 , en el cual, el electrón cae a un nivel energético estable, con la emisión de luz y la formación, nuevamente, de dos iones Cl^- .

Por otra parte, el siguiente paso en la creación de centros F, es la conversión de los intersticiales H, véase la sección I.2.5; en los centros F, a través de la cadena de colisiones ($H + F + H$). Este mecanismo se ilustra gráficamente en la fig. 10.

I.6.3 Cadena de Colisiones.

Se ha mencionado que en la creación de los centros F y de los intersticiales H, interviene la llamada "cadena de colisiones"⁽⁴⁾ en la dirección $\langle 110 \rangle$ donde se realiza la separación de los pares centro F-intersticial H y se forman estos defectos de modo independiente y estable, como se aprecia en la fig. 11, la dirección de la cadena de colisiones coincide con la orientación del centro V_k .

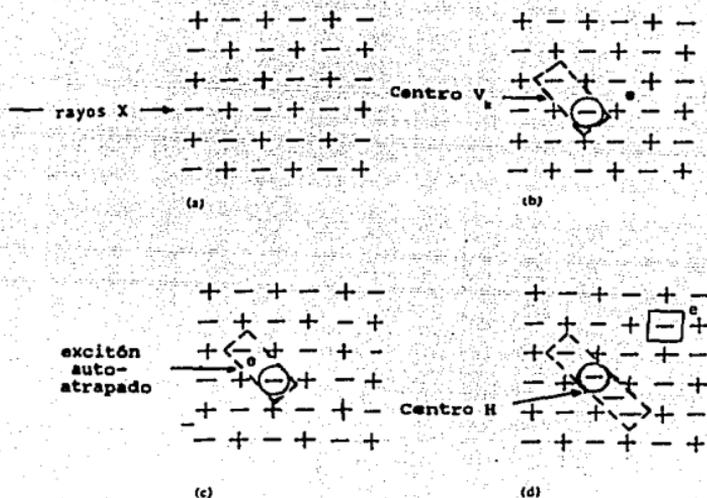


Fig. 10 Mecanismo de generación de centros F.
 Símbolos: \ominus ion halógeno más un hueco, \square° centro F.
 • electrón.

(así como con la del STE) y es apropiada para la propagación eficiente de la energía.

La separación de los pares F-H se origina del siguiente modo:

- 1) Un átomo de cloro neutro Cl^0 entra fácilmente en forma intersticial, debido a su menor tamaño, entre la hilera de iones Cl^- en la dirección $\langle 110 \rangle$.

2) Al entrar choca con los iones Cl^- próximos desplazándolos una cierta distancia.

3) En seguida, acontece una redistribución de carga, en la que el electrón de valencia de un halógeno vecino es atraído por el átomo Cl^0 , transformándose nuevamente en Cl^- .

Este mecanismo puede visualizarse como una transferencia consecutiva de electrones de valencia entre los átomos Cl^0 y los iones Cl^- ; y el desplazamiento subsecuente de ambas partículas. Debido a la movilidad de los iones Cl^- y de los átomos Cl^0 , que ocasionan choques entre ellos, en ciertos momentos se generan vacancias aniónicas, en la cadena de colisiones, donde quedan atrapados los electrones de los halógenos y los complejos formados poseen energía suficiente, que es proporcionada por la energía electrostática de amarre de la red y convertida en energía cinética de algún electrón; provocando de esta manera, su escape junto con la vacancia aniónica en la dirección $\langle 110 \rangle$ y la creación, así, de los centros F y los intersticiales H, separadamente, cuando los átomos Cl^0 se asocian a tres iones Cl^- adyacentes.

La longitud de la cadena de colisiones depende de la carga del ion cloro móvil, de las pérdidas de energías que acontecen en cada reemplazo de iones cloro, de la capacidad de la red para preservar la dirección de la cadena, del tamaño de los átomos de cloro Cl^0 y del parámetro de red, de acuerdo a Rabin-Klick^[4].

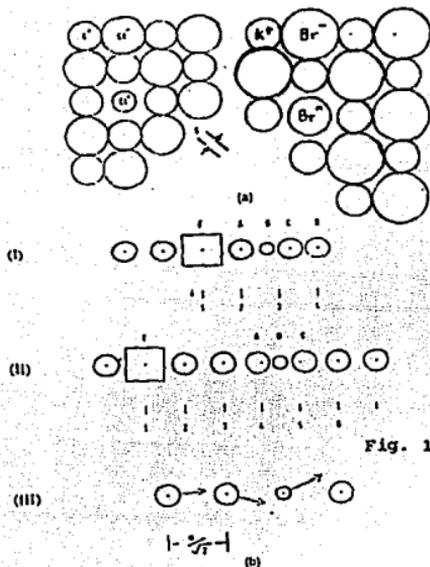


Fig. 11 Cadena de colisiones a) Tamaños Relativos de los iones en KCl y KBr. Los parámetros S y D y el tamaño de un halógeno neutro definen espacios en la dirección $\langle 110 \rangle$ (S = distancia entre los iones halógenos D = tamaño del ion halógeno neutro) b) La separación y estabilidad de los pares F-H formados por la cadena de colisiones se muestran para (I) pares cercanos donde el límite es $D = 2S$ (II) pares separados donde $D = 3S$ y (III) la destrucción de la cadena si $S > D$.

Los centros H son complementarios de los centros F y se originan simultáneamente. Si interactúan entre sí, ocurre la recombinación de dichos centros, y se aniquilan mutuamente.

Si también existe la posibilidad de que los pares F-H se recombinen entre sí y se destruyan. Entonces, ¿de qué modo se explica la coloración presente en los cristales al irradiarlos con rayos X ?

Es aquí, donde interviene el mecanismo secundario de generación de centros F.

La coloración que se observa en el cristal se debe a los defectos existentes en la red por la irradiación. Tanto las impurezas catiónicas divalentes como las vacancias catiónicas se consideran trampas efectivas^[6,7,8] distribuidas heterogéneamente en la red. El atrapamiento de los intersticiales H da lugar a que sus parejas, que son los centros F, se establezcan manifestándose mediante la coloración del sólido. En los modelos de Comins y Carragher^[9] y de Aguilar et al^[10] se considera que los dipolos impureza divalente-vacancia catiónica son las trampas fundamentales de los defectos intersticiales en el proceso de irradiación, impidiendo, por lo tanto, su recombinación con los centros F y su posterior destrucción mutua.

Además, es posible crear otro tipo de trampas, sometiendo los cristales de halogenuros de potasio a tratamientos térmicos específicos, se sabe que "envejeciendo" los cristales a temperaturas $t \leq 100^{\circ}\text{C}$, las impurezas divalentes se precipitan en la fase Suzuki^[27,28], ver las secciones I.4 y I.9.3.

Mientras que, al envejecer los cristales a 200°C , las impurezas forman precipitados metaestables del tipo EuCl_2 y EuBr_2 , así como precipitados estables de dihaluro EuCl_2 y EuBr_2 , respectivamente^[27,28], véase las secciones I.9.3 y I.9.4.

Es útil, hacer énfasis, en que la red cristalina participa de

manera importante en el mecanismo primario de formación de centros F, a través de los defectos presentes en ella y mediante la cadena de colisiones. Y por otro lado, las trampas que existen originalmente en los cristales y las que son creadas por los tratamientos térmicos, constituyen la parte fundamental del mecanismo secundario de formación de centros F.

1.7 Intensidad de las Bandas de Absorción Óptica.

Considérese un haz de luz con energía fotónica E y flujo $I_0(E)$ incidente en una muestra cristalina, el flujo transmitido I está relacionado con I_0 por medio de la ecuación (1.1)

$$\frac{I}{I_0} = [1-R]^2 \exp(-\alpha d) \quad (1.1)$$

donde:

d = grosor de la muestra.

α = coeficiente de absorción.

En medidas ópticas es común usar la densidad óptica OD (OD = optical density) que está definida como:

$$OD = \log_{10} \left(\frac{I_{tr}}{I_{tm}} \right) \quad (1.2)$$

donde I_{tr} es la intensidad del haz que pasa por la rejilla de referencia e I_{tm} es la intensidad transmitida del haz que atraviesa la muestra absorbente.

Si la referencia es un cristal que no absorbe en la misma región en que absorben las impurezas de la muestra y si la intensidad

incidente de cada uno de los haces es la misma e igual a I_0 , la ec. (1.2) nos proporciona una medida directa del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ por medio de la relación:

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

Es decir:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303(OD)}{d} \quad (1.3)$$

Este coeficiente de absorción representa directamente el número de centros F que están presentes en un cristal.

La intensidad de una banda de absorción óptica es el área bajo la curva obtenida al graficar el coeficiente de absorción $\alpha(E)$ contra la energía fotónica E, o sea;

$$I = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \alpha(E) dE \quad (1.4)$$

Aunque el ancho de la banda particular puede cambiar considerablemente con la temperatura, esto no sucede con su área bajo la curva, a menos que cambie el número de centros causantes de tal alteración o se modifique la intensidad del oscilador asociado a la transición. Mas aún, el área bajo la curva de absorción es directamente proporcional al número de defectos en la muestra y puede usarse como una medida de la concentración de ellos⁽⁸⁾.

Los espectros de absorción óptica son, entonces, gráficas de OD

vs. λ y de ellos es posible encontrar para cada valor de λ (o de energía) el valor del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ mediante la ec. (1.3).

I.8 Modelo de una Partícula en una Caja de Potencial.

Como ya se dijo, el centro F consiste en un electrón atrapado en el campo de una vacancia iónica negativa. Posee una estructura iónica y electrónica sencilla y una gran simetría.

El modelo de la partícula en una caja de potencial en representación del centro F, explica cualitativamente la dependencia con la temperatura del ancho y la posición del pico de la banda correspondiente al centro F, es por esta razón que analizaremos detalladamente este modelo a continuación.

Matemáticamente, este modelo, tiene las siguientes características: (ver fig. 12)

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{si } x < 0, \quad x > a \\ 0 & \text{si } 0 < x < a \end{cases}$$

Si la energía total de la partícula es $E < V_0$, ésta

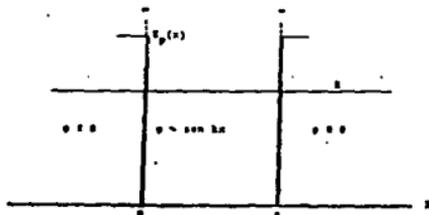


Fig. 12 Modelo de una partícula en una caja de potencial.

clásicamente sólo se puede encontrar en la región $0 < x < a$. La partícula está confinada en esta región y rebotaría constantemente en las paredes donde el potencial es $V = V_0$, con un impulso de magnitud constante.

La ecuación de Schrödinger para la partícula que se encuentra en la región $0 < x < a$ es:

$$-\frac{\hbar^2}{m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1.5)$$

donde m = masa de la partícula $\psi(x)$ = función de onda de la partícula

\hbar = constante de Planck/ 2π

La cual, se puede reescribir como:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE\psi(x)}{\hbar^2} = 0 \quad (1.6)$$

para una partícula libre, tenemos:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad + \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

donde $p = \hbar k$

con p = momentum de la partícula

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Sustituyendo E en la ec. (1.5) nos resulta:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \quad (1.7)$$

Sabemos ⁽¹¹⁾ que una solución de la ecuación diferencial

anterior, es:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (1.8)$$

la cual indica el movimiento en ambas direcciones. Con A y B constantes arbitrarias. Las condiciones de contorno requieren que:

$$\psi(x) = 0 \quad \text{si } x = 0 \quad \text{y} \quad x = a$$

$$\text{Entonces:} \quad \psi(0) = A + B \quad + \quad B = -A$$

de manera que

$$\psi(x) = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iA \operatorname{sen} kx = C \operatorname{sen} kx$$

$$\text{donde:} \quad C = 2iA$$

$$\text{y para:} \quad x = a \quad \psi(a) = C \operatorname{sen} ka = 0$$

como $C \neq 0$, condición necesaria para que exista la función de onda concluimos que:

$$\operatorname{sen} ka = 0$$

$$\rightarrow \quad ka = n\pi \quad \text{donde} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Despejando k tenemos:

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad \text{ó} \quad p = \hbar k = \frac{n\hbar\pi}{a} \quad (1.9)$$

Esta ecuación da los posibles valores del momentum $p = \hbar k$ de la partícula. La energía de la partícula correspondiente a los valores de k proporcionados por la ecuación anterior está dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (1.10)$$

si $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ es la energía para $n = 1$, entonces

$$E = E_1, 4E_1, 9E_1, \dots \quad \text{de lo cual se concluye}$$

que la partícula no puede tener una energía arbitraria sino sólo los valores dados por la ec. (1.10), es decir, la energía de la

partícula está cuantizada.

También su momento está cuantizado con los posibles valores dados por la ec. (1.9).

Las funciones de onda correspondientes a los valores de k dados por la ec. (1.9) son:

$$\psi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (1.11)$$

utilizando la condición de normalización:

$$\int_0^a |\psi_n|^2 dx = 1 \quad + \quad C^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

se obtiene que: ⁽¹¹¹⁾

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (1.12)$$

si se extiende el desarrollo teórico para una caja de potencial tridimensional, lo que representaría el centro F (un electrón atrapado en una vacancia de halógeno), las tres componentes p_x , p_y y p_z del momento de una partícula deben satisfacer:

$$p_x = \frac{n_x \pi \hbar}{a} \quad p_y = \frac{n_y \pi \hbar}{b} \quad p_z = \frac{n_z \pi \hbar}{c}$$

donde n_x , n_y y n_z son números enteros. Por tanto, la energía de una partícula en una caja tridimensional es:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$
$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1.13)$$

Al comparar la ec. (1.10) con la ec. (1.13) notamos que la función de onda se puede expresar como:

$$\psi(x, y, z) = C \left(\text{sen} \left(\frac{n_x \pi x}{a} \right) \text{sen} \left(\frac{n_y \pi y}{b} \right) \text{sen} \left(\frac{n_z \pi z}{c} \right) \right) \quad (1.14)$$

como la caja de potencial es cúbica $a = b = c$ y la energías posibles están dadas por;

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2 k^2}{2ma^2} \quad (1.15)$$

donde: $k^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$
y las correspondientes funciones de onda son:

$$\psi(x, y, z) = C \left(\text{sen} \left(\frac{n_x \pi x}{a} \right) \text{sen} \left(\frac{n_y \pi y}{a} \right) \text{sen} \left(\frac{n_z \pi z}{a} \right) \right) \quad (1.16)$$

Notemos que la energía sólo depende de $k^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Esto significa que todos los estados correspondientes a los enteros n_x , n_y y n_z que dan el mismo valor para k tienen la misma energía. Sin embargo, si se alteran los números n_x , n_y y n_z sin cambiar el valor de k , la función de onda también cambia. De este modo, un cierto nivel de energía puede estar asociado con varias funciones de onda o estados dinámicos. Cuando ésto sucede se dice que existe degeneración. El orden de degeneración de un nivel de energía es designado por "g", y es igual al número de funciones de onda diferentes para dicha energía.

La fuerza de este modelo radica en que predice, para una serie de halogenuros alcalinos, que la energía $E \propto a^{-2}$ donde a es el parámetro de red.

Experimentalmente se ha encontrado que para los centros F:

$$E_F = 57.7a^{-1.77} \quad (1.17)$$

con a en angstroms y E_F en eV. Esta relación válida para la serie de

los halogenuros alcalinos se conoce como la Ley de Mollwo-Ivey⁽⁴⁾.

Además, Ivey y Mollwo⁽¹²⁾ encontraron ecuaciones empíricas que describían aproximadamente los datos de los espectros de absorción en diferentes cristales de halogenuros alcalinos, es decir, describían aproximadamente la localización de los picos de absorción de los espectros correspondientes mediante la siguiente relación:

$$\text{Banda F: } \lambda_{\text{max}} = 703 a^{1.84} \quad (1.18)$$

Los valores de la localización de los picos de absorción obtenidos por la fórmula (1.18) son bastante aproximados a los obtenidos experimentalmente con un error medio de 130 Å en un intervalo de 1300 Å a 7000 Å.

El hecho de que la localización espectral de todas las bandas de absorción dependa únicamente de la constante de red (y de la temperatura) sugiere que la posición de los picos de absorción podría cambiarse a voluntad simplemente al variar la composición de los cristales.

1.9 Características Generales del Europio como Impureza.

Cuando se agrega el ion Eu^{2+} como impureza en un cristal, entra sustituyendo a los cationes huéspedes.

El ion de europio divalente tiene una capa 4f parcialmente llena la cual origina un estado base ${}^8\text{S}_{7/2}$. Los electrones 4f son perturbados débilmente por el campo cristalino formado por las cargas de los ligantes vecinos, y por lo tanto, se puede entender muchas de las propiedades espectroscópicas de este ion actuando como impureza en las redes cristalinas; a partir de consideraciones del ion libre. ^[13]

Sugar y Spector ^[14] caracterizaron experimentalmente el espectro del átomo de europio doblemente ionizado. Este trabajo ha servido como guía para identificar de manera más precisa el espectro de absorción del ion Eu^{2+} en los cristales.

1.9.1 Espectros de Absorción.

Algunos investigadores estudiaron los sistemas $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$ y encontraron dos bandas de absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético ^[15]. Estas bandas son sensibles a la estructura del cristal huésped y se atribuyeron a las transiciones que ocurren desde el estado base ${}^8\text{S}_{7/2}$ de los iones de Eu^{2+} hacia los orbitales 5d desdoblados por el campo cristalino.

