

38  
2EJ



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"YTERBIO DIVALENTE INCORPORADO POR DIFUSION  
EN MONOCRISTALES DE NaCl, KCl Y KBr"

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

JAVIER RODRIGUEZ HERNANDEZ



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

MEXICO, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

realizado por JAVIER RODRIGUEZ HERNANDEZ

con número de cuenta 7826388-6 , pasante de la carrera de FISICO

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. JOSE MANUEL HERNANDEZ ALCANTARA

Propietario DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Propietario DR. EDUARDO MUÑOZ PICONE

Suplente M. EN C. AUGUSTO CABREERA MANUEL

Suplente DR. ENRIQUE CABREERA BRAVO

Consejo Departamental de Física

**A MIS PADRES FRANCISCO Y ALBA:**

Por su gran apoyo, sacrificio y paciencia  
en inculcarme el amor al trabajo, la honestidad  
el ayudar a los demas y el ser alguien en la vida.

**A MIS HERMANOS GEORGINA, FRANCISCO, RAUL,  
RAYMUNDO Y ROBERTO:**

Por su enorme apoyo y aliento, por su comprensión  
para lograr la meta deseada.

**A TODOS MIS SOBRINOS.**

**A TODOS MIS FAMILIARES.**

**A TODOS MIS AMIGOS.**

## **AGRADECIMIENTOS.**

**Mi más sincero agradecimiento al Dr. Alejandro Ruelas Mayorga por su apoyo, comprensión, observaciones y corrección de este trabajo.**

**Un agradecimiento especial al DR. Victor Castaño M. por su sincero apoyo.**

**A los Drs. José Manuel Hernandez Alcantara, Alipio Gustavo Calles Martínez, Eduardo Muñoz Picone, Enrique Cabrera Bravo y al M. EN C. Augusto Cabrera Manuel por la revisión de la tesis.**

**Agradezco infinitamente a los Físicos Antonino Jacobo Gomez Garcia y Armando Fuentes Salas su amistad, apoyo, asesoría y consejo invaluable.**

**Agradezco la amistad, apoyo, sugerencias y comentarios de los Físicos: Victor Hugo Espindola, Javier Padilla, Eduardo Eliosa, Carlos I. Mendoza, Bentura Rodríguez L. y Eric Vera.**

**Al Sr. Ricardo Guerrero y al Fís. J. Barreto por el crecimiento y encapsulado de los cristales utilizados.**

**Al Instituto de Física de la U.N.A.M. por el apoyo y las facilidades brindadas.**

## INDICE

Introducción.....	1
<b>CAPITULO I.- Imperfecciones en cristales .....</b>	<b>4</b>
I.1.- Clasificación de los defectos .....	4
I.2.- Defectos puntuales en cristales .....	6
I.3.- Defectos puntuales en cristales iónicos .....	9
<b>CAPITULO II.- Difusión .....</b>	<b>16</b>
II.1.- Impurezas positivas divalentes en la estructura de monocristales .....	26
II.2.- Modelo de campo cristalino .....	31
II.3.- Consideraciones generales del ion Yterbio .....	35
II.4.- Espectro óptico de absorción de los iones $\text{Yb}^{2+}$ .....	36
II.5.- Espectro óptico de emisión de iones de $\text{Yb}^{2+}$ .....	45
II.6.- Experimentación .....	54
II.6.1.-Preparación y contaminación de las muestras .....	54
II.6.2.-Espectrofotometría de absorción .....	56
II.7.- Equipo de absorción: Espectrofotómetro .....	59
II.8.- Toma de espectros de emisión .....	62
II.9.- Equipo de emisión: Espectrofluorómetro .....	64
<b>CAPITULO III.- Resultados y discusión .....</b>	<b>67</b>
III.1.- Absorción .....	67
III.2.- Emisión .....	74
III.3.- Excitación .....	92
III.4.- Discusión .....	97
<b>CAPITULO IV.- Conclusiones .....</b>	<b>101</b>
Referencias .....	102

## **Introducción**

Los amplios estudios realizados sobre las propiedades ópticas en materiales de los halogenuros alcalinos se debe principalmente a la relativa simplicidad de su estructura cristalográfica, y la facilidad que presenta su crecimiento en forma de monocristales.

Cuando se contaminan estos materiales con elementos ópticamente activos en forma de impurezas (como es el caso del yterbio divalente), constituyen sólidos cristalinos con posibilidades de aplicaciones tecnológicas por lo que se llevan a cabo investigaciones de sus propiedades ópticas en el Departamento de Estado Sólido del IFUNAM.