Considerando el número de coordinación de ligantes de los cristales halogenuros alcalinos (6), la banda de alta energía se

debe a una transición desde el estado base a la componente E_g , de la configuración $4f^6 5d$, mientras que la banda de baja energía se atribuye a la transición desde el estado base a la componente T_{2g} . La separación entre ellos es el bien conocido desdoblamiento $10Dq^{(13)}$, como se muestra en la fig. 13.

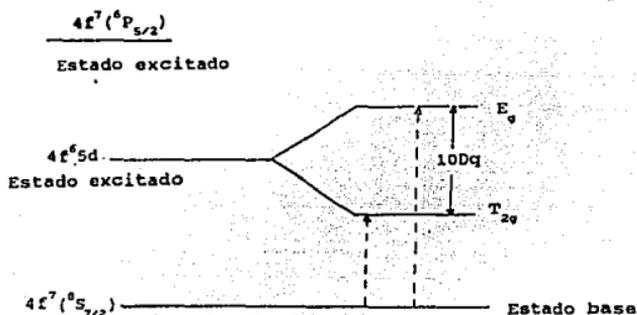


Fig. 13 Desdoblamiento del nivel 5d.

Hernández et al⁽¹⁶⁾ encontraron los espectros de absorción del Eu^{2+} en la serie de cloruros y bromuros⁽¹⁷⁾ alcalinos, como se muestra en la fig. 14 y están de acuerdo con datos experimentales anteriores. La banda de baja energía se extiende desde aproximadamente 320 a 400 nm. tanto en KCl como en KBr, y tiene una estructura característica de "escalera" aún a temperatura ambiente.

La banda de alta energía se extiende desde ≈ 220 hasta 270 nm. para KCl y KBr.

Esta banda de absorción no tiene usualmente estructura a 300 °K. Sin embargo, se puede resolver su estructura a bajas temperaturas^[16].

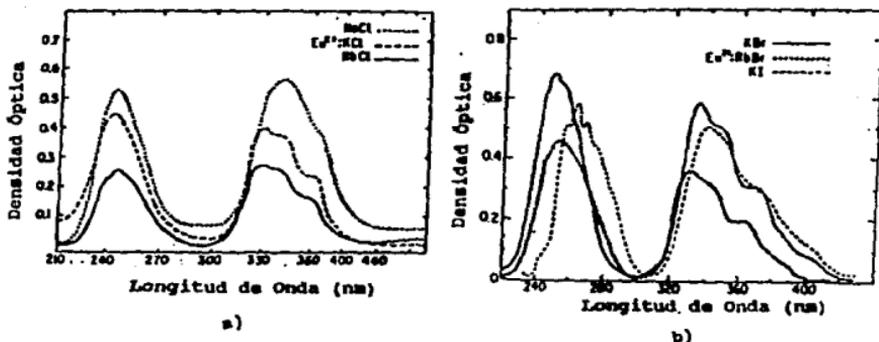


Fig. 14 Espectros de absorción del Eu^{2+} en a) los cloruros y en b) los bromuros alcalinos.

Por otra parte, se han estudiado los complejos impureza divalente-vacancia catiónica usando la técnica de EPR (Electron Paramagnetic Resonance = Resonancia Paramagnética Electrónica) por Aguilar et al^[18,19], Muñoz et al^[20] y Rubio et al^[21,22]. También han sido estudiados por Hernández et al^[23] usando la técnica de ITC (Ionic Thermocurrents = Corrientes Termoiónicas).

Ruiz Mejía et al^[24] calcularon la energía de enlace de los complejos impureza divalente-vacancia catiónica, encontrando

valores dentro del intervalo de 0.6 hasta 1.3 eV. dependiendo del cristal halogenuro alcalino huésped. En este cálculo, se observa que debido a la diferencia de los radios iónicos del europio y del

Tabla I.2 Valores del Desdoblamiento 10Dq del Eu^{2+} .

Centro de Gravedad (nm)				
Cristal	Espectro	Banda de Alta Energía	Banda de Baja Energía	10Dq (cm^{-1})
NaCl	I	240	347	12849
	IIa	262	345	9182
	IIb	260	349	9809
KCl	I	243	343	11997
	II	244	349	12331
	IIb	262	349	9515
KBr	I	250	344	10930
	II	250		11508

cación huésped, ocurren distorsiones importantes de la red alrededor del ion impureza.

De las investigaciones de EPR arriba mencionadas, se estableció que el eje de la impureza-vacancia está probablemente en la dirección $\langle 110 \rangle$ de la red.

La simetría total del complejo es C_{2v} , ya que el defecto carece de un centro de inversión.

Dado que las bandas E_g y T_{2g} no están desdobladas se infiere que el estado excitado ve una simetría cúbica.

Si se supone un modelo electrostático para el desdoblamiento ocasionado por el campo cristalino cúbico, se espera que el 10Dq

varie en forma inversamente proporcional a R^5 , donde R es la distancia de interacción entre el ion impureza y los ligantes circundantes.

Hernández et al.^(13,25) estudiaron la variación del $10Dq$ en función de R y encontraron una desviación de la potencia -5 lo que los llevó a concluir que el modelo electrostático no es adecuado para explicar las magnitudes observadas del $10Dq$ y que pueden ser importantes otras contribuciones como el traslapamiento para tener una mejor explicación de los datos encontrados.

1.9.2 Espectros de Emisión.

El espectro de emisión de los halogenuros alcalinos impurificados con europio divalente también fué investigado por Hernández et al.⁽¹⁶⁾. Consiste de una única banda ancha en muestras recién templadas y se atribuye a la transición de la componente T_{2g} de la configuración $4f^65d$ al estado base $4f^7$, ver la fig 15. Esta banda se extiende desde ≈ 380 hasta 460 nm. para el KCl , y desde ≈ 390 hasta 450 nm. para el KBr .

El espectro de excitación de cada banda de emisión observada, fué analizado por Hernández et al.⁽¹⁶⁾, monitoreando la intensidad de la luminiscencia en función de la longitud de onda de la luz de excitación. Encontraron que el espectro consiste de dos bandas anchas que se correlacionan muy bien con las observadas en el espectro de absorción. De los resultados, estos investigadores concluyeron que la presencia de la banda E_g en el espectro de

Tabla I.3 Posiciones de los Picos y Anchos de las Bandas de Emisión del Eu^{2+} .

Cristal	Posición (nm)	Ancho (eV)
NaCl	410	0.13
	427	0.14
	439	0.22
	485	0.30
KCl	419	0.15
	427	0.17

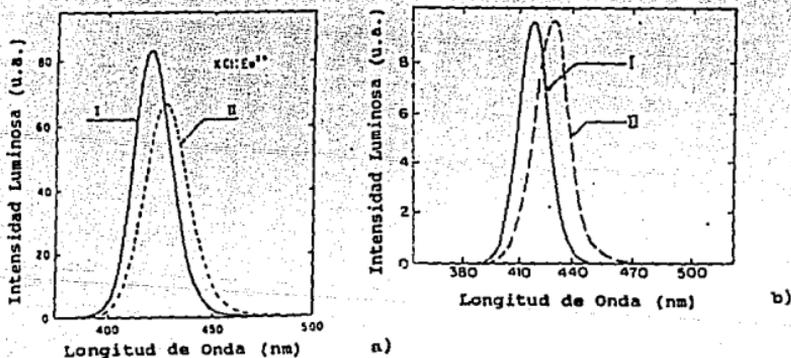


Fig. 15 Espectros de emisión del Eu^{2+} en a) KCl con una concentración de 270 ppm para (I) un cristal recién templado y (II) un cristal almacenado durante 5 años b) KBr con 660 ppm para I) un cristal recién templado y II) un cristal almacenado durante 7 años.

excitación indica un decaimiento desde el nivel E_9 al nivel T_{29} desde el cual se origina la fluorescencia.

I.9.3 Espectros de Emisión y de Absorción de los Precipitados del Ión Eu^{2+} en los Cristales de Halogenuros Alcalinos.

Se encontró que los espectros de emisión y excitación son muy sensibles al estado de precipitación que presentan los iones Eu^{2+} en la matriz de los halogenuros alcalinos^[26,27].

En la Tabla I.3 se muestra, como ejemplo, las posiciones de los picos (y los anchos de banda) que componen las bandas observadas experimentalmente en el espectro de emisión del Eu^{2+} cristales de NaCl y KCl tratados térmicamente a 300°K .

En la serie de halogenuros de potasio^[26,27,28] se observó que el envejecimiento de las muestras templadas a altas temperaturas produce que el europio forme diferentes precipitados de segunda fase, en comparación de los que nuclean a bajas temperaturas.

Específicamente, en el sistema KCl-EuCl_2 ^[26,27] se determinó que el envejecimiento de los cristales en el rango de temperaturas ($25-100^\circ\text{C}$) provoca la aparición en el espectro de emisión de una banda con pico en 427 nm. a expensas de la que aparece inmediatamente después del templado con pico en 419 nm. El análisis de los espectros de excitación de las bandas de 419 y 427 nm. indica que el campo cristalino que existe en el sitio que ocupa el ion de

europio en el complejo responsable del surgimiento de la banda de 427 nm. es más grande que el existente en el lugar ocupado por la impureza cuando es dispersada en el cristal formando dipolos aislados, éste último complejo es el responsable de la aparición de la banda de 419 nm.

Con el propósito de tener un mejor conocimiento de la naturaleza de la fase precipitada que origina la banda de 427 nm., se analizó esta banda en función de la temperatura. Se averiguó que la resolución térmica de dicha fase ocurre en un intervalo estrecho de temperaturas (90-150°C). Esta información condujo a asignar a la mencionada fase precipitada, la fase Suzuki de los iones Eu^{2+} en la red de KCl. Existen evidencias en favor de esta asignación^(26,27).

La fig. 16a muestra dos espectros de absorción ópticos de un cristal de cloruro de potasio impurificado con 270 ppm de europio divalente, después de un templado rápido desde 600°C (I) y después de envejecer la misma muestra durante 820 hr. a 200°C (IIb). La diferencia principal entre los espectros I y IIb es la posición de la banda de alta energía. En IIb, esta banda tiene el pico en 262 nm. y tiene una estructura bien definida. En I tiene el pico en 243 nm. y presenta poca estructura. El espectro IIb puede transformarse en el I calentando los cristales a 600°C durante aproximadamente 2 hr.

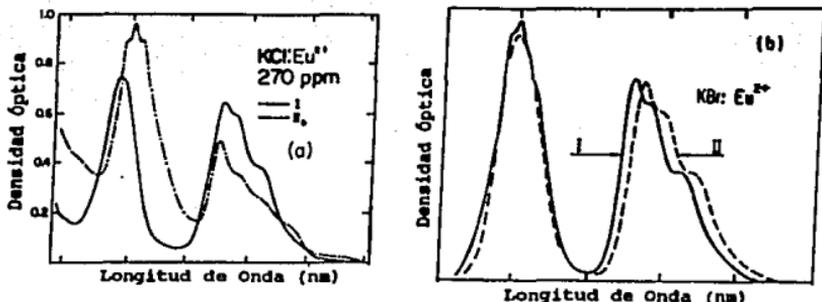


Fig. 16 Espectros de absorción del Eu^{2+} en a) KCl con 270 ppm para I) un cristal recién templado y II) el mismo cristal envejecido durante 820 hr. a 200°C , y b) KBr con 660 ppm para I) un cristal recién templado y II) un cristal con 7 años de almacenamiento.

La Tabla I.2 enlista las posiciones de los centros de gravedad de las bandas de alta y baja energía del espectro de absorción del ion Eu^{2+} en los halogenuros alcalinos, así como los valores del desdoblamiento $10Dq$, calculados a partir de la separación de estos centros. Es importante notar, de esta Tabla, que el valor $10Dq$ del espectro IIb es más pequeño que el del espectro II que ha sido asociado con la fase Suzuki. Este resultado indica que la estructura de la fase precipitada que nuclea a 200°C es diferente a la causante del espectro II. En la figura 16b se aprecian dos espectros de absorción de KBr con 660 ppm de Eu^{2+} en (I) un cristal recién templado y en (II) una muestra que se almacenó a temperatura ambiente durante cuatro años y no fué sometida a ningún tratamiento térmico. En este caso el $10Dq$ del espectro II es mayor que el del espectro I.

La fig. 17 exhibe la evolución del espectro de emisión del

KCl en función del tiempo de envejecimiento a 200°C para una muestra que contiene 270 ppm de europio divalente. Con el fin de obtener este espectro, después de calentarse el cristal durante los periodos de tiempo mostrados en la figura, se templó a temperatura ambiente para registrar dicho espectro. En todos los casos los espectros de fluorescencia se obtuvieron excitando con luz de 350 nm., que existe en la banda de baja energía del espectro de absorción.

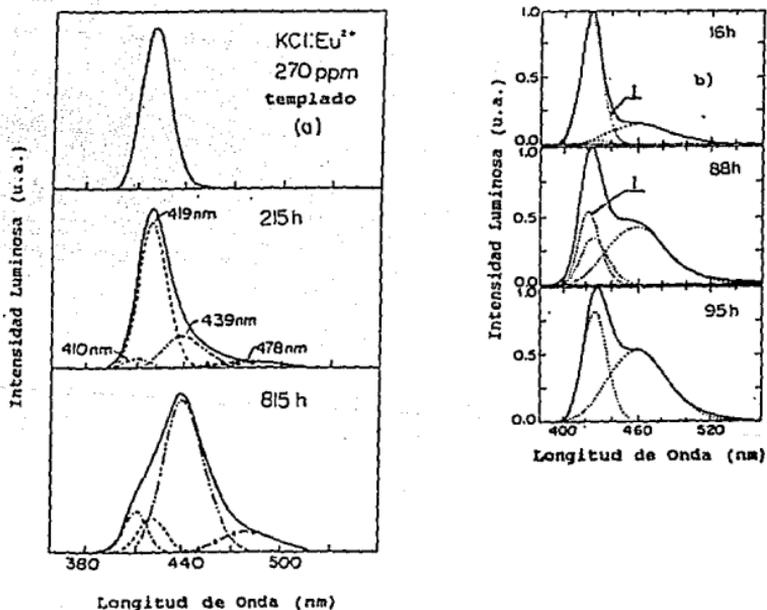


Fig. 17 Evolución del espectro de emisión para el $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ en función del tiempo de envejecimiento a 200°C , y b) el $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ en las mismas condiciones.

Es claro, de la fig. 17, que el espectro de fluorescencia es fuertemente dependiente del estado de agregación de los iones de Eu^{2+} . En forma específica, el envejecimiento a 200°C provoca el crecimiento de las bandas de emisión con picos en 439 y 478 nm. para tiempos hasta de aproximadamente 400 hr. A medida que continúa el proceso de envejecimiento sucede una saturación del crecimiento de estas bandas. La emisión a 410 nm. empieza a crecer en alrededor de 200 hr. y su intensidad también se satura en 400 hr. aproximadamente. Durante este proceso disminuye la intensidad de la banda de 439 nm. que se asignó a los dipolos Eu^{2+} -vacancia catiónica, así como a los primeros productos de agregación.

Por otra parte, la resolución térmica de las fases precipitadas asociadas con las bandas de emisión con picos en 410, 439 y 478 nm. ocurre en el mismo intervalo de temperaturas que el de los precipitados metaestable y estable que originan las bandas de emisión en 410, 439 y 485 nm. en el NaCl. También los valores del desdoblamiento $10Dq$ obtenidos de los espectros de excitación de 410, 439 y 485 nm. en el NaCl y los medidos de los espectros de excitación de 410, 439 y 478 nm. en KCl son muy semejantes. En vista de todas estas semejanzas, Rubio et al.^[26,27] sugirieron que las fases precipitadas de europio responsables del surgimiento de las bandas de 439 y 478 nm. en el KCl son metaestables con una estructura similar a la del EuCl_2 en dos dimensiones, mientras que

la banda con pico en 410 nm. se asoció con la fase estable de dihaluro EuCl_2 . Al efectuar un análisis de las bandas de emisión del KBr impurificado con Eu^{2+} se obtienen resultados similares^[13,28] a los del KCl. La Tabla I.4 enlista las posiciones de los picos de las bandas de emisión asociadas con los diferentes precipitados de segunda fase que forma el europio en algunos cristales de halogenuros alcalinos.

I.9.4 Cristales de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ Irradiados con Rayos X.

La fig. 18 muestra el crecimiento de las curvas de centros F en función de la concentración de europio para muestras templadas de KCl y de KBr. Tienen un comportamiento similar al de las dos primeras etapas conocidas de coloración. También muestran que la coloración se incrementa a medida que la concentración de europio aumenta hasta 600 ppm.

La fig. 19 exhibe la evolución de la intensidad de los espectros de absorción de los centros F de una muestra templada de KCl (≈ 180 ppm) como función del tiempo de irradiación con rayos X.

Tabla I.4 Posición de los Picos de las Bandas de Emisión de los Complejos Eu^{2+} en los Halogenuros Alcalinos.