Pocos iones de tierras-raras, especialmente el Sm, Eu e Yb pueden encontrarse como iones divalentes en los cristales de halogenuros alcalinos. Los espectros de absorción y emisión de estos materiales difieren notablemente de los iones trivalentes y están formados principalmente por dos tipos de transiciones electrónicas: débiles  $4f \rightarrow 4f$  (intraconfiguracionales) en

bajas energías e intensas  $4f \rightarrow 5d$  (interconfiguracionales) en altas energías. De los tres iones mencionados el más estudiado es el Europio divalente debido a que puede incorporarse fácilmente en un gran número de matrices. Los iones de Yb y Sm han sido poco estudiados pero se encuentran posibilidades de incorporarlos y encontrarles utilidad.

Entre las propiedades ópticas de los sólidos cristalinos se encuentran la absorción y la luminiscencia. La importancia del estudio de tales propiedades se debe a su enorme aplicación en los cristales de halogenuros alcalinos.

Los materiales de halogenuros alcalinos son ampliamente utilizados en los tubos de rayos catódicos, en radar y televisión, en la fabricación de ventanas ópticas, en el desarrollo de láseres entonables de estado sólido y en una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos de longitudes de onda corta cercana al visible. Ello ha motivado el estudio de las propiedades ópticas en iones divalentes de tierras- raras presentes en diferentes compuestos, ya que sus anchos de banda de absorción y emisión hacen a estos

iones, buenos candidatos para un medio activo en la construcción de láseres entonables de estado-sólido.

El objetivo principal del presente trabajo, consiste en analizar los resultados experimentales de luminiscencia y absorción óptica en cristales de NaCl, KCl y KBr, dopados con iones de yterbio divalente incorporados por difusión.

El trabajo esta dividido en cuatro capítulos; en el primer capítulo se presentan algunas consideraciones teóricas sobre imperfecciones en cristales, difusión de impurezas divalentes, campo cristalino, propiedades ópticas del yterbio y utilización en los halogenuros alcalinos; en el capítulo II se presentan las técnicas experimentales y una descripción del equipo empleado, en el capítulo III se presentan y discuten los resultados obtenidos y en el último capítulo se presentan las conclusiones.

## **CAPITULO I.- Imperfecciones en cristales.**

### **I.1.- Clasificación de los defectos**

En una conferencia sobre defectos en sólidos, F. Seitz<sup>(1)</sup> dio una síntesis sobre "Imperfecciones en Cristales casi perfectos". En la publicación de los trabajos de esta conferencia, los defectos se clasifican como sigue:

1. Electrones y agujeros
2. Vacancias y átomos intersticiales
3. Átomos extraños en posiciones intersticiales y sustitucionales
4. Dislocaciones

Aunque todos estos defectos pueden interaccionar con la superficie, de ordinario se encuentran en el interior del cristal e influyen en las propiedades macroscópicas de los sólidos; Seitz reconoció que la radiación en general y la luz en particular pueden generar importantes defectos transitorios cuando pasan a través del cristal. También señaló la importancia de la combinación de defectos y la existencia de ciertos defectos especiales tales como las ondas de espín.

El estudio de la combinación de varios tipos de defectos ha progresado hasta tal punto que deben añadirse nuevas imperfecciones a la lista.

Evidentemente el estudio de las imperfecciones de los sólidos es un tema muy extenso y variado, la importancia y variedad del tema pueden apreciarse en cualquiera de los diversos volúmenes que han aparecido durante los últimos años<sup>(2-5)</sup>. Aunque en el presente trabajo no haremos un estudio completo de todos los tipos de imperfecciones importantes, complementaremos sin embargo el estudio de los defectos primarios, y en particular nos ocuparemos de los defectos puntuales<sup>(2-3)</sup>, enfocándonos especialmente a cristales iónicos, ya que algunos de los fenómenos que consideraremos se estudian más fácilmente en función de las propiedades ópticas de estos sólidos.

## **I.2.- Defectos puntuales en cristales.**

El primero y quizá el más importante de los defectos puntuales a considerar es el de la ausencia de un átomo<sup>(5)</sup> o vacancia, tales defectos aparecen con mayor o menor extensión en todos los cristales.

En principio puede calcularse la energía necesaria para crear una vacancia como un proceso físico equivalente a llevar un ion a la superficie (venciendo la energía de enlace) colocándola sobre la superficie (restableciendo un número menor de enlaces). En la figura (1) se muestran tres casos posibles de defectos puntuales<sup>(6)</sup>.

Debido a la relajación de la red alrededor de la vacancia, es muy difícil calcular la energía de formación del defecto puntual directamente de la teoría, sin embargo se obtienen experimentalmente valores del orden de 1 eV por vacancia<sup>(11)</sup>.