Cristal	Posición del Pico (nm)	Asignación
NaCl	427	Dipolos y Primeros Productos de agregación.
	410	Estable EuCl_2 .
	439	Precipitado Metaestable tipo EuCl_2 a lo largo de $\langle 111 \rangle$.
	485	Precipitado Metaestable tipo EuCl_2 a lo largo de $\langle 310 \rangle$.
KCl	419	Dipolos y primeros productos de agregación
	427	Fase Suzuki
	410	Estable EuCl_2
	439	Precipitado Metaestable tipo EuCl_2
	478	Precipitado Metaestable tipo EuCl_2
KBr	423	Dipolos y primeros productos de agregación
	427	Estable EuBr_2
	433	Fase Suzuki
	459	Precipitado Metaestable tipo EuBr_2

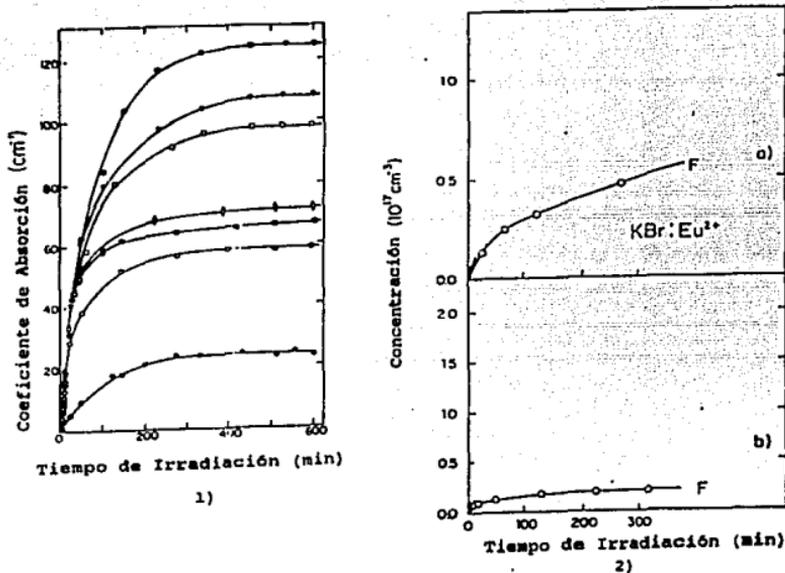


Fig. 18 Curvas de centros F en función de la concentración del europio 1) para el KCl; ● puro; ■ 100 ppm; ◇ 150 ppm; □ 290 ppm; ▽ 320 ppm; ○ 540 ppm. y 2) para el KBr con a) 10 ppm y b) 200 ppm.

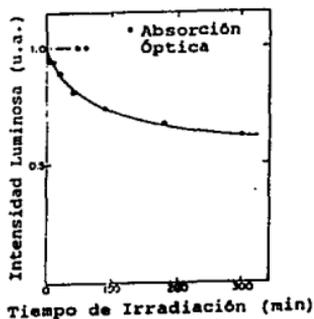


Fig. 19 Decaimiento en las Intensidades de los espectros de absorción en función del tiempo de irradiación.

La fig. 20 presenta la eficiencia de coloración en función de la precipitación de la impureza Eu^{2+} en la fase Suzuki metaestable responsable de la banda de emisión con pico en 427 nm., véase la Tabla I.4. Para obtener estos datos, todas las muestras (≈ 500 ppm) se calentaron a 500°C durante 2 hr. y después se templaron a temperatura ambiente. Luego fueron envejecidas a 100°C por diferentes períodos de tiempo e irradiadas con rayos X bajo las mismas condiciones (30 min.).

Los resultados indican que la coloración inicial es independiente del estado de agregación-precipitación de la impureza hasta ≈ 120 hr. aún cuando una considerable cantidad de los iones de europio se precipitan en la fase Suzuki, como lo revela el espectro de emisión, presentan una coloración ligeramente mayor que la correspondiente a una muestra en la que sólo están presentes dipolos aislados impureza-vacancia. Lo anterior también fué encontrado en el KBr tratado térmicamente a 70°C .

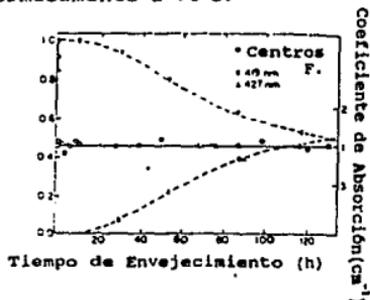


Fig. 20 La eficiencia de coloración (normalizada a la unidad) en función del tiempo de envejecimiento a 100°C , se incluyen las intensidades de las bandas de emisión con picos en 419 y 427 nm. para su comparación.

La fig. 21 muestra la eficiencia de coloración F en función de la formación de las fases precipitadas que poseen la estructura del EuCl_2 en la matriz del KCl responsables de las bandas de emisión con picos en 410, 439 y 478 nm. Para hacer esto, se calentaron cristales (≈ 300 ppm) a 500°C durante 2 hr. y se templaron a temperatura ambiente. Después se envejecieron a 200°C durante diferentes periodos de tiempo y se irradiaron con rayos X durante 30 min. También se presenta la correspondiente gráfica del KBr . Para obtener estos datos, se cortaron muestras de ≈ 800 ppm, se calentaron durante 1 hr. a 550°C y se les proporcionó el tratamiento térmico arriba descrito.

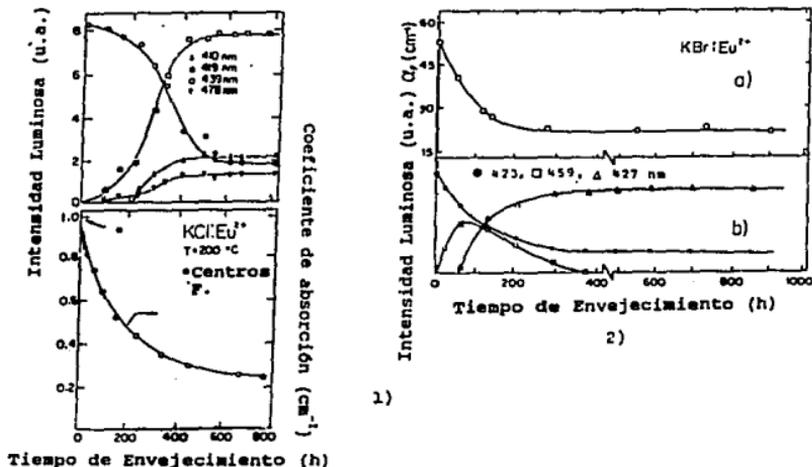


Fig. 21 La eficiencia de coloración (normalizada a la unidad) en función del tiempo de envejecimiento a 200°C para 1) el KCl , se incluyen las intensidades de las bandas de emisión con picos en 410, 439 y 478 nm. para su comparación y 2) para el KBr , se incluyen las bandas de emisión con picos en 423, 459 y 477 nm.

A diferencia del tratamiento térmico a 25°C y 100°C, el envejecimiento a 200°C produce una influencia considerable en la eficiencia inicial de coloración y disminuye como función del tiempo de envejecimiento, tanto en KCl como en KBr. Después de 1200 hr. -a 200°C- la eficiencia es similar a la medida en una muestra nominalmente pura para el KCl, así como para KBr puro.

La correlación entre la producción de centros F y la concentración de dipolos no-agregados está de acuerdo con datos anteriores^[29,30,31] encontrados en varios cristales de halogenuros alcalinos contaminados con impurezas catiónicas divalentes y sugiere que los dipolos aislados son igualmente eficientes como los primeros productos de agregación: dímeros, trímeros, etc. para atrapar los defectos intersticiales móviles. También, la independencia de la coloración de la primera etapa respecto de la precipitación de la impureza en la fase Suzuki metaestable sugiere que este precipitado contribuye a la coloración en una manera similar a la de los dipolos aislados.

Por otra parte, la disminución de la coloración en muestras en las que la impureza se precipita en una estructura del tipo EuCl_2 indican que estos precipitados no son buenas trampas para los intersticiales inducidos por la radiación^[7]. En el caso del KBr se llegan a las mismas conclusiones^[32,33,34].

La influencia de la irradiación con rayos X en las fases

precipitadas del europio en KCl y KBr se presenta en la Tabla I.5. El efecto principal es que la radiación tiende a destruir las fases metaestables^[34] realizando el precipitado de segunda fase EuX_2 (X_2 = ion de halógeno) produciendo pequeños agregados como los dímeros, trímeros, etc. los cuales son incorporados en la fase de dihaluro estable a través de un proceso de difusión.

El efecto de las fases precipitadas del Eu^{2+} en el cristal de KBr sobre la eficiencia de coloración^[34] está descrito también en la Tabla I.5.

Tabla I.5 Efecto de la Irradiación X en las Fases Precipitadas del Eu^{2+} en KCl y KBr.

Cristal	Posición del Pico de la Banda de Emisión en nm.	Tratamiento Térmico	Asignación	Efectos de la Irradiación con Rayos X
KBr	459	200°C	Fase Metaestable	Destrucción
	428	200°C	Fase EuBr_2	Incremento
KCl	410	200°C	Fase EuCl_2	Incremento
	440	200°C	Fase Metaestable	Destrucción
				Efecto en la Coloración F
KBr	423	RT	Dipolos	Incremento
	433	RT	Dímeros etc	Incremento
	428	200°C	Suzuki	Disminución
	459	200°C	EuBr_2 Fase Metaestable	Disminución

1.9.5 Cristales Mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$.

Asami e Ishiguro^[35] estudiaron los centros F y F_A del litio en los cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$, y observaron los picos de absorción de dichos centros para diferentes composiciones de estos cristales a una temperatura de $100^{\circ}K$. Los resultados se muestran en la fig. 22 y concuerdan con los datos encontrados por Smakula et al^[36].

Consideraron que en la proporción de 40% de mol de KBr en KCl se reemplazaban dos de los seis iones Cl^- circundantes del ion potasio con iones Br^- . La distribución promedio de los iones de Cl^- y Br^- en todos los sitios aniónicos de la red puede influir en la configuración de relajamiento, es decir, el cambio de las características de la red a través de las proporciones de $KCl_{1-x}Br_x$ puede influir, según estos investigadores, en dicha configuración. La introducción de los iones Br^- en el sistema $KCl:Li$ cambia la constante de la red y provoca una tensión en la misma.

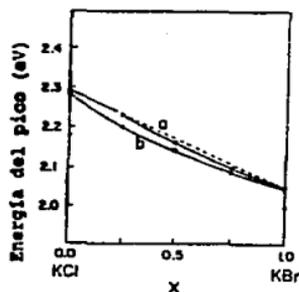


Fig. 22 Energía del pico de absorción de los centros F y F_A vs. composición a) Curva de Asami e Ishiguro a $100^{\circ}K$, b) Curva de Smakula para cristales mixtos $KCl_{1-x}Br_x$.

El modelo de la caja de potencial describe adecuadamente esta figura. Este modelo predice una dependencia inversamente proporcional de la energía E_F asociada a los centros F respecto al cuadrado del parámetro de red "a", es decir, $E_F \propto 1/a^2$, ver la sección I.8. Esto indica que al aumentar la proporción del bromo en los cristales mixtos, estos iones que poseen un radio mayor que los de cloro (radio $\text{Br}^- = 1.96 \text{ \AA}$, radio $\text{Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$) al sustituir a éstos últimos forman cajas de potencial de ancho "a" (parámetro de red) mayor, disminuyendo, por tanto, la energía necesaria para que efectúen los electrones transiciones entre los niveles electrónicos de las cajas, conforme a la ec. (1.15), a medida que aumenta la proporción de bromo.

Mientras que los iones de cloro, al tener un menor radio, forman cajas de potencial de un ancho "a" (parámetro de red) menor, aumentando, por consiguiente, la energía de los electrones de las cajas, en concordancia con la ec. (1.15), a medida que disminuye la concentración de bromo.

Por otra parte, la regla de Vegard^[37] concuerda con la fig. 22. Esta regla expresa el comportamiento del parámetro de red en cristales mixtos, mediante la siguiente ecuación:

$$a_m = a_1(1-x) + a_2x \quad (1.19)$$

donde $x \in \{0,1\}$ es la proporción molar y a_m es el parámetro de red del cristal mixto, respectivamente, y a_1 y a_2 los parámetros de red de cada uno de los componentes del cristal; en este caso, a_1 es el

parámetro de red del cloro y a_2 es el del bromo.

De acuerdo a la fig. 22 si $x = 0$, el parámetro de red del cristal mixto corresponde al parámetro del KCl no mixto y si $x = 1$, el parámetro de red del cristal mixto tiende al del KBr no mixto; y en proporciones de mol intermedias, el parámetro de red del cristal mixto es una combinación de los parámetros de red constituyentes.

Además, conforme aumenta la proporción de iones de bromo, el parámetro de red del cristal mixto aumenta, y disminuye la energía del pico de la banda de absorción de los centros F, en concordancia con el modelo de la caja de potencial y la ec. (1.15). Y si aumenta la proporción de cloro, el parámetro de red del cristal mixto, disminuye, y en consecuencia aumenta la energía del pico de la banda de absorción de los centros F conforme al modelo de la caja de potencial y la ec. (1.15).

Todo lo anterior es descrito de manera adecuada por la regla de Vegard.

Por otro lado, se ha realizado poca investigación en los cristales de halogenuros alcalinos mixtos contaminados con impurezas divalentes y sólo existen disponibles escasos estudios en los cristales NaCl:KCl:Mn, KCl:KBr:Pb y KCl:KBr:Ca.

Clark et al.^[38] estudiaron el sistema $KCl_{1-x}Br_x$, utilizando cristales con varias proporciones molares a los que sometieron a un tratamiento térmico a temperaturas en el intervalo de 670 a 770°K por períodos de tiempo de 20 a 200 hr. y después los templaron a

temperatura ambiente.

Estos investigadores averiguaron que la posición del centro de gravedad de la banda de absorción de alta energía cambia continuamente desde el valor de KCl (243 nm.) hasta el de KBr (250 nm.) cuando aumenta la concentración del bromo. La banda de absorción de baja energía, sin embargo, muestra cambios menores, como puede apreciarse en la Tabla I.6. En esta Tabla, se presentan los valores de los centros de gravedad de las bandas de absorción de alta y baja energías, así como del desdoblamiento 10Dq, en función de la composición del cristal.

La excitación con luz perteneciente ya sea a las bandas de absorción de alta o baja energías produce en los cristales mixtos una sola banda de emisión cuyo pico continuamente cambia desde el valor de KCl (418 nm.) hasta el de KBr (431 nm.) a medida que aumenta la proporción de bromo.

Tabla I.6 Centros de Gravedad y Anchos de Banda de las Bandas de Absorción del Eu^{2+} en los Cristales Mixtos de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

Composición (x)	Banda de Alta Energía		Banda de Baja Energía		10Dq (cm^{-1})
	C. Gravedad (cm^{-1})	A. Banda (cm^{-1})	C. Gravedad (cm^{-1})	A. Banda (cm^{-1})	
0.00	41152	4935	29155	3961	11997
0.01	41197	4958	29285	4012	11912
0.03	41104	4966	29304	3976	11800
0.39	40567	5277	29253	3943	11314
0.92	40209	5073	29159	3870	11050
0.98	40048	5137	29023	3842	11015
1.00	40000	5106	29070	3853	10930

Estos resultados indican que el campo cristalino que actúa en el sitio del europio en el KCl (KBr) puro es modificado por la incorporación de iones impureza Br^- (Cl^-). En particular, su magnitud disminuye en una manera regular en los cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ a medida que la proporción de Br aumenta. Este hecho puede indicar que algunos de los iones halógenos impureza se localizan en la vecindad del complejo europio divalente-vacancia catiónica, más precisamente, ocupan posiciones de los primeros vecinos halógenos. Esta conclusión se ve apoyada por los datos ópticos arriba descritos que muestran que la magnitud del desdoblamiento $10Dq$ calculado de los espectros de absorción de los cristales mixtos disminuye en forma monótona a medida que la proporción molar avanza desde KCl hasta KBr, como se aprecia en la fig. 23.

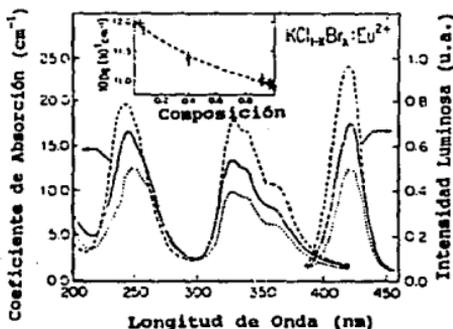


Fig. 23 Espectros de absorción y de emisión del Eu^{2+} en cristales mixtos de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ para $x=0.01$ (---), $x=0.39$ (—) y $x=0.98$ (· · ·). La longitud de onda de excitación fue de 350 nm. En el cuadro pequeño se muestra el comportamiento del $10Dq$ en función de la composición.

Estos efectos pueden explicarse en términos del cambio en la constante de red que ocurre en el sitio del europio en estos cristales mixtos debido a la sustitución de los iones halógenos huéspedes por los iones impureza.

Respecto al ensanchamiento observado en los espectros ópticos y de EPR de estos cristales, se puede esperar que surja debido a la existencia de desviaciones al azar de la simetría ortorrómbica, causada por la presencia de los iones halógenos impureza en diferentes sitios vecinos.

Finalmente, estos investigadores concluyen, que el problema de los cristales mixtos $KCl_{1-x}Br_x$ es muy complicado debido a que no sólo puede ocurrir el desplazamiento de los iones huéspedes alrededor de la vacancia catiónica sino también alrededor de los iones halógenos. De tal manera que el eje de simetría del campo cristalino pueda cambiar su dirección de una manera complicada.

CAPITULO II.

METODO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se siguió en la preparación y coloración de los cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$ a temperatura ambiente.

II.1 Procedimiento Experimental.

El crecimiento de los cristales se efectuó en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Se emplearon cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$ dopados con una concentración de 80-100 ppm de europio divalente que fueron crecidos mediante el método de Czochralski. Se usó una atmósfera controlada de argón seco.

Se escogieron tres grupos de cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$ con las proporciones molares descritas en la siguiente Tabla.

Tabla II.1 Cristales Mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$.

GRUPO I	Espesor	GRUPO II	Espesor	GRUPO III	Espesor
$\frac{1}{2}KCl-\frac{1}{2}KBr$	(cm)	$\frac{1}{2}KCl-\frac{1}{2}KBr$	(cm)	$\frac{1}{2}KCl-\frac{1}{2}KBr$	(cm)
1.- 95-5	0.086	95-5	0.062	99-1	0.130
2.- 75-25	0.130	75-25	0.070	85-15	0.125
3.- 60-40	0.097	60-40	0.052	75-25	0.130
4.- 50-50	0.075	50-50	0.068	60-40	0.127
5.- 30-70	0.087	30-70	0.085	50-50	0.145
6.- 20-80	0.105	20-80	0.050	30-70	0.082
7.- 5-95	0.084	5-95	0.055	20-80	0.100
				5-95	0.100
				1-99	0.076

Un resultado importante con la variación de las composiciones molares es la variación lineal del parámetro de red, de acuerdo con la Regla de Vegard (ec. 1.19).

II.1.1 Cristales del Grupo I.

Después de crecidos, se clivaron los cristales para obtener muestras típicas de $7 \times 7 \times 0.9 \text{ mm}^3$ representativas del grupo I.

Se les tomó, primeramente, su espectro de absorción "recién crecidos".

Los tratamientos térmicos se hicieron en el Laboratorio de Propiedades Ópticas del IFUNAM.

Se les depositó individualmente en una recipiente pequeño de aluminio y se introdujo en el interior de un horno a 500°C durante 40 minutos. Transcurrido ese tiempo se sacaron del horno y del recipiente y se templaron rápidamente, a temperatura ambiente, depositándolos sobre una placa de cobre. Todo esto con el objetivo de disolver de manera homogénea la impureza en la red huésped.

Se tomó el espectro de absorción de los cristales recién templados y se procedió a irradiarlos con rayos X.

La irradiación de los cristales se efectuó en el Laboratorio de Rayos X del IFUNAM.

Se usó un generador de Rayos X Philips PW-1729 de corriente directa que operaba a 30 KV y 20 mA, a dosis fija, durante los tiempos acumulativos de irradiación anotados en la Tabla II.2.

previamente apagadas y las cortinas cerradas.

En la medición de los espectros de absorción óptica de cada cristal se dividió el intervalo de las longitudes de onda en dos grupos, uno de 200-450 nm. y otro de 450-900 nm., de tal forma, que se midieron dos espectros de absorción correspondientes a cada intervalo, respectivamente, con la finalidad de apreciar con mayor detalle la estructura de los espectros del Eu^{2+} , por un lado y de los centros F, por otro, en los cristales mixtos de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

Después se guardaba el sólido en la cajita y se colocaba nuevamente en el portamuestras del generador de rayos X, en el interior de un cuarto oscuro, para continuar irradiándolo durante un lapso de tiempo mayor.

De esta manera, se irradiaba el cristal durante un tiempo total acumulado de 11 hr. 20 min. efectuando 10 mediciones. Este procedimiento se repitió para cada cristal del grupo I.

II.1.2 Cristales del Grupo II.

Los cristales del grupo II fueron clivados y templados de manera similar a los cristales del grupo I. Se midieron los espectros de absorción de las muestras recién templadas y luego se sometieron a dos procesos: 1) de "envejecimiento" a 80°C y 2) de irradiación con rayos X.

1) Nuestros cristales fueron envejecidos durante dos semanas o más

(tiempo \approx 336 hr.) de la siguiente forma:

Se colocaron las muestras dentro de un horno a 80°C , que fue ajustado a esa temperatura mediante un variac, el cual permite aumentar o disminuir la corriente eléctrica que atraviesa la resistencia del horno, una vez estable el horno a 80°C ; con el fin de propiciar la formación de agregados mediante el aumento en la movilidad de las impurezas.

Al finalizar este tiempo se procedió a obtener los espectros de absorción de estos cristales envejecidos.

Posteriormente, se irradiaron con rayos X de la manera descrita para los cristales del grupo I, midiéndose su espectro de absorción después de cada irradiación.

II.1.3 Cristales del Grupo III.

Los cristales del grupo III fueron sometidos a un tratamiento térmico previo que consistió en envejecerlos a 200°C durante 700 hr. A estos cristales se les midió su espectro de absorción, antes de irradiarlos con rayos X.

Después se irradiaron siguiendo el método arriba descrito para los cristales del grupo I. Se determinó el espectro de absorción de cada sólido al finalizar cada irradiación.

En la Tabla II.3 se resumen las características generales de los cristales mixtos de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ estudiados.

Tabla II.3 Características Generales de los Cristales Mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$ en Estudio.

	GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III
Tiempo de Envejecimiento	---	≈ 336 hr.	700 hr.
Temperatura de T. Térmico	---	80°C	200°C
Tiempo de Irradiación	---	0.08 - 11.33 hr.	0.08 - 11.33 hr.
Espectros de Absorción	Recién Crecidos Recién Templados Irradiados	Recién Crecidos Recién Templados Irradiados	Recién Templados Irradiados

II.2 Descripción del Equipo Experimental.

En la obtención de los espectros de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 3000 Array, ver fig. 24.

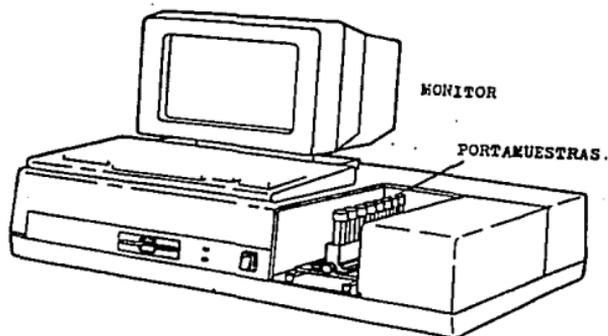


Fig. 24 Espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 3000 Array.

Este espectrofotómetro tiene un arreglo de fotodiodos y funciona de la siguiente manera: la luz blanca es dispersada por una rejilla inmóvil de tal modo que una parte del espectro electromagnético (de 200 a 900 nm.) llega al citado arreglo de fotodiodos en forma simultánea. El esquema de funcionamiento del espectrofotómetro Milton Roy se muestra en la fig. 25.

Esta figura exhibe los componentes del espectrofotómetro Milton Roy. La luz que proviene del equipo de iluminación es dirigida a través de la muestra colocada en el portamuestras. La luz transmitida por la muestra es dispersada y detectada en el

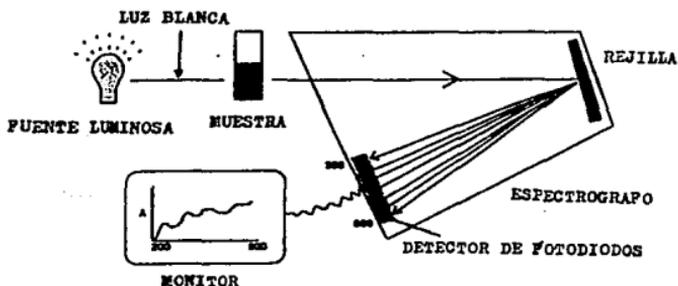


Fig. 25 Funcionamiento de un Espectrofotómetro de Fotodiodos.

espectrógrafo. Después de haber sido procesada y comparada con un espectro de referencia sin muestra que se guarda en la memoria magnética, previamente; se muestra, finalmente, el espectro de absorción en el monitor, de donde se puede registrar en una impresora.

De este modo, es posible obtener espectros de absorción de intervalo completo, de 200 a 900 nm., con una precisión de 2 nm. e incertidumbre de ± 1 nm., sin necesidad de realizar un barrido en longitud de onda, como en otros espectrofotómetros de absorción óptica.

El esquema de funcionamiento del espectrógrafo, que constituye el dispositivo de iluminación del espectrofotómetro Milton Roy, se muestra en la fig. 26.

El dispositivo de iluminación dirige un haz intenso, ya sea de luz ultravioleta, o visible a través de la muestra colocada en el compartimiento de muestras. La luz pasa a través de una rendija e incide en uno de los espejos de la fuente. Estos espejos dirigen a su vez el haz hacia el espejo de intercambio de lámparas. Dependiendo de la posición de este espejo de intercambio, sale luz de una lámpara de tungsteno o de deuterio hacia el portamuestras.

En seguida, el haz luminoso pasa a través de un disco que contiene tres filtros, de 220, 280 y 300 nm. Estos filtros protegen

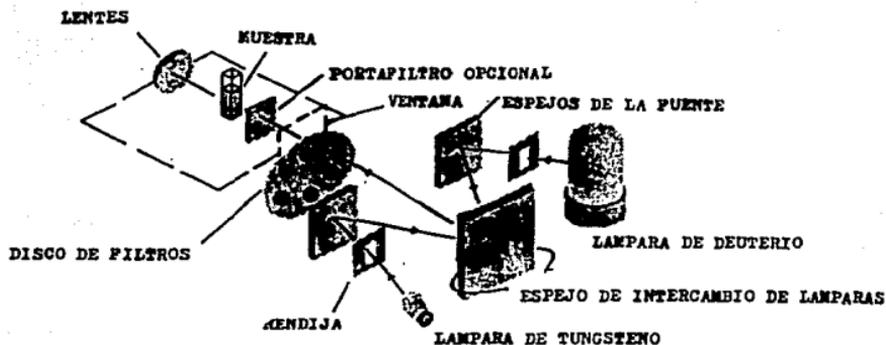


Fig. 26 Dispositivo de iluminación del Espectrofotómetro Milton Roy.

las muestras que pueden descomponerse al ser expuestas a la luz ultravioleta. Además, los filtros eliminan luz que puede ocasionar la fluorescencia de las muestras.

En este punto, la luz es enfocada para formar una imagen pequeña e intensa que incide en medio del portamuestras.

CAPITULO III.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Este capítulo está dividido en cuatro secciones, en la primera se muestra la variación de la concentración de centros F, que se relaciona con el coeficiente de absorción α (cm^{-1}) en función de la composición $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ y la variación de la posición de la banda de absorción F con la composición de los cristales mixtos; en la sección II, se presentan los espectros de absorción de los cristales del grupo I que fueron templados y posteriormente irradiados con rayos X; en la sección III, se exhiben los espectros de las muestras del grupo II que se sometieron a un tratamiento térmico a 80°C ; en la sección IV se exhiben los espectros de los sólidos del grupo III que fueron tratados térmicamente a 200°C , y se presenta la discusión de los resultados.

En las últimas tres secciones se muestra también la evolución de los espectros de absorción con la dosis de irradiación.

III.1.1 Variación de la Concentración de los Centros F de los Cristales Mixtos Irradiados en Función de su Composición.

Se realizaron las gráficas del coeficiente de absorción de la irradiación final acumulada de rayos X vs. composición $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ de los cristales de los grupos I, II y III respectivamente, las cuales se presentan en las figs. 27a), b) y c).

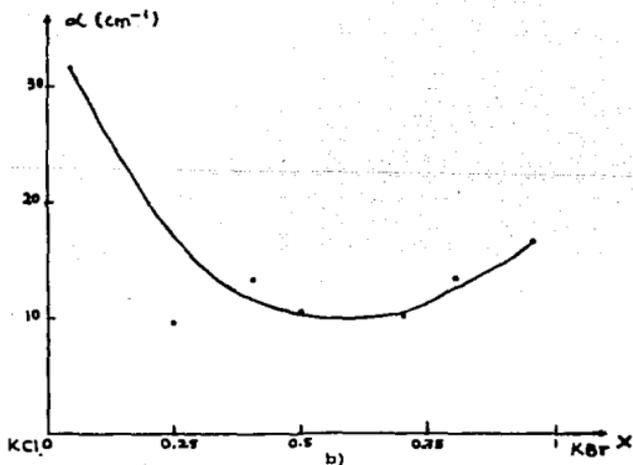
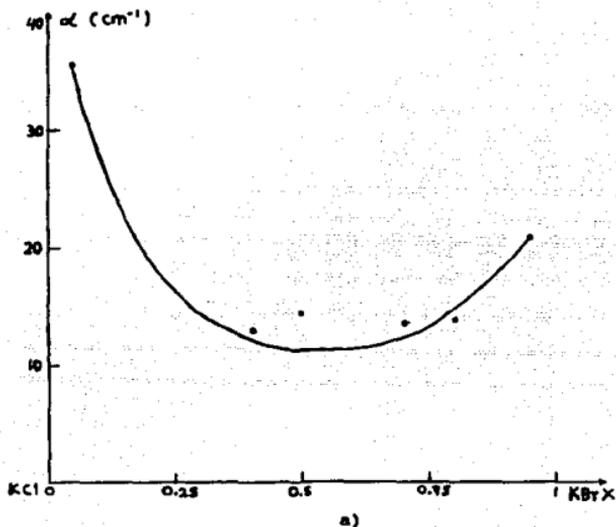
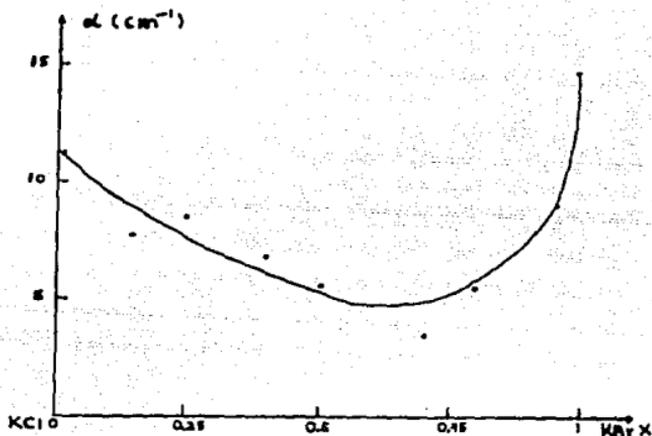


Fig. 27 Gráfica del coeficiente de absorción vs. composición $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Eu}^{2+}$. Los datos pertenecen a 11 hr. 20 min. de irradiación con Rayos X de los cristales:
 a) del grupo I templados
 b) del grupo II envejecidos a 80°C .



c)

Fig. 27 Gráfica del coeficiente de absorción vs. composición $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ de los cristales irradiados con Rayos X: c) del grupo III envejecidos a $200^{\circ}C$.

Estas gráficas se elaboraron con el objeto de observar claramente la variación del coeficiente de absorción de la banda de centros F a un tiempo fijo de irradiación, que fué de 11 hr. 20 min., en función de la composición $KCl_{1-x}Br_x$ de los cristales de cada grupo.

En estas gráficas la curva trazada indica el comportamiento cualitativo de la cantidad de centros de color en función de la composición de los cristales mixtos.

Se aprecia claramente la disminución del número de los centros F en cristales de $KCl_{1-x}Br_x$ cuando poseen proporciones molares con valores intermedios. En tanto que en valores de proporción cercanos a los pertenecientes a los cristales no mixtos, de KCl y de KBr, la cantidad de centros F tiende respectivamente a dichos valores de KCl y de KBr no mixtos.

Este comportamiento indica que el mecanismo primario de generación de centros F se ve inhibido fuertemente en la región de las composiciones intermedias.

Además, al comparar los valores del número de centros F para cada proporción molar particular en los tres grupos de cristales, se nota de manera clara un decremento de la cantidad de centros de color en los cristales de los grupos II y III, respecto a la cantidad correspondiente de los cristales del grupo I.

Esta disminución manifiesta la diferente naturaleza y eficiencia de las trampas responsables del mecanismo secundario de creación de centros F.

Lo anteriormente expuesto se discutirá con mayor detalle en la sección III.4.

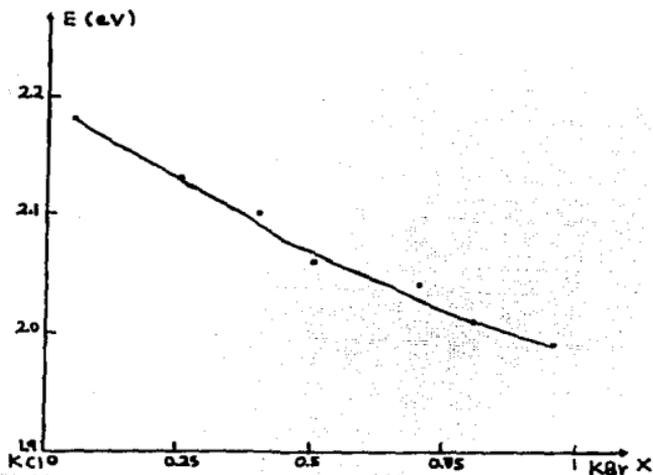
III.1.2 Variación de la Energía de la Banda de Absorción F con la Composición de los Cristales Mixtos.

Se calcularon los centros de gravedad (energía de la banda F), realizando el promedio de los datos de los espectros de absorción de los centros F correspondientes a las diez irradiaciones de cada cristal. Los valores obtenidos se enlistan en la Tabla III.1.

Tabla III.1 Centros de Gravedad de los Espectros de Absorción de Centros F.