El segundo tipo de defectos puntuales<sup>(7)</sup>, aparecen cuando se quitan átomos de la superficie y se colocan en posiciones intersticiales de la red

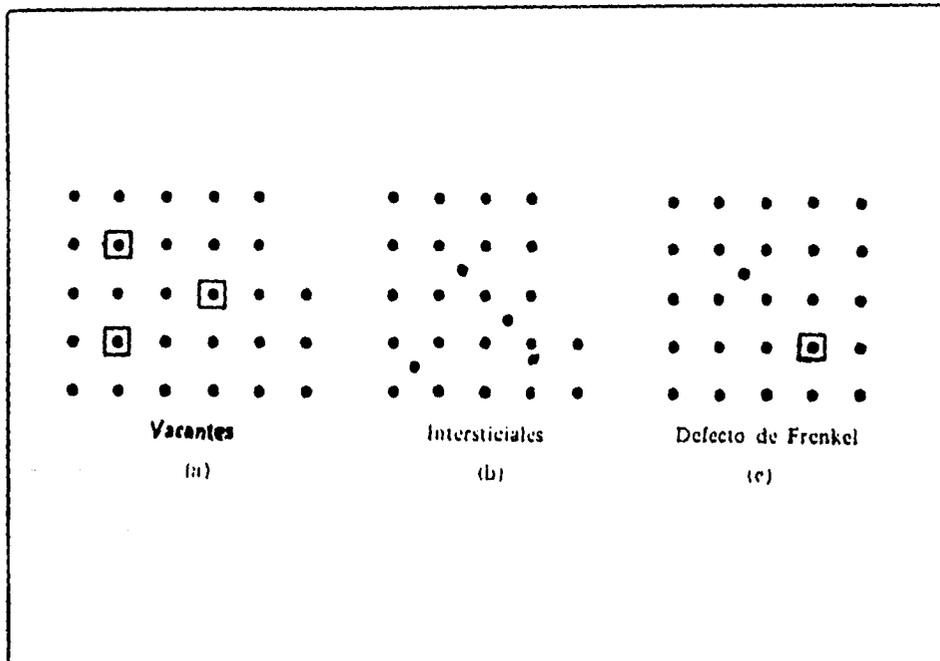


FIG.1. Las vacancias se producen cuando los átomos se separan de la red, en el interior del cristal, y se colocan sobre la superficie, como sucede en (a). Los intersticiales aparecen en el caso (b), y los defectos de Frenkel, en el (c).

como se muestra en la figura (1.b). En este caso la red mostrará cierta distorsión alrededor del átomo intersticial cuya magnitud dependerá principalmente de la energía de repulsión y del espacio existente en los intersticios de la estructura.

Cuando aparece un átomo intersticial asociado con una vacancia de la red como se muestra en la figura (1c), tenemos lo que se llama un defecto de Frenkel. Naturalmente la energía de formación de un defecto de Frenkel es la suma de energías de formación de un intersticio y una vacancia. Ambos defectos pueden crearse en el interior del cristal a causa de las vibraciones térmicas, por lo que debe esperarse que al menos un pequeño número de defectos puntuales exista en equilibrio térmico y que ese número aumente al incrementarse la temperatura. Que predomine uno u otro tipo de defecto dependerá de las energías relativas de formación.

Es posible aumentar el número de vacancias empleando ciertos métodos. El primero es el "templado" por alta temperatura, el segundo consiste en la irradiación (con partículas nucleares tales como protones o

neutrones, también con rayos X y electrones). En este caso las partículas energéticas pueden desplazar los átomos por colisión directa si la energía es suficientemente elevada y su resultado se vería de la forma que se muestra en la figura (1c), también se puede lograr lo mismo mediante calentamiento local.

Existe otra forma de producir excesos de defectos, produciéndolos con deformaciones producto de esfuerzos mecánicos. Debe añadirse también, que en ocasiones es posible introducir átomos intersticiales extraños por difusión desde la superficie, como se verá más adelante.

La cantidad de impurezas que un material puede admitir por este método depende de la temperatura a la que se efectuó el proceso, así como de la compatibilidad en el tamaño de los iones.

### **I.3.- Defectos puntuales en cristales iónicos.**

Las vacancias y los intersticiales juegan un papel importante en las sustancias compuestas, especialmente en los cristales iónicos. En el caso de

compuestos binarios como el NaCl los diversos defectos tienden a aparecer por pares a fin de conservar las relaciones estequiométricas<sup>(8-9)</sup>. También ocurre que cierto tipo de defectos dejarían el cristal cargado o crearían campos eléctricos elevados entre el interior y la superficie; y en consecuencia las vacancias de iones positivos y negativos aparecen por pares a fin de garantizar la neutralidad de la carga eléctrica.