Composición KCl:KBr	C. Gravedad (nm)	C. Gravedad (eV)
Grupo I		
1. 95% - 5%	570	2.18
2. 75% - 25%	583	2.13
3. 60% - 40%	592	2.10
4. 50% - 50%	602	2.06
5. 30% - 70%	609	2.04
6. 20% - 80%	616	2.01
7. 5% - 95%	625	1.99
Grupo II		
1. 95% - 5%	566	2.19
2. 75% - 25%	580	2.14
3. 60% - 40%	590	2.10
4. 50% - 50%	601	2.06
5. 30% - 70%	610	2.03
6. 20% - 80%	613	2.02
7. 5% - 95%	625	1.99
Grupo III		
1. 99% - 1%	561	2.21
2. 85% - 15%	570	2.18
3. 75% - 25%	576	2.15
4. 60% - 40%	589	2.11
5. 50% - 50%	599	2.07
6. 30% - 70%	597	2.08
7. 20% - 80%	615	2.02
8. 5% - 95%	623	1.99
9. 1% - 99%	625	1.99

En seguida, se graficaron los valores de los centros de gravedad vs. composición de los sólidos, resultando las curvas que se exhiben en las figs. 28a), b) y c).



a)

Fig. 28 Gráficas del centro de gravedad vs. composición $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ de los cristales:
a) del grupo I templados.

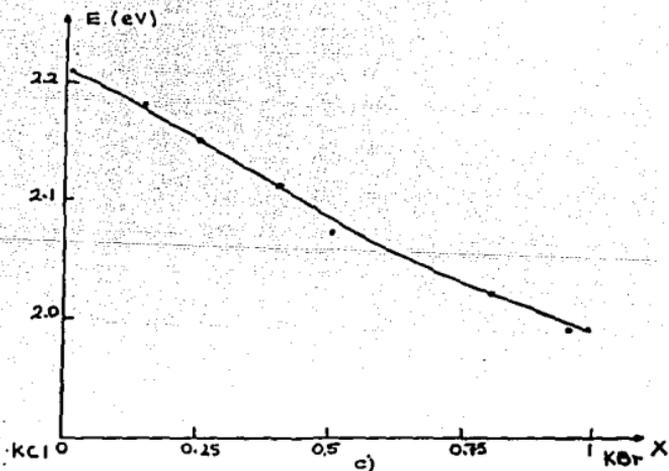
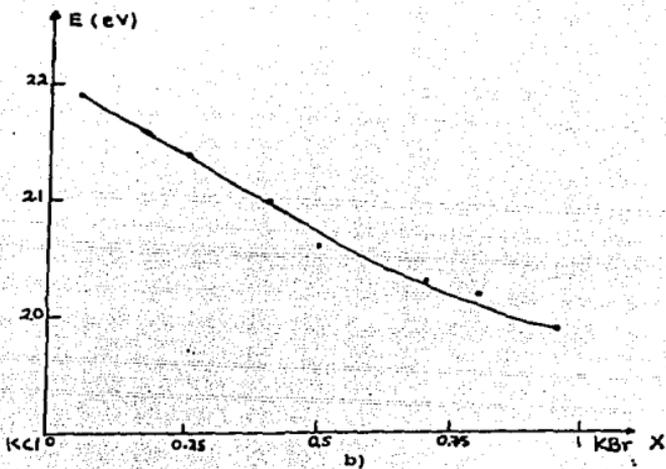


Fig. 26 Gráficas del centro de gravedad vs. composición $\text{KCl} - \text{Br} : \text{Eu}^{2+}$ de los cristales:
 b) del grupo II envejecidos a 80°C
 c) del grupo III envejecidos a 200°C .

Las curvas muestran una disminución clara de la energía de la banda de absorción F conforme aumenta la proporción de Bromo. En el extremo de alta concentración de cloro, tiende al valor del KCl no mixto, y en el otro extremo, de alta concentración de bromo, tiende al valor correspondiente del KBr no mixto.

Esto indica que el parámetro de red de los cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$ aumenta conforme se incrementa la proporción de bromo en ellos.

Este resultado está de acuerdo con la predicción del modelo de caja de potencial de que la energía asociada a los centros F varía de manera inversamente proporcional al cuadrado del ancho de la caja o parámetro de red.

También concuerda con la regla de Vegard que expresa que el parámetro de red de un cristal mixto es una combinación de los parámetros de red de los elementos constituyentes, en este caso, del cloruro de potasio y del bromuro de potasio.

Este resultado es independiente de la presencia del ion impureza Eu^{2+} , es decir, se presenta aún sin que los cristales tengan impurezas^[39].

Lo anteriormente expuesto, se discutirá más detalladamente en la sección III.4.

Las gráficas 27 y 28 con sus respectivos incisos fueron obtenidas a partir de los datos de los espectros de absorción y de

las curvas de coloración correspondientes a cada cristal, como se detalla en las secciones III.2, III.3 y III.4.

III.2 Cristales del Grupo I.

Con la finalidad de templar los cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$ con distintas proporciones molares se procedió a introducir cada uno de los cristales "recién crecidos" del grupo I, ver Tabla II.1, durante 40 min en un horno a $500^{\circ}C$ e inmediatamente después se depositaron en una placa de cobre a temperatura ambiente para ser templados.

Y con el propósito de obtener la curva de coloración fueron irradiados con rayos X a diferentes tiempos, ver Tabla III.1, midiéndose su espectro de absorción al finalizar cada irradiación, obteniéndose las bandas de centros F. En las figs. 29a), b) c), d), e), f), y g). se exhiben sólo los espectros que resultan después de 5 min. y de 11 hr. 20 min. de tiempo acumulado de irradiación respectivamente, con el objeto de que se puedan comparar entre sí y sea posible apreciar más claramente la formación de la banda de centros F en cada uno de los cristales.

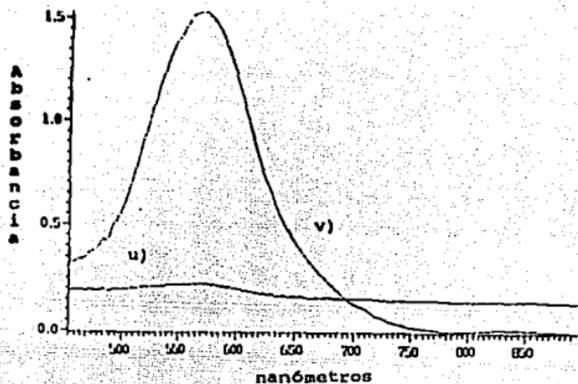
De cada uno de los espectros de absorción, se determina su densidad óptica OD, y luego, su coeficiente de absorción, utilizando la ec. (1.3), ver sección I.7.

Los resultados se muestran en la Tabla III.2. A continuación, se elabora una gráfica del coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ vs. tiempo

de irradiación t(hr), lo que da por resultado una curva de coloración característica de cada cristal mixto $KCl_{1-x}Br_x$ como se muestra en las figs. 30a), b) c), d), e), f) y g).

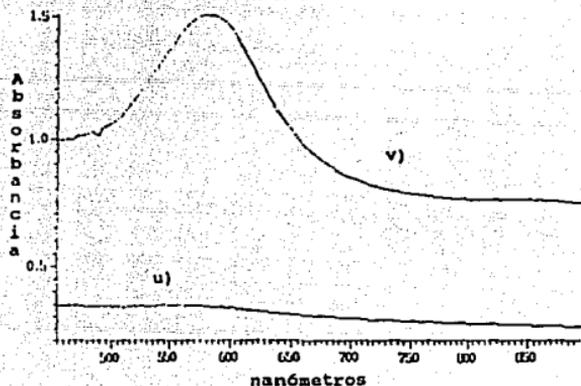
Tabla III.2 Coeficientes de Absorción de los Cristales Templados.

Cristal de KCl-95% KBr-5%			KCl-75% KBr-25%		KCl-60% KBr-40%	
Tiempo	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$
1. 5 min.	0.048	1.285	0.021	0.372	0.039	0.926
2. 20 min.	0.120	3.213	0.059	1.045	0.107	2.540
3. 50 min.	0.237	6.347	0.147	2.604	0.204	4.843
4. 1 hr. 35 min.	0.398	10.658	---	---	0.298	7.075
5. 2 hr. 35 min.	0.583	15.612	0.299	5.297	0.416	9.877
6. 3 hr. 50 min.	0.776	20.781	0.340	6.023	0.451	10.708
7. 5 hr. 20 min.	0.935	25.038	0.411	7.281	0.501	11.895
8. 7 hr. 5 min.	1.244	33.313	0.473	8.379	0.526	12.488
9. 9 hr. 5 min.	1.317	35.268	0.491	8.700	0.536	12.726
10. 11 hr 20 min	1.332	35.670	0.569	10.08	0.555	13.177
KCl=50% KBr=50%			KCl=30% KBr=70%		KCl=20% KBr=80%	
1. 5 min	0.037	1.136	0.043	1.138	0.044	0.965
2. 20 min.	0.108	3.316	0.141	3.732	0.120	2.632
3. 50 min.	0.181	5.558	0.229	6.062	0.214	4.694
4. 1 hr. 35 min.	0.304	9.335	0.300	7.941	0.312	6.843
5. 2 hr. 35 min.	0.355	10.901	0.393	10.400	0.387	8.488
6. 3 hr. 50 min.	---	---	0.397	10.500	0.474	10.396
7. 5 hr. 20 min.	0.420	12.897	0.470	12.441	0.526	11.537
8. 7 hr. 5 min.	0.464	14.248	0.483	12.785	0.541	11.866
9. 9 hr. 5 min.	0.448	13.750	0.514	13.606	0.620	13.600
10. 11 hr 20 min	0.468	14.371	0.475	12.574	0.587	12.875
KCl=5% KBr=95%		OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$			
1. 5 min.	0.053	1.453				
2. 20 min.	0.180	4.935				
3. 50 min.	0.316	8.664				
4. 1 hr. 35 min.	0.474	12.996				
5. 2 hr. 35 min.	0.585	16.039				
6. 3 hr. 50 min.	0.650	17.821				
7. 5 hr. 20 min.	0.751	20.600				
8. 7 hr. 5 min.	0.728	19.959				
9. 9 hr. 5 min.	0.791	21.687				
10. 11 hr 20 min	0.769	21.083				

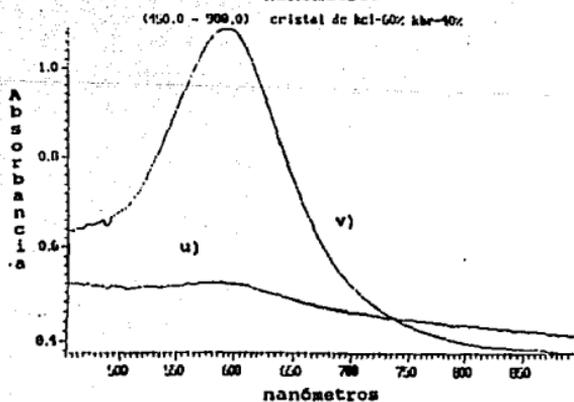


a)

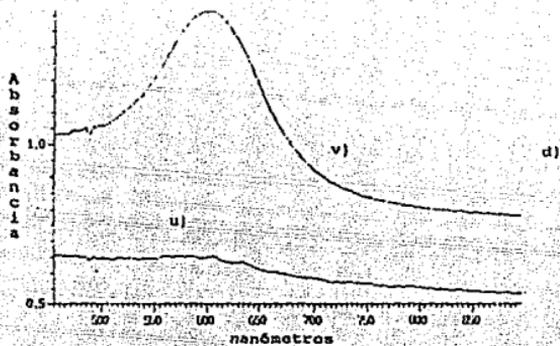
Fig. 29 Espectros de absorción de cristales templados e irradiados con Rayos X:
 a) KCl=95% KBr=5%
 b) KCl=75% KBr=25%
 c) KCl=60% KBr=40%
 Se puede apreciar la banda de centros F que abarca desde 450 hasta 750 nm. u) la curva pequeña representa el espectro obtenido con 5 min. de irradiación mientras que v) la curva de centros F corresponde a 11 hr. 20 min. (680 min.) de tiempo acumulado de irradiación.



b)



c)



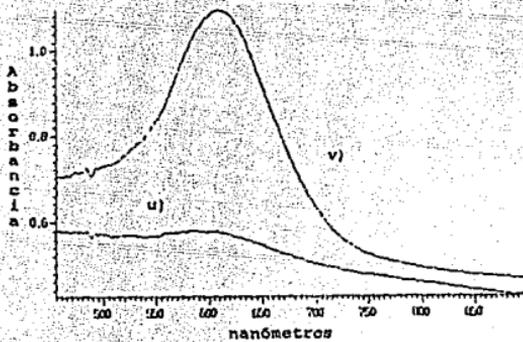
d)

Fig. 29 Espectros de absorción de cristales templados e irradiados con Rayos X:

d) KCl-50% KBr-50%

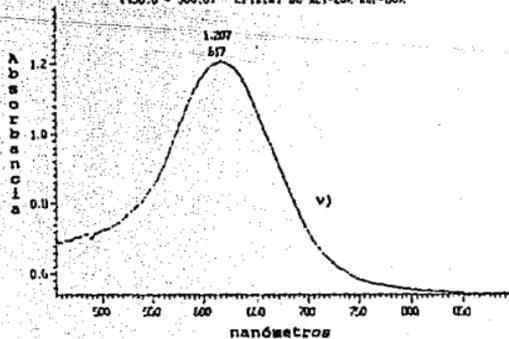
e) KCl-30% KBr-70%

f) KCl-20% KBr-80%



e)

(450.0 - 900.0) cristal de KCl-20% KBr-80%



f)

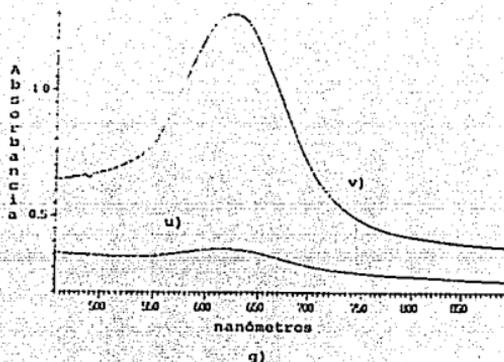


Fig. 29 g) Espectro de absorción del cristal templado e irradiado con Rayos X: KCl=5% KBr=95%

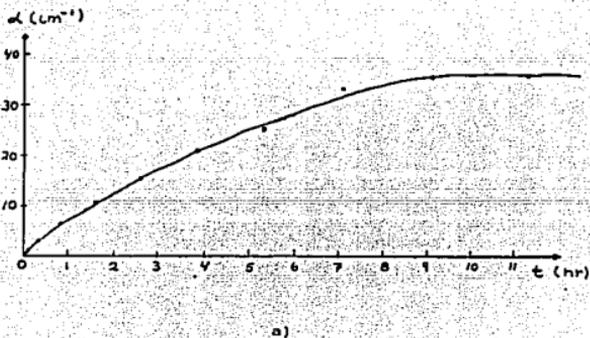


Fig. 30 a) Curva de coloración del cristal templado e irradiado con Rayos X: KCl=95% KBr=5%

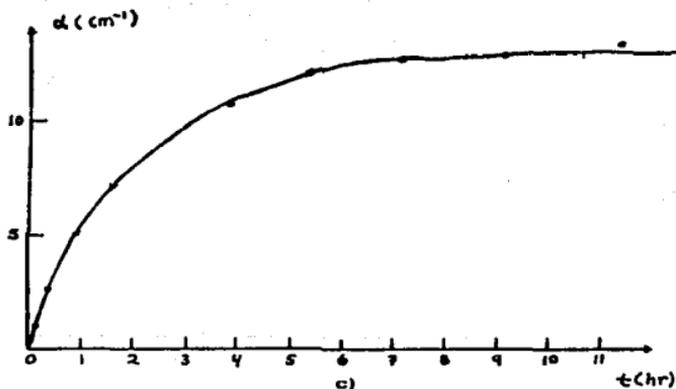
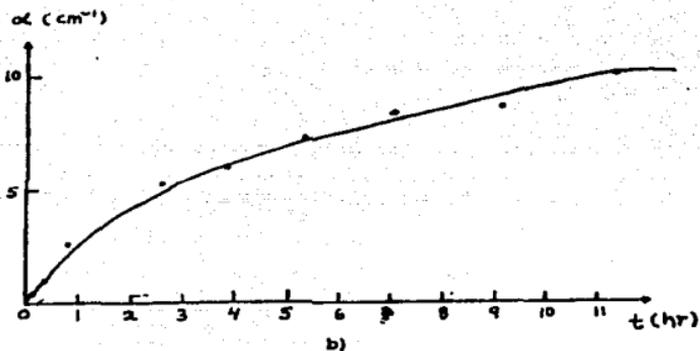


Fig. 30 Curvas de coloración obtenidas al graficar el coeficiente de absorción vs. t , siendo t el tiempo acumulado de irradiación con Rayos X. Las curvas son de los cristales templados e irradiados: b) KCl=75% KBr=25% c) KCl=60% KBr=40%