El defecto formado por una vacancia positiva y una negativa recibe el nombre de defecto Schottky y se muestra en la figura 2(a). La figura 2(b), por otra parte, muestra un ion positivo intersticial y un ion positivo vacante en una red de NaCl, esto es, un defecto de Frenkel.

Para el ion positivo los defectos de Frenkel pueden aparecer también en la subred de iones negativos. En cualquier caso las vacancias tienen carga de signo opuesto al intersticial respecto a la red; en una red de halogenuros alcalinos el defecto más probable es del tipo Schottky.

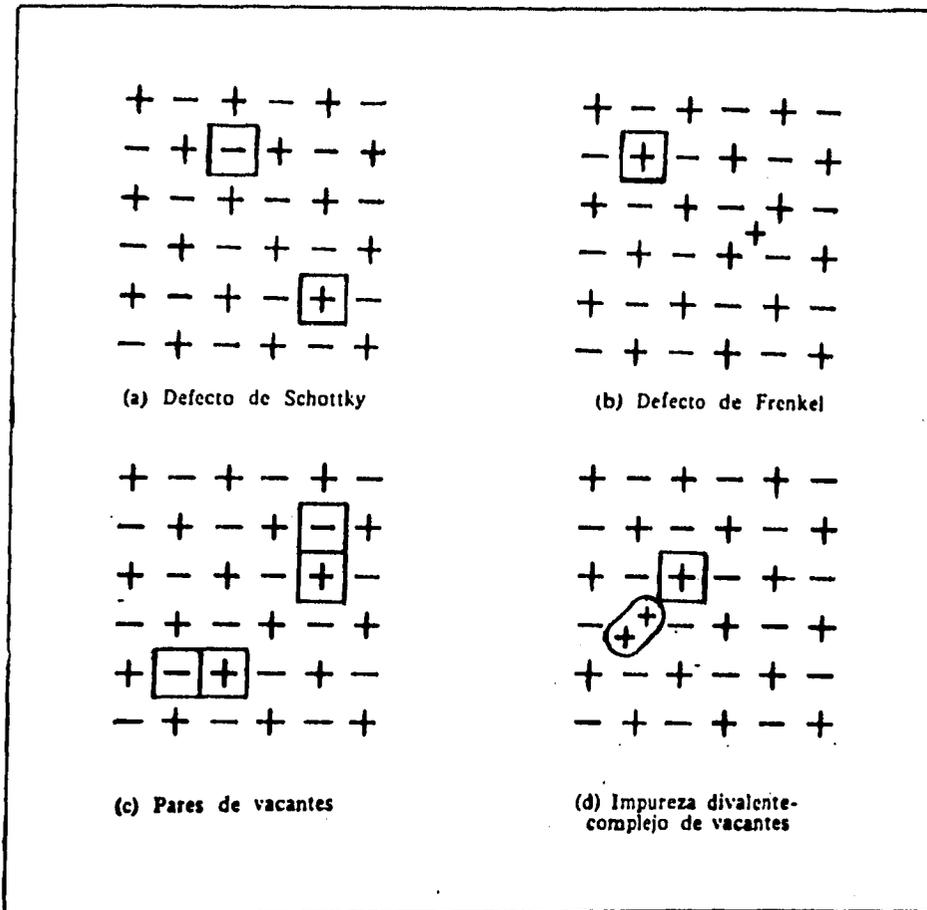


FIG. 2. Defectos importantes en un cristal ionico.

En un cristal iónico la simetría del enlace de la posición de unión intersticial es completamente diferente de la del enlace de unión en posición sustitucional; así en una red de NaCl la posición sustitucional tiene simetría octaédrica mientras que la intersticial tiene simetría tetraédrica, es decir un ion intersticial esta rodeado por cuatro iones cloro (cuatro iones sodio ) situados en los vértices de un tetraédro, como se observa en la figura 3. Por otra parte la unión sustitucional está rodeado por sus vecinos más próximos situados en los vértices de un octaédro.

Debido a la atracción de Coulomb, las vacancias de iones positivos y negativos pueden existir también por pares, como se muestra en la figura (2c), un defecto como este es neutro y no contribuye a la conductividad eléctrica del cristal.