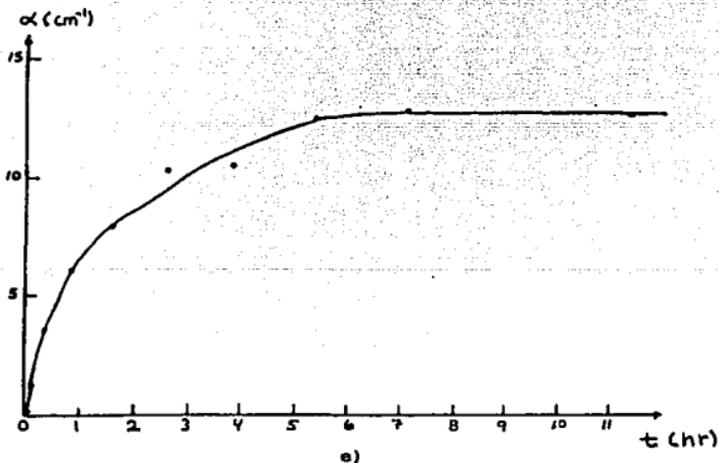
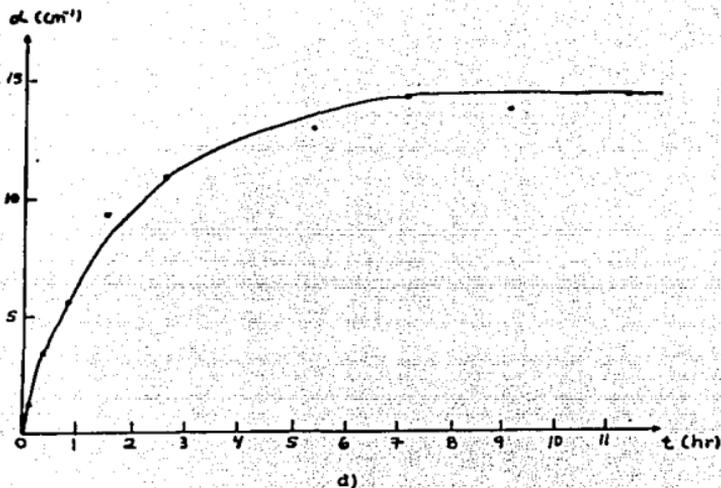


Fig. 30 Curvas de coloración de cristales templados e irradiados con Rayos X:
 d) KCl=50% KBr=50% e) KCl=30% KBr=70%

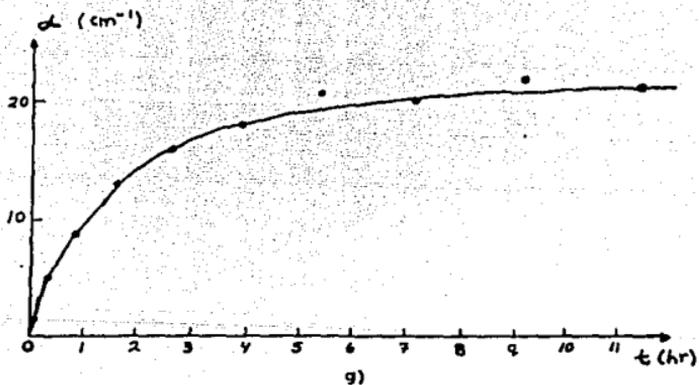
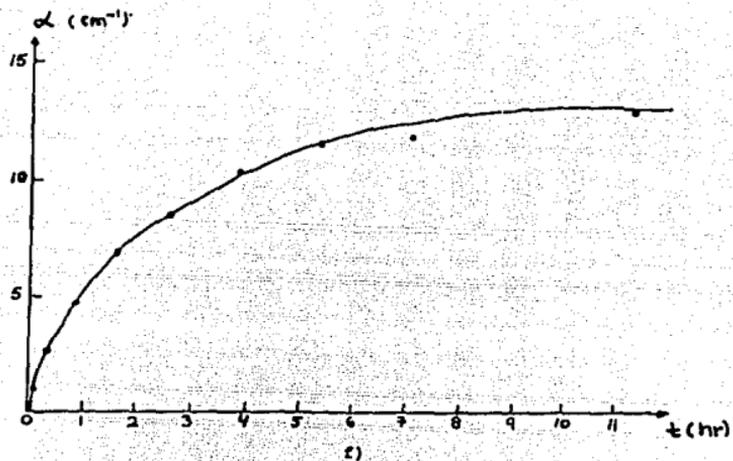


Fig. 30 Curvas de coloración de cristales templados e irradiados con Rayos X:
 f) KCl=20% KBr=80% g) KCl=5% KBr=95%

III.3 Cristales del Grupo II.

En la literatura ^[13,27,28] se ha mostrado que en los cristales no mixtos la impureza se puede precipitar y estos efectos alteran la eficiencia de coloración, de este modo se planteó la siguiente pregunta ¿Cómo afecta la impureza Eu^{2+} , en los distintos estados de agregación-precipitación, a la curva de coloración de los cristales mixtos?

Con el objeto de contestar a esta pregunta, se templaron los sólidos del grupo II, en un horno a 500°C durante 40 min. Posteriormente, se les sometió a un proceso de envejecimiento a 80°C por diferentes lapsos de tiempo, $t = 336$ hr. y fueron irradiados durante distintos periodos de tiempo, ver Tabla III.3, midiéndose su espectro de absorción al término de cada irradiación. Los cristales poseen diferentes tiempos de envejecimiento debido a la dinámica del proceso experimental, es decir, se retiraba un cristal del horno, se templaba, se irradiaba y se medía su espectro de absorción, mientras que los demás cristales permanecían dentro del horno. Al finalizar la medición de la absorción de este cristal, se retiraba otro, continuando los restantes dentro del horno, y se procedía de igual manera y así sucesivamente.

Sin embargo, este hecho no influye en la eficiencia de coloración de los cristales, ya que se sabe que, después de un lapso de dos semanas ($t = 336$ hr.) ya se ha formado completamente la fase

Suzuki^(13,27,28), y un mayor tiempo de envejecimiento no provoca la creación de un mayor número de defectos.

En las figs. 31a), b), c), d), e), f) y g) se muestran únicamente los espectros que corresponden a 5 min. y a 11 hr. 20 min. de tiempo acumulado de irradiación respectivamente.

De cada uno de los espectros de absorción determinados, se calcula su densidad óptica OD; y de esta manera, su coeficiente de absorción α , usando la ec. (1.3). En la Tabla III.3, se enlistan los resultados. Con base en éstos, se elabora una gráfica de coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ vs. tiempo de irradiación t (hr), obteniendo las curvas de coloración que se presentan en las figs. 32a), b), c), d), e), f) y g).

Tabla III.3 Coeficientes de Absorción de los Cristales Envejecidos a 80°C.

Cristal de KCl=95% KBr=5%			KCl=75% KBr=25%		KCl=60% KBr=40%	
Tiempo	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$
1. 5 min.	0.027	1.003	---	---	---	---
2. 20 min.	0.096	3.566	0.026	0.855	0.047	2.082
3. 50 min.	0.173	6.426	0.090	2.961	0.084	3.720
4. 1 hr. 35 min.	0.329	12.221	0.156	5.132	0.131	5.800
5. 2 hr. 35 min.	0.337	15.229	0.176	5.790	0.158	6.998
6. 3 hr. 50 min.	0.576	21.400	0.239	7.863	0.198	8.769
7. 5 hr. 20 min.	0.618	22.956	0.252	8.291	0.222	9.832
8. 7 hr. 5 min.	0.770	28.600	0.268	8.817	0.277	12.268
9. 9 hr. 5 min.	0.781	29.000	0.295	9.706	0.292	12.932
10. 11 hr 20 min	0.847	31.462	0.288	9.475	0.300	13.287
KCl=50% KBr=50%			KCl=30% KBr=70%		KCl=20% KBr=80%	
1. 5 min.	0.019	0.643	0.020	0.542	0.034	1.566
2. 20 min.	0.115	3.895	0.054	1.463	0.098	4.514
3. 50 min.	0.184	6.232	0.108	2.926	0.204	9.396
4. 1 hr. 35 min.	0.274	9.280	0.215	5.825	0.225	10.364
5. 2 hr. 35 min.	0.275	9.300	0.255	6.909	0.275	12.667
6. 3 hr. 50 min.	0.299	10.126	0.283	7.668	0.265	12.200
7. 5 hr. 20 min.	0.313	10.600	---	---	0.295	13.588
8. 7 hr. 5 min.	0.316	10.700	0.380	10.296	0.274	12.600
9. 9 hr. 5 min.	0.286	9.686	0.414	11.220	0.276	12.700
10. 11 hr 20 min	0.309	10.465	0.372	10.079	0.288	13.265
KCl=5% KBr=95%						
1. 5 min.	0.077	3.224				
2. 20 min.	0.115	4.815				
3. 50 min.	0.150	6.281				
4. 1 hr. 35 min.	0.280	11.724				
5. 2 hr. 35 min.	0.366	15.325				
6. 3 hr. 50 min.	0.386	16.163				
7. 5 hr. 20 min.	0.382	16.000				
8. 7 hr. 5 min.	0.370	15.500				
9. 9 hr. 5 min.	0.413	17.300				
10. 11 hr 20 min	0.397	16.623				

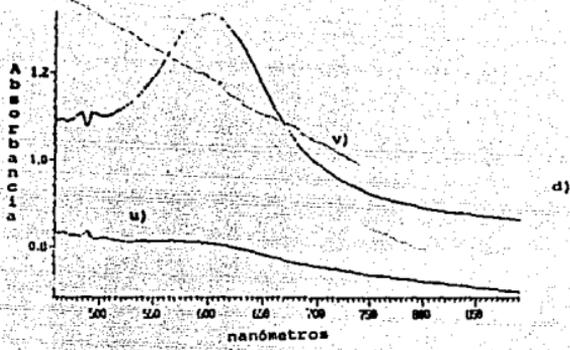
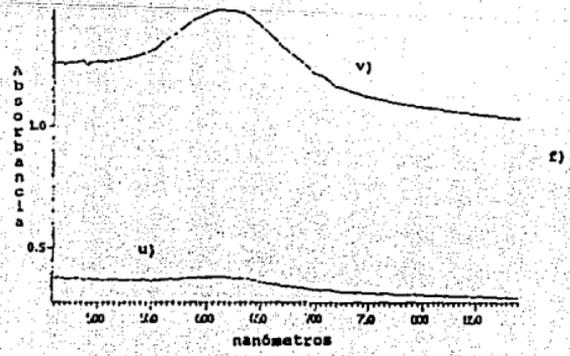
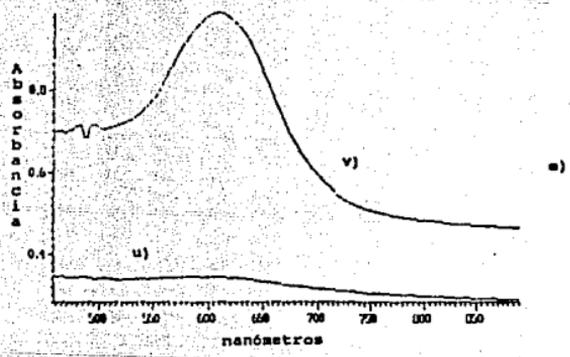


Fig. 31 Espectros de absorción de cristales envejecidos a 80°C e irradiados con Rayos X:

d) KCl-50t	KBr-50t
e) KCl-30t	KBr-70t
f) KCl-20t	KBr-80t



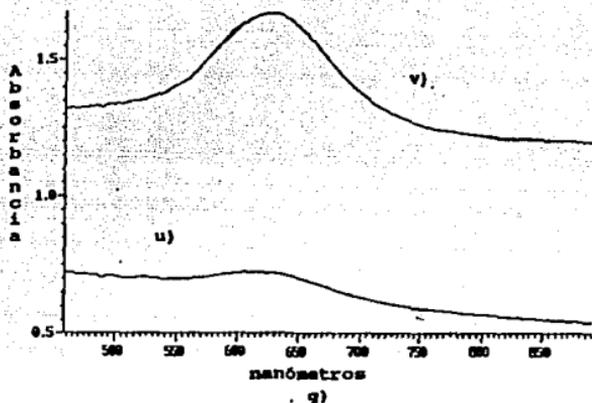


Fig. 31 g) Espectro de absorción del cristal envejecido a 80°C e irradiado con Rayos X: KCl=5% KBr=95%

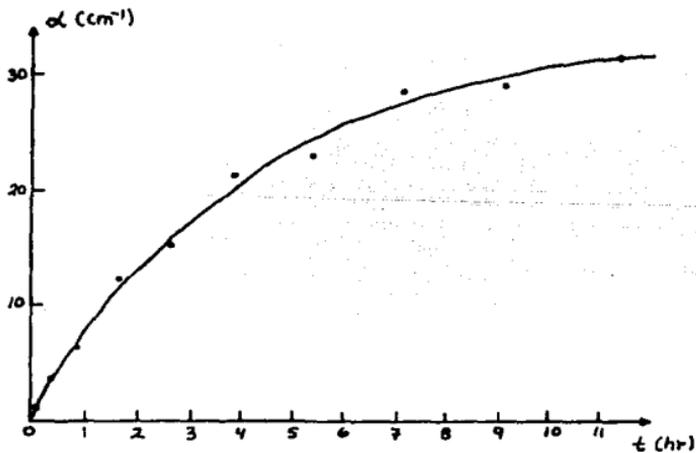


Fig. 32 Curva de coloración del cristal envejecido a 80°C e irradiado con Rayos X:
a) KCl=95% KBr=5%

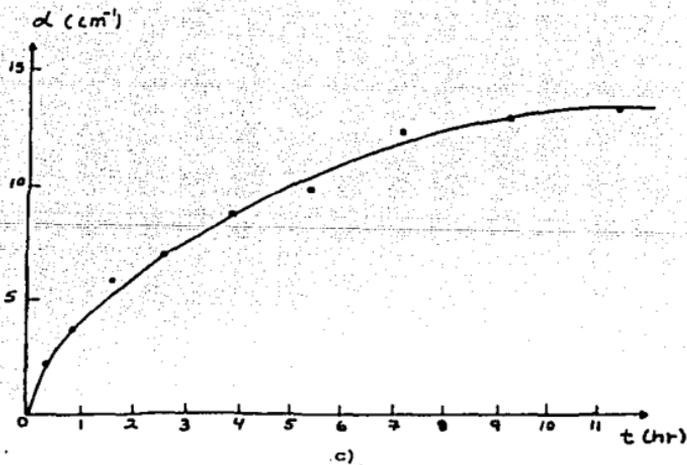
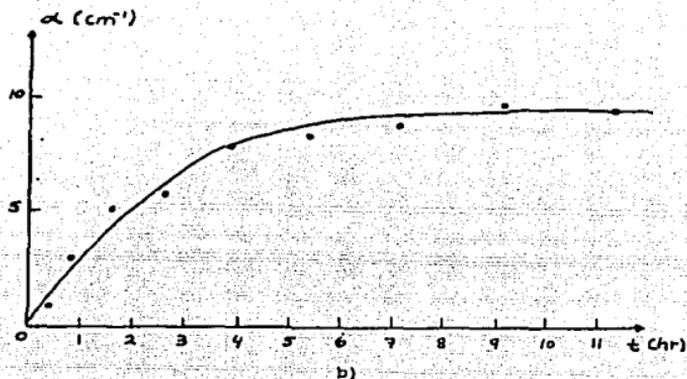


Fig. 32 Curvas de coloración resultantes de graficar el coeficiente de absorción vs. t , siendo t el tiempo acumulado de irradiación con Rayos X. Las curvas son de los cristales envejecidos a 80°C e irradiados con Rayos X:
 b) KCl=75t KBr=25t
 c) KCl=60t KBr=40t

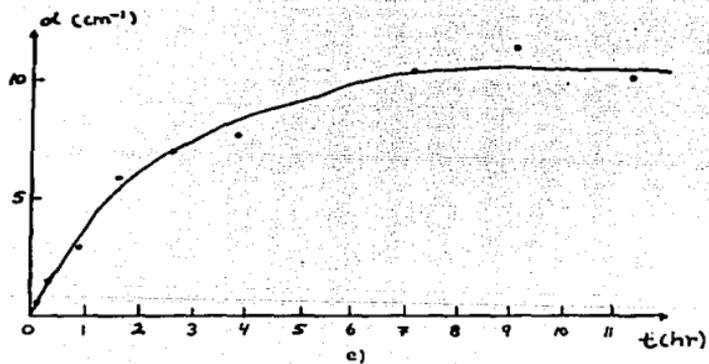
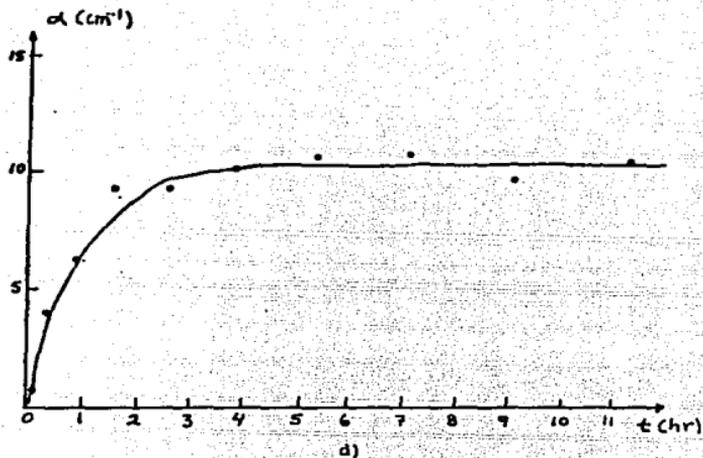


Fig. 32 Curvas de coloración de los cristales envejecidos a 80°C e irradiados con Rayos X:
 d) KCl-50% KBr-50%
 e) KCl-30% KBr-70%

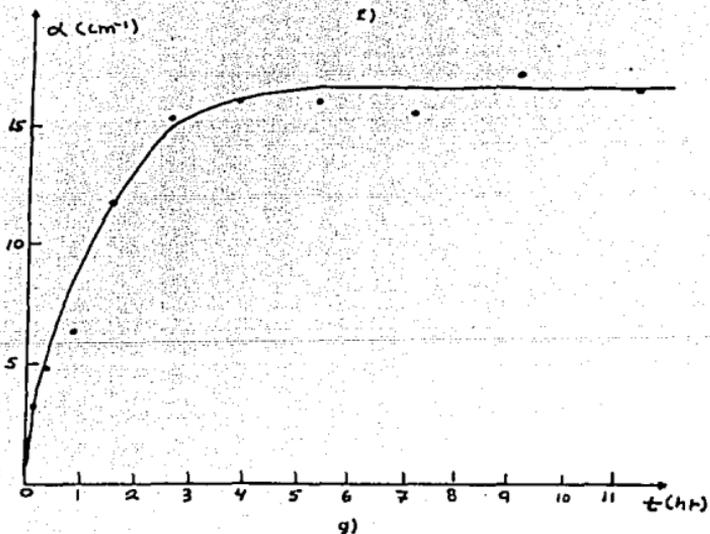
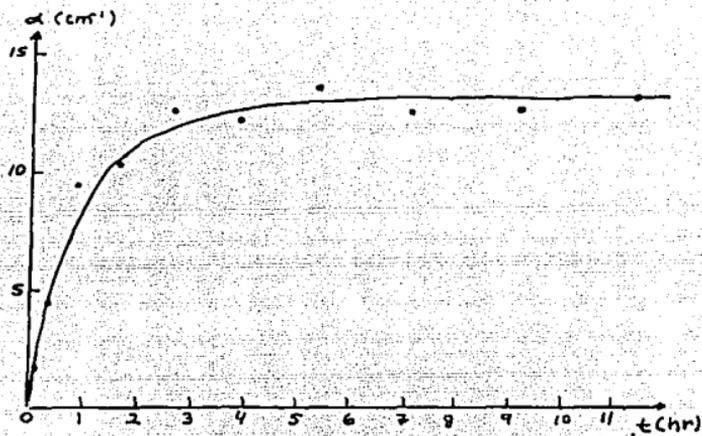


Fig. 12 Curvas de coloración de los cristales envejecidos a 80°C e irradiados con Rayos X:
 f) KCl=20% KBr=80%
 g) KCl=5% KBr=95%

III.4.1 Cristales del Grupo III.