Recientemente se ha demostrado la importancia que tienen los pares de vacancias en los procesos de difusión, entre otros<sup>(1)</sup>. Aunado a los anteriores se puede en contrar otro importante tipo de defectos en los cristales

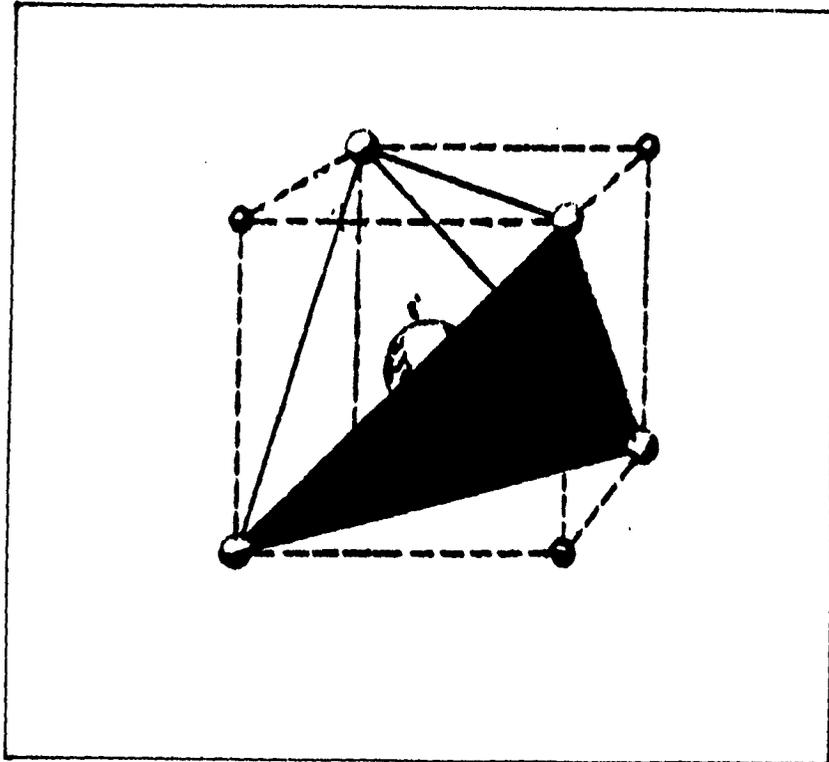


FIG.3. En  $i$  se encuentra un átomo intersticial rodeado de los cuatro iones  $\text{Na}^+$  (o  $\text{Cl}^-$ ) vecinos, situados en los vértices de un tetraedro.

iónicos; cuando un ion extraño multivalente tal como el  $Cd^{++}$  sustituye a un ion de la red.

Se sabe que los cationes divalentes como  $Cd^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ; etc. aparecen en la red junto con vacancias de iones positivos que neutralizan la carga suplementaria de la impureza. Las vacancias pueden encontrarse libres en el cristal o asociadas con el catión para formar un complejo como  $^{(00)}$  el que se muestra en la figura 2d.

Las diversas combinaciones de defectos que pueden aparecer en las redes compuestas han sido estudiadas por Kröger desde un punto de vista general. El intercambio de iones de la red de tipo opuesto es una posibilidad que no hemos considerado; incluyendo esta posibilidad y excluyendo las impurezas hay en total nueve combinaciones de defectos sencillos.

En este trabajo limitaremos nuestro estudio de los procesos de difusión y los relacionaremos a los defectos puntuales como los que se

ilustran en la figura 2, pues son los que juegan el papel más importante en los halogenuros alcalinos.

Las combinaciones de defectos pueden existir en un material generalmente fuera de equilibrio termodinámico de tal modo que los fenómenos térmicamente activados que se producen dan lugar a estructuras más complejas y asociaciones más grandes de tales defectos.

## **CAPITULO II. Difusión.**

Desde un punto de vista muy especial, todo átomo de un cristal tiene asignada una posición particular en la red. Se suponía que los átomos no se movían a excepción de las vibraciones térmicas alrededor de su posición media en la red cristalina. El hecho real es que los átomos tienen una mayor libertad y pasan de unas posiciones reticulares a otras, a este movimiento se le llama difusión.

En principio la difusión se desarrolla casi con toda certeza en pasos elementales<sup>(1)</sup> de un diámetro atómico de longitud aproximadamente; los átomos se mueven mediante saltos discretos, de una posición reticular a otra contigua. Estos saltos elementales cuando se unen, permiten a los átomos recorrer grandes distancias.

El hecho de que exista difusión en los sólidos nos parece a primera vista extraño, ya que no forma parte de nuestra experiencia cotidiana.

Dos ejemplos de lo anterior se observan cuando una capa de átomos de plata, depositadas sobre cuchillos y tenedores de acero permanece estable en apariencia, durante un tiempo indefinido. El cromo depositado sobre los parachoques de los automóviles, se difunde en el acero de la base en un extensión no visible. En ambos casos, la mezcla al azar entre átomos de la superficie y del interior es demasiado pequeña a las temperaturas ordinarias, como para producir efectos fácilmente visibles. Sin embargo a temperaturas elevadas (1000°C), estos recubrimientos son absorbidos por el acero en poco tiempo.

Esta sección tiene el propósito de ilustrar los principios fundamentales del proceso de difusión. Se insiste en particular en el efecto de la temperatura, ya que es la causa más importante en la difusión del Yb en monocristales<sup>[12]</sup>.

El estudio de este proceso conduce al estudio detallado del movimiento atómico que tiene lugar durante la difusión.

La descripción siguiente es cualitativa y al final se muestra un resumen de las leyes de Fick<sup>(13)</sup> que rigen la difusión. La descripción de los movimientos atómicos que pueden ocurrir en la difusión es de suma importancia.

Considérense las etapas sucesivas del intercambio según están esquemizadas en la figura 4. El átomo 1 en la configuración mostrada en (a) puede cambiar su puesto con la vacancia contigua, y dar lugar a la configuración mostrada en (c). Estos dos agrupamientos atómicos son geométrica y energéticamente equivalentes. Para pasar de la disposición de (a) a la (c), el átomo 1 será comprimido por los átomos 2 y 3, en el mismo plano; en la posición intermedia (b), los átomos 2 y 3 estarán desplazados con respecto a su posición normal, adquiriendo la red (localmente) una considerable energía de deformación. Por tanto la posición intermedia (b) es una configuración energética superior a (a) y (c).

Este movimiento planar de intercambio átomo-vacancia, no muestra todo el proceso, ya que por encima y por debajo del plano de átomos considerados de la figura 4 existen otros átomos que también dificultan el intercambio.

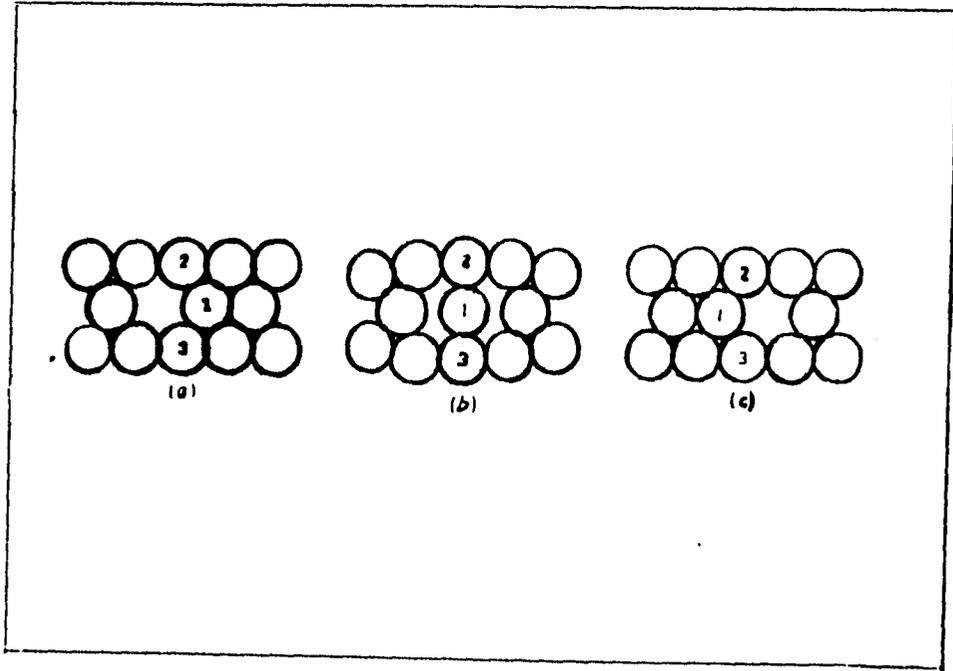


FIG. 4. Movimiento de una vacancia limitada a moverse en un plano denso.

En particular dos átomos uno de ellos en el plano superior y otro en el inferior, comprimen de la misma forma al átomo que realiza el intercambio.

La ordenación atómica alrededor de una vacancia en la red cúbica centrada en las caras (ver figura 5), es tal que, el intercambio de la vacancia, con el átomo 1 requiere que éste pase comprimido por el canal formado entre los átomos 2, 3, 4 y 5, presionando sobre ellos al pasar. En la figura 6, se representa la energía potencial del ion 1 en función de la posición A a la forma B. Aquí se denomina  $E_m$  a la altura de la barrera que representa la energía potencial, por lo que el de un átomo próximo a una vacancia puede entonces considerarse similar al movimiento de un defecto intersticial en difusión.