Con el mismo objetivo de contestar a la pregunta formulada en la sección anterior, se templaron las muestras del grupo III de manera similar a las anteriores, es decir, introduciéndolas en un horno a 500°C durante 40 min. y depositándolas, en seguida, en una placa de cobre a temperatura ambiente.

Fueron envejecidas, después, a 200°C durante 700 hr. e irradiadas por distintos intervalos de tiempo, ver Tabla III.4, registrando su espectro de absorción al término de cada irradiación. La finalidad de envejecer los cristales a 200°C es formar diferentes precipitados de los que se forman a 80°C, es decir crear las fases estable y metaestable de EuCl_2 y de EuBr_2 ^[13,27,28]. Y es así que se requiere también este caso para contestar a la pregunta formulada en la sección III.3.

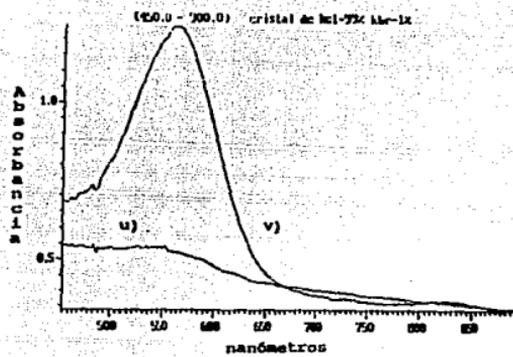
En las figs. 33a), b), c), d), e), f), g), h), e i), se exhiben solamente los espectros que corresponden a 5 min. y a 11 hr. 20 min. de tiempo acumulado de irradiación respectivamente.

A partir de cada espectro de absorción medido, se calculó la densidad óptica OD, y por tanto, el coeficiente de absorción mediante la ec. (1.3), los resultados se muestran en la Tabla III.4. Después se elabora una gráfica del coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$ vs. tiempo de irradiación $t(\text{hr})$. Es así, como se obtiene la curva de coloración propia de cada cristal mixto, en las figs. 34a), b),

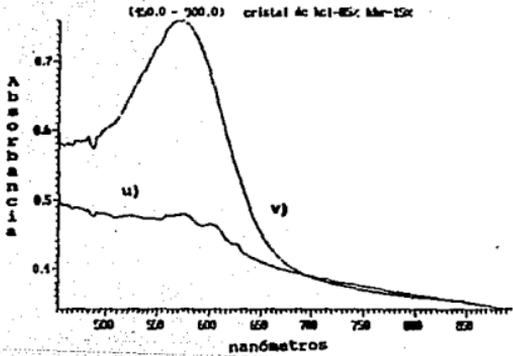
c), d), e), f), g), h) e i) se muestran dichas curvas de coloración.

Tabla III.4 Coeficientes de Absorción de los Cristales Envejecidos a 200 C.

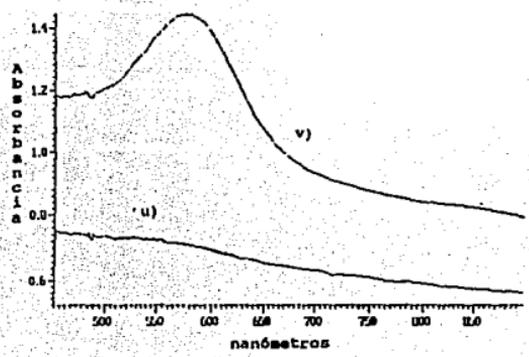
Cristal de KCl=99% KBr=1%			KCl=85% KBr=15%		KCl=75% KBr=25%	
Tiempo	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	OD	$\alpha(\text{cm}^{-1})$
1. 5 min.	0.061	0.969	0.031	0.871	0.015	0.345
2. 20 min.	0.151	2.398	0.077	2.163	0.067	1.543
3. 50 min.	0.272	4.320	0.136	3.820	0.149	3.431
4. 1 hr. 35 min.	0.417	6.623	0.178	5.000	0.207	4.767
5. 2 hr. 35 min.	0.480	7.624	0.202	5.673	0.274	6.300
6. 3 hr. 50 min.	0.519	8.243	---	---	0.278	6.400
7. 5 hr. 20 min.	0.600	9.530	0.251	7.049	0.313	7.200
8. 7 hr. 5 min.	0.689	10.943	0.264	7.415	0.381	8.774
9. 9 hr. 5 min.	0.679	10.784	0.292	8.201	---	---
10. 11 hr 20 min	0.706	11.213	0.273	7.667	0.372	8.567
KCl=60% KBr=40%			KCl=50% KBr=50%		KCl=30% KBr=70%	
1. 5 min.	0.022	0.057	0.025	0.443	0.029	0.534
2. 20 min.	---	---	0.068	1.205	0.090	1.658
3. 50 min.	0.130	2.994	---	---	0.142	2.616
4. 1 hr. 35 min.	0.209	4.813	0.207	3.667	0.183	3.372
5. 2 hr. 35 min.	---	---	0.305	5.403	0.232	4.274
6. 3 hr. 50 min.	0.242	5.573	0.308	5.456	0.314	5.785
7. 5 hr. 20 min.	0.254	5.850	---	---	0.306	5.638
8. 7 hr. 5 min.	0.258	5.942	0.321	5.687	0.330	6.080
9. 9 hr. 5 min.	0.271	6.241	0.377	6.679	---	---
10. 11 hr 20 min	0.300	6.909	0.315	5.580	---	---
KCl=20% KBr=80%			KCl=5% Br=95%		KCl=1% Br=99%	
1. 5 min.	0.051	0.903	0.023	0.417	0.049	1.485
2. 20 min.	0.085	1.506	0.127	2.303	0.131	3.970
3. 50 min.	0.085	1.500	0.190	3.445	0.175	5.300
4. 1 hr. 35 min.	0.156	2.764	0.275	4.987	---	---
5. 2 hr. 35 min.	---	---	0.338	6.129	0.261	7.909
6. 3 hr. 50 min.	0.181	3.200	0.386	7.000	0.342	10.363
7. 5 hr. 20 min.	0.209	3.700	0.449	8.142	0.404	12.242
8. 7 hr. 5 min.	0.231	4.092	0.438	7.943	0.469	14.212
9. 9 hr. 5 min.	0.294	5.200	0.513	9.300	0.478	14.485
10. 11 hr 20 min	0.310	5.500	0.495	8.976	0.485	14.700



a)



b)

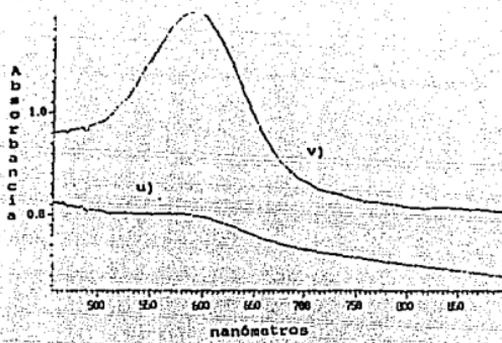


c)

Fig. 33 Espectros de absorción de cristales envejecidos a 200°C:

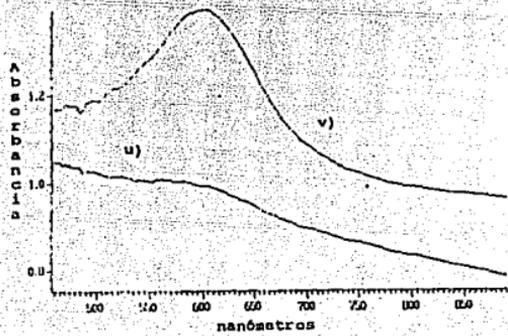
- a) KCl=99% KBr=1%
- b) KCl=85% KBr=15%
- c) KCl=72% KBr=28%

Es posible observar la banda de centros F que se extiende desde 450 hasta 750 nm. u) La curva pequeña representa el espectro obtenido con 5 min. de irradiación con Rayos X, mientras que v) la curva de centros F corresponde a 11 hr. 20 min. (680 min) de tiempo acumulado de irradiación.

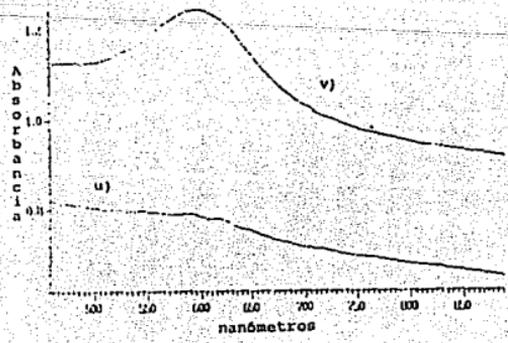


d)

Fig. 33 Espectros de absorción de cristales envejecidos a 200°C e irradiados con Rayos X:
 d) KCl=60% KBr=40%
 e) KCl=50% KBr=50%
 f) KCl=30% KBr=70%



e)



f)

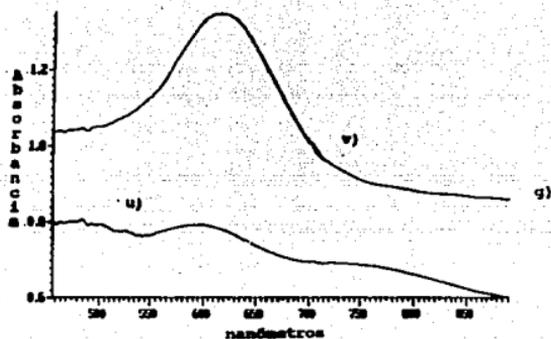
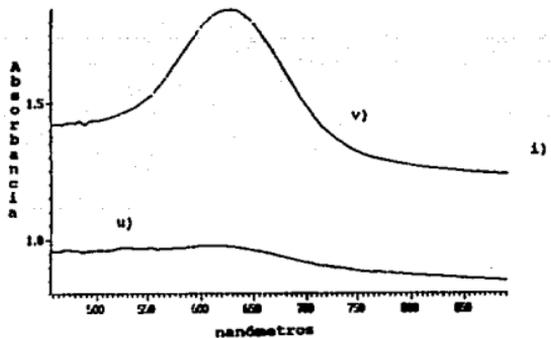
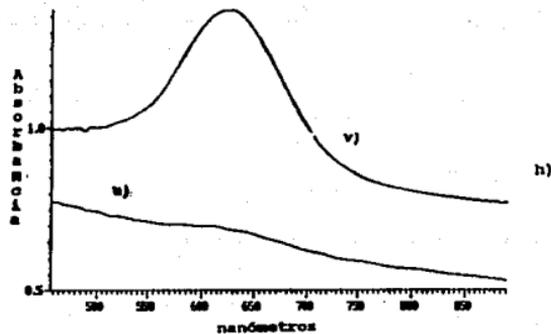


Fig. 33 Espectros de absorción de cristales envejecidos a 100°C e irradiados con Rayos X:

g) KCl=20% KBr=80%
 h) KCl=5% KBr=95%
 i) KCl=1% KBr=99%



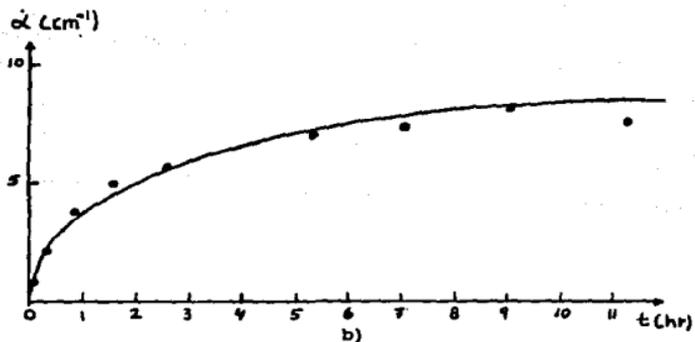
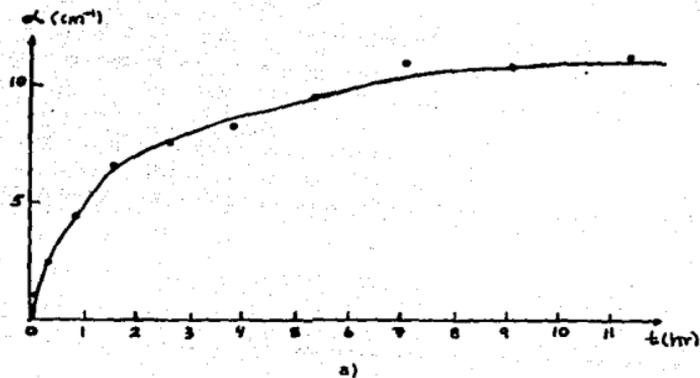
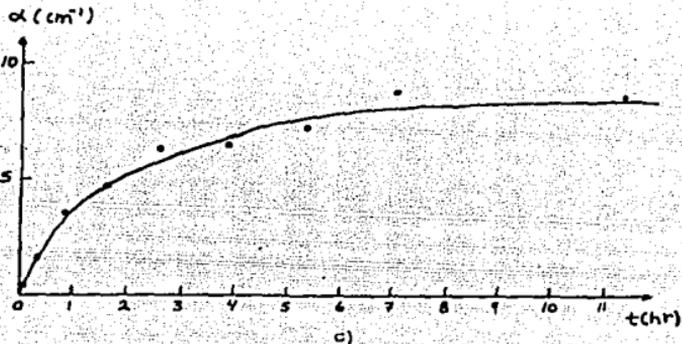
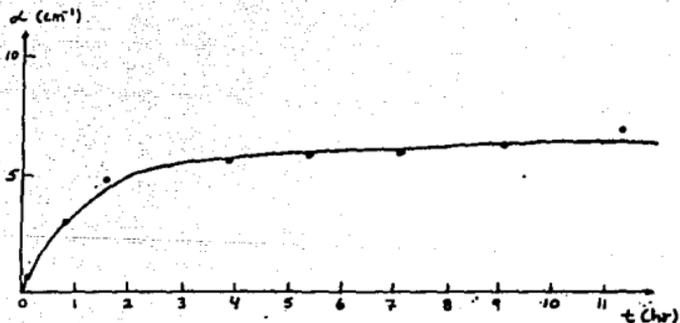


Fig. 34 Curvas de coloración obtenidas de graficar el coeficiente de absorción vs. t, siendo t el tiempo acumulado de irradiación con Rayos X. Las curvas son de los cristales envejecidos a 200°C: a) KCl=99% KBr=1%
b) KCl=85% KBr=15%



c)



d)

Fig. 34 Curvas de coloración de los cristales envejecidos a 200°C e irradiados con Rayos X:
 c) KCl=75% KBr=25%
 d) KCl=60% KBr=40%

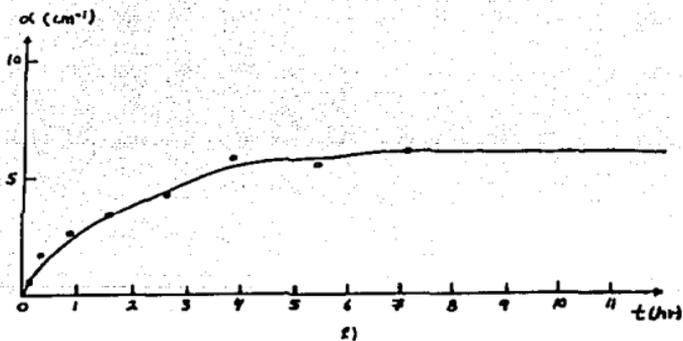
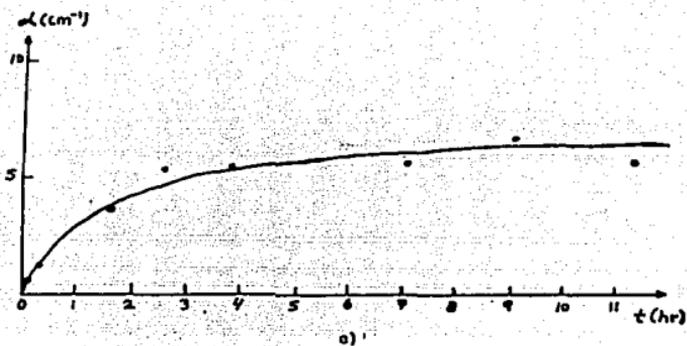