El átomo intenta atravesar la barrera  $n$  veces por segundo, y tiene energía suficiente para sobrepasarla solamente durante una fracción de tiempo, dada por  $e^{-E_m/kT}$ . Sin embargo, en este cálculo interviene un factor adicional ya que un átomo solamente tiene durante una fracción de tiempo, una vacancia contigua a él en una posición reticular determinada.

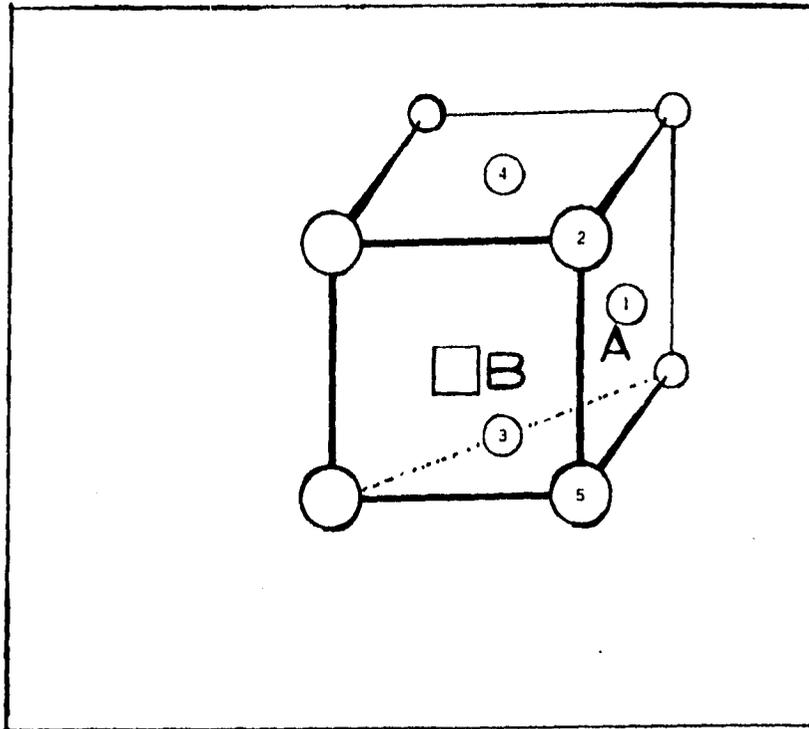


FIG.5. Cambio de vacancia por un átomo (átomo 1) en una estructura cúbica centrada en las caras, cuatro átomos soportan directamente al átomo en difusión en el punto medio.

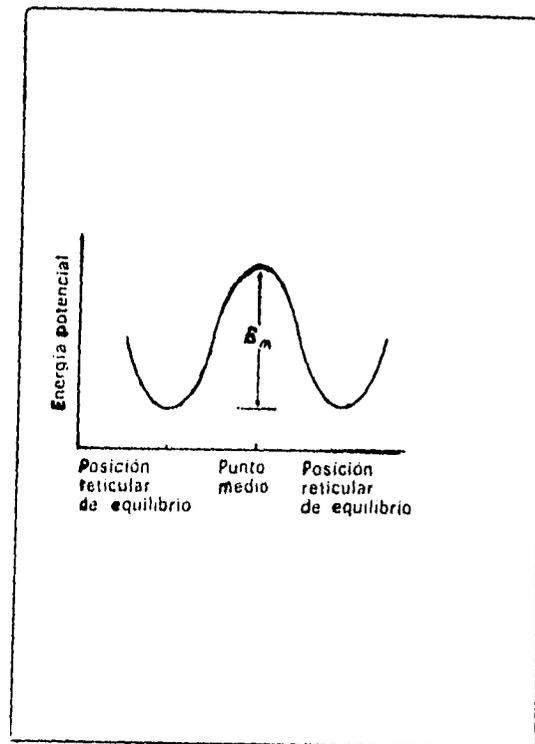


FIG.6. Energía potencial de un átomo en difusión en función de la posición.

Esta fracción de tiempo viene dada por una segunda exponencial  $e^{-E_v/KT}$ , donde  $E_v$  es la energía de formación por vacancia.

La frecuencia de salto,  $f$  es proporcional al producto de estos factores,

$$f = Zue^{-E_v/KT}$$

donde  $Z$  es el número de posiciones equivalentes vecinas.

Como en el caso anterior,  $f$  depende extremadamente de la temperatura.