Fig. 34 Curvas de coloración de los cristales envejecidos a 200°C e irradiados con Rayos X:
 e) KCl=50t KBr=50t
 f) KCl=30t KBr=70t

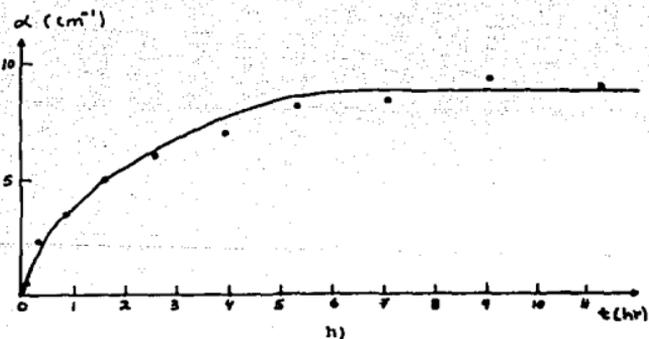
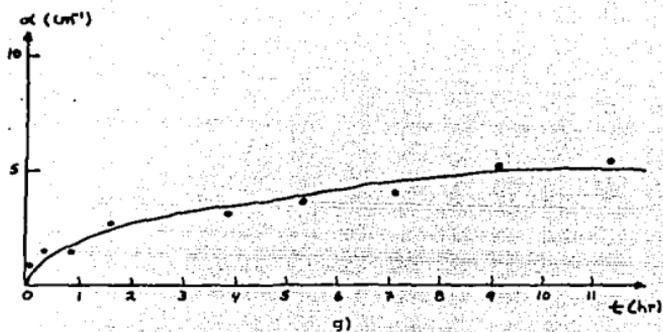
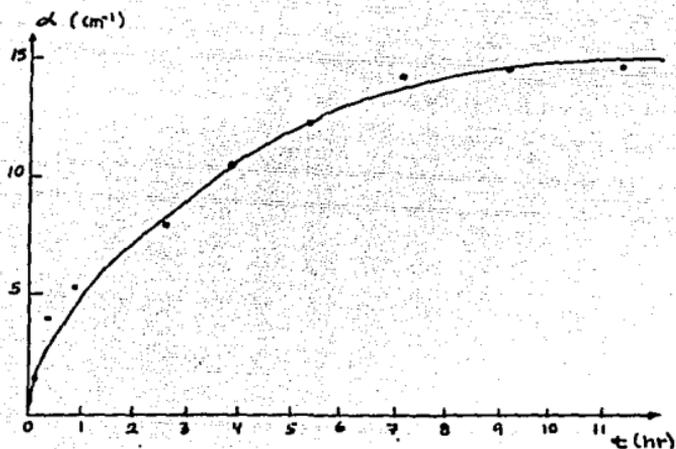


Fig. 34 Curvas de coloración de los cristales envejecidos a 200°C e irradiados con Rayos X:
 g) KCl=20% KBr=80%
 h) KCl=5% KBr=95%



i)

Fig. 34 Curva de coloración del cristal envejecido a 200°C e irradiado con Rayos X:

i) KCl=1% KBr=99%

III.4.2 Discusión.

Las curvas de coloración $\alpha(\text{cm}^{-1})$ vs. t en todos los cristales mixtos estudiados en este trabajo resultan tener una forma similar a las reportadas previamente^(7,32,33,34).

Al examinar las curvas de coloración $\alpha(\text{cm}^{-1})$ vs. composición de los cristales de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$, véase las figs. 27a), b) y c), se nota una tendencia clara a la disminución del número de centros F, en las proporciones molares intermedias, desde $\text{KCl} = 75\%$ $\text{KBr} = 25\%$ hasta $\text{KCl} = 20\%$ $\text{KBr} = 80\%$, de los cristales mixtos.

El fenómeno observado indica que el mecanismo primario de generación de centros F se inhibe fuertemente en la región de las proporciones intermedias, es decir, la participación de la red, en este mecanismo se altera notablemente.

Una explicación tentativa de este fenómeno es la siguiente: Al aumentar la proporción de KBr en los cristales mixtos, los iones de bromo entorpecen la cadena de colisiones, ver la sección I.6.3, debido a que entran en competencia con los iones de cloro en la ocupación de sitios aniónicos en la red cristalina. Los iones de bromo poseen mayor tamaño y peso (radio $\text{Br}^- = 1.96 \text{ \AA}$, radio $\text{Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$), por lo que casi no son desplazados al chocar con los iones de cloro, y en consecuencia obstruyen en forma significativa la llamada cadena de colisiones de éstos últimos, disminuyendo la

formación de centros F, y por lo tanto, el nivel de coloración de las curvas $\alpha(\text{cm}^{-1})$ vs composición de los cristales.

Lo mismo sucede, en el otro sentido, al aumentar la proporción de KCl, donde ahora son los iones de cloro los que perturban la cadena de colisiones.

O expresado de otra manera, en el otro extremo, en el que los cristales tienen una proporción casi nula de KCl, los iones de bromo son los que forman ahora la cadena de colisiones y aumentan la creación de centros F y por lo tanto, se incrementa el nivel de coloración de las curvas hasta el valor respectivo del KBr no mixto.

Examinando las curvas de coloración $\alpha(\text{cm}^{-1})$ vs t, el tiempo de irradiación con rayos X, de todas las muestras, véase las figs. 30, 31 y 32 con sus respectivos incisos, y las figs. 27a) b) y c); se observó lo siguiente:

- 1) El nivel de coloración de los cristales mixtos del grupo II disminuye en comparación con el de los cristales del grupo I.
- 2) El nivel de coloración de los cristales del grupo III disminuye, también, en comparación con el de los cristales del grupo I.
- 3) El nivel de coloración de los cristales del grupo III disminuye en comparación con el de los cristales del grupo II.

Estos resultados muestran que los precipitados que forman la fase Suzuki en los cristales tratados térmicamente a 80°C son

trampas más eficientes para los defectos intersticiales, en comparación con las del grupo III.

En tanto que los precipitados estables y metaestables del tipo EuCl_2 y EuBr_2 , que se forman en los cristales envejecidos a 200°C son trampas ineficaces para los defectos intersticiales.

Mientras que en el interior de los cristales templados existen dipolos impureza divalente-vacancia catiónica y primeros productos de agregación tales como dímeros, trímeros etc. Todos estos complejos son trampas muy efectivas de los intersticiales^[7,32,33,34], por lo que originan una mayor formación de centros F al ser irradiados los cristales con rayos X; y por tanto, sus curvas poseen un nivel de coloración mayor.

Al fallar las trampas características de cada grupo, en atrapar a los intersticiales, se favorece la recombinación de éstos con los centros F y ocurre entonces su destrucción mutua.

Esto significa que el tratamiento térmico aplicado a los cristales mixtos tiene una gran importancia e influencia, pues bloquea el mecanismo secundario de formación de centros F, disminuyendo el número de centros de color de los cristales irradiados con rayos X, y por consiguiente, disminuyendo su nivel de coloración, resultados que concuerdan con los observados en cristales no mixtos^[7,32,33,34], véase la sección I.9.4.

Adicionalmente, es importante recalcar que la proporción molar

de los halogenuros alcalinos, por supuesto, influye de la misma manera en cada caso, como se aprecia en las figs. 27a), b) y c).

Por otra parte, es posible notar de las gráficas de la energía E de las bandas de absorción F vs. composición $KCl_{1-x}Br_x$, ver figs. 28a), b) y c), que decrece monótonamente la energía de las mencionadas bandas a medida que decrece la proporción de KCl en los cristales mixtos.

Esto significa que el parámetro de red aumenta conforme se incrementa la proporción de bromo en los cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$.

Este fenómeno está de acuerdo con el modelo de caja de potencial que predice que la energía E_r que debe tener el electrón para realizar una transición a niveles excitados de la caja, varía de modo inversamente proporcional al cuadrado del ancho de la citada caja "a", es decir, véase la ec. (1.15), sección I.8:

$$E_r = \frac{1}{a^2}$$

También concuerda con la regla de Vegard^[37], ver la ec. (1.19), sección I.9.5:

$$a_m = a_1(1-x) + a_2x$$

donde $x \in [0,1]$ es la proporción molar del cristal; a_m , a_1 y a_2 son los parámetros de red del cristal mixto, del cloruro de potasio y del bromuro de potasio, respectivamente. Esta regla establece que el

parámetro de red de un cristal mixto varía desde el valor de KCl no mixto para altas proporciones molares de KCl hasta el valor de KBr no mixto para altas proporciones de KBr. Y en la región intermedia dicho parámetro de red es una combinación de los parámetros de red del KCl y del KBr no mixtos.

Este resultado concuerda bien con lo reportado previamente por Smakula^[36] y Asami e Ishiguro^[35], ver la fig. 22, sección I.9.5.

CAPITULO IV.

CONCLUSIONES.

En este trabajo se estudiaron los procesos de coloración mediante irradiación con rayos X de los cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$ con distintas proporciones molares de sus compuestos e impurificados con Eu^{2+} .

Los resultados obtenidos en el sistema $KCl_{1-x}Br_x$ se pueden resumir de la siguiente manera:

- 1) El mecanismo primario de generación de centros F, se inhibe en la región de las proporciones molares intermedias, es decir, la participación de la red se ve alterada, debido a que los iones de bromo obstruyen de manera significativa la cadena de colisiones de los iones de cloro, disminuyendo, en consecuencia el número de los citados centros, y también el nivel de coloración.
- 2) El mecanismo secundario de formación de centros F, se ve influenciado en gran medida por el tratamiento térmico aplicado a los cristales mixtos.

Este mecanismo es bloqueado en forma diferente dependiendo del tipo de trampas que estén presentes en los cristales mixtos. Esto se debe a que los precipitados que forman la fase Suzuki en los cristales tratados térmicamente a $80^{\circ}C$ y los precipitados estables y metaestables tipo $EuCl_2$ y $EuBr_2$ formados en los sólidos sometidos a

un tratamiento térmico a 200°C, son trampas ineficientes de los defectos intersticiales, y en consecuencia, ocurre una recombinación de éstos con los centros F, originando una disminución en el número de los mencionados centros de color cuando son irradiados con rayos X, y por consiguiente, del nivel de coloración.

En tanto que los dipolos y los primeros productos de agregación como son los dímeros, trímeros, etc. que se hallan en forma predominante en los cristales templados son trampas muy eficaces de los intersticiales y ocasionan un aumento en el número de centros F, y por lo tanto el nivel de coloración es mayor.

3) La variación de la energía de la banda de absorción F con la composición de los cristales mixtos, que muestra un comportamiento decreciente a medida que aumenta la proporción de bromo, y que indica un aumento del parámetro de red en estos cristales, concuerda con el modelo de la caja de potencial que predice que la energía E_f asociada a los centros F varía de manera inversamente proporcional al cuadrado del ancho de la caja (parámetro de red) "a", es decir:

$$E_f \sim \frac{1}{a^2}$$

Y concuerda, además con la regla de Vegard que expresa que el parámetro de red de un cristal mixto varía desde el valor del KCl no mixto hasta el del KBr no mixto. Y en la región de las proporciones

molares intermedias, el citado parámetro de red es una combinación de los parámetros de red del KCl y KBr no mixtos, es decir:

$$a_n = a_1(1-x) + a_2x$$

donde $x \in [0,1]$ es la proporción molar del cristal; a_n , a_1 y a_2 son los parámetros de red del cristal mixto, del KCl y del KBr respectivamente.

Es importante, hacer énfasis, por último, en que, el modelo de la caja de potencial, aún cuando es sencillo y fué utilizado para explicar las características de los centros F en los cristales de halogenuros alcalinos puros, explica también, en forma aproximada y adecuada el comportamiento - respecto de la energía y del parámetro de red- de los citados centros en los cristales mixtos de $KCl_{1-x}Br_x$.

El experimento realizado concuerda, de manera general y cualitativa, satisfactoriamente con el citado modelo de la caja de potencial y con la regla de Vegard.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Henderson B.- Defects in Crystalline Solids; Edward Arnold Publ. Ltd., 1972.
- 2.- Kittel Charles.- Introduction to Solid State Physics; John Wiley & Sons Inc., 1971.
- 3.- Pollock, Clifford R.- Optical Properties of Laser Active Color Centers; Journal of Luminescence 35, 65, 1986.
- 4.- Agulló-López F., Catlow C. R. A., Townsend P. D.- Point Defects in Materials, Academic Press, 1988.
- 5.- Suzuki K.- J. Phys. Soc. Japan 16, 67, 1961.
- 6.- Rubio O. J., Flores M. C., Murrieta S. H., Hernández A. J.- Jaque F., López F. J.- Physical Review B, Vol. 26, No. 4, p. 2199, 1982.
- 7.- Rubio O. J., López F. J., García M. J., Murrieta S. H.- Solid State Communications, Vol. 49, No. 2, p. 127, 1984.
- 8.- Flores J., Ma. Cristina.- Influencia de la Concentración y del Estado de Agregación y Precipitación de Europio Divalente en la Coloración de KCl a Temperatura Ambiente, Tesis de Maestría, U.N.A.M., 1982.
- 9.- Comins J. D., Carragher B. O.- Physical Review B, Vol. 24, 283, 1981.
- 10.- Aguilar M., Jaque F., Agulló-López F.- J. Phys. 41, C6-341, 1980.

- 11.- Eisberg Robert M.- Fundamentos de Física Moderna; Ed. Limusa,
1983.
- 12.- Ivey H. F.- Phys. Rev. 72, 341, 1947.
- 13.- Murrieta S. H., Hernández A. J., Rubio O. J.- Kinam, Vol. 5,
p. 75, 1983.
- 14.- Sugar J., Spector N. J.- Opt. Soc. Am. 64, 1484, 1974.
- 15.- Mc Clure D. S., Kiss Z.- J. Chem. Phys. 39, 3251, 1963.
- 16.- Hernández A. J., Cory K. W., Rubio O. J.- Japanese J. Appl.
Phys. 18, 533, 1979.
- 17.- Hernández A. J., Cory K. W., Rubio O. J.- J. Chem. Phys.
72(1), 198, 1980.
- 18.- Aguilar S. G., Muñoz P. E., Murrieta S. H., Boatner A. L.,
Reynolds W. R.- J. Chem. Phys. 60, 4665, 1974.
- 19.- Aguilar S. G., Murrieta S. H., Rubio O. J., Muñoz P. E.- J.
Chem. Phys. 62, 1197, 1975.
- 20.- Muñoz P. E., Rubio O. J., Murrieta S. H., Aguilar S. G., Boldú
O. J. L.- J. Chem. Phys. 62, 3416, 1975.
- 21.- Rubio O. J., Muñoz P. E., Aguilar S. G.- J. Chem. Phys. 61,
5273, 1974.
- 22.- Rubio O. J., Murrieta S. H., Muñoz P. E., Boldú O. J. L.,
Aguilar S. G.- J. Chem. Phys. 63, 4222, 1975.
- 23.- Hernández A. J., Murrieta S. H., Jaque F., Rubio O. J.- Sol.
State Comm. 39, 1061, 1981.

- 24.- Ruiz Mejía C., Oseguera V. U., Murrieta S. H., Rubio O. J.-
J. Chem. Phys. 73, 60, 1980.
- 25.- Hernández A. J., López F. J., Murrieta S. H., Rubio O. J.- J.
Phys. Soc. Japan 50, 225, 1981.
- 26.- López F. J., Murrieta S. H., Hernández A. J., Rubio O. J.-
Phys. Rev. B22, 6428, 1980.
- 27.- Rubio O. J., Murrieta S. H., Hernández A. J., López F. J.-
Phys. Rev. B24, 4847, 1981.
- 28.- Aguilar G. M., Rubio O. J., López F. J., García Solé J.,
Murrieta S. H.- Sol. State Comm. 44, 141, 1982.
- 29.- López F. J., Cabrera J. M., Agulló-López F.- J. Phys. C 12,
1221, 1979.
- 30.- Sánchez C., Lerma I. S., Jaque F., Agulló-López F.- Cryst.
Lattice Defects 6, 227, 1976.
- 31.- Pascual L., Agulló-López F.- Cryst. Lattice Defects 7, 161,
1977.
- 32.- Rubio O. J., López F. J., García M. J., Murrieta S. H.- Sol.
State Comm. 49, 127, 1984.
- 33.- Muñoz G. H., Rubio O. J.- J. Phys. C 21, 847, 1988.
- 34.- Rubio O. J., Murrieta S. H.- Rev. Mex. Fis. 30, 1, 1983.
- 35.- Asami K., Ishiguro M., Phys. Rev. B34, 4199, 1986.
- 36.- Smakula A., Maynard N. C., Repucci A.- Phys. Rev. 130, 113,
1963.

- 37.- Vegard L. y Schjelderup M.- Z. Phys. 18, 93, 1917.
- 38.- Clark A., Pérez R., Aceves R., Hernández A. J., Rubio O. J.-
Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 14, 91, 1987.
- 39.- Hernández A. J.- Comunicación Personal.