Cada átomo puede cambiar de posición con cualquiera de sus vecinos próximos (figura 7). Solamente un salto, de entre los seis posibles, lleva un átomo del plano 2 al plano 1. Igualmente, solo uno de los saltos posibles lleva un átomo del plano 1 al plano 2. Entonces el flujo neto de átomos por segundo,  $dN/dt$ , sobre un plano A es por consiguiente:

$$dN/dt = -f(N_2 - N_1)/2 = -fL^2 d(C_2 - C_1)/2$$

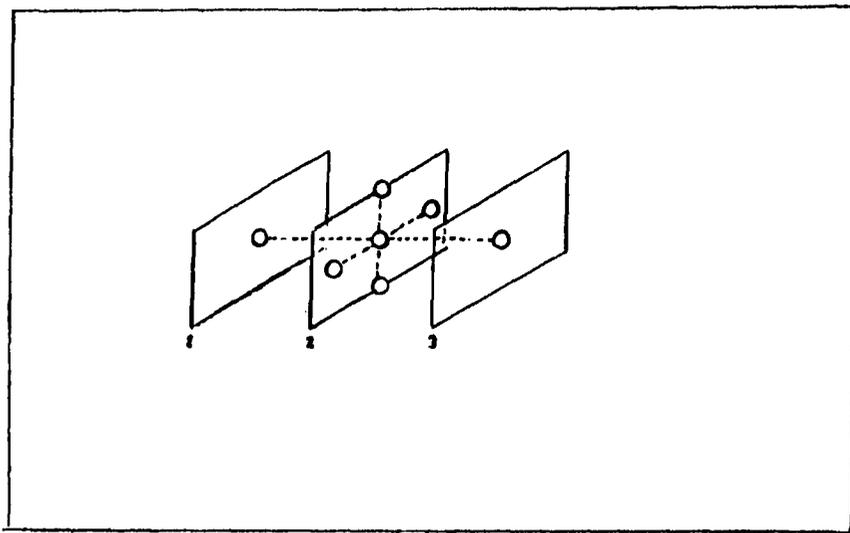


FIG.7. Geometría de los intercambios con los seis vecinos próximos en la estructura cúbica simple.

donde las  $C_i$  son las concentraciones de átomos respectivas,  $L$  (área transversal) la ecuación anterior se convierte en:

$$dN/dt = - (1/6) fL^2 d^2 dc/dx$$

y de:

$$1/L^2 dN/dt = -D dc/dx$$

encontramos que:

$$D = d^2 f/6$$

Los primeros trabajos experimentales sobre la difusión fueron realizados en gases por Adolfo Fick<sup>(13)</sup> (1855). De hecho la primera ley de Fick es la formulación matemática más simple del proceso de difusión. Esta es aplicable también a sólidos y está basada en la consideración de que el flujo de átomos es proporcional al gradiente de la concentración.

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión.

La segunda ley de Fick relaciona el cambio en la concentración de la especie difundida por un estado no estacionario, y está dada por la ecuación.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Donde la última igualdad es correcta solo si el coeficiente de difusión es independiente de las coordenadas, lo que implica en general que D es independiente de la concentración.

### **II.1-Impurezas positivas divalentes en la estructura de monocristales.**

Una impureza es un átomo o una molécula extraña dentro del material base; existe cierta facilidad para introducir e incorporar iones divalentes en una red de halogenuros alcalinos debido a las vacancias de anión y de catión que existe en equilibrio térmico en tales cristales.

Esto se logra a través de un proceso de difusión o bien a través de la mezcla del fundente. La impureza se desplaza (en ambos casos) a través de la red, vía una serie de intercambios con la vacancia, lográndose para determinadas temperaturas una concentración uniforme de iones de impureza<sup>115)</sup>.

Cuando se introduce una impureza positiva divalente sustitucional, en un sitio monovalente, se genera una carga positiva extra en el cristal, provocando un desequilibrio electrostático. Pero dado que los cristales mantienen

un equilibrio eléctrico hay acuerdo en que para mantener la neutralidad en el cristal se crean vacancias de catión adicionales que compensan la carga excedente de la impureza.

Generalmente en los halogenuros alcalinos se da este tipo de compensación de carga, de tal forma que para un ion impureza con diferente carga que el ion que sustituye, la compensación va acompañada por la formación de vacancias.

Si la compensación de carga ocurre por la generación de una vacancia catiónica, (la cual se comporta como una carga negativa respecto a la red), la atracción coulombiana entre tales vacancias provoca la formación del complejo impureza-vacancia (dipolos I-V) que puede rotar y trasladarse dentro de la red.

Se distinguen al menos dos tipos predominantes de simetrías de dipolo, estos tipos de simetrías se pueden comprender analizando en la figura 8, la posición que ocupa la vacancia respecto a la impureza: los dipolos a primer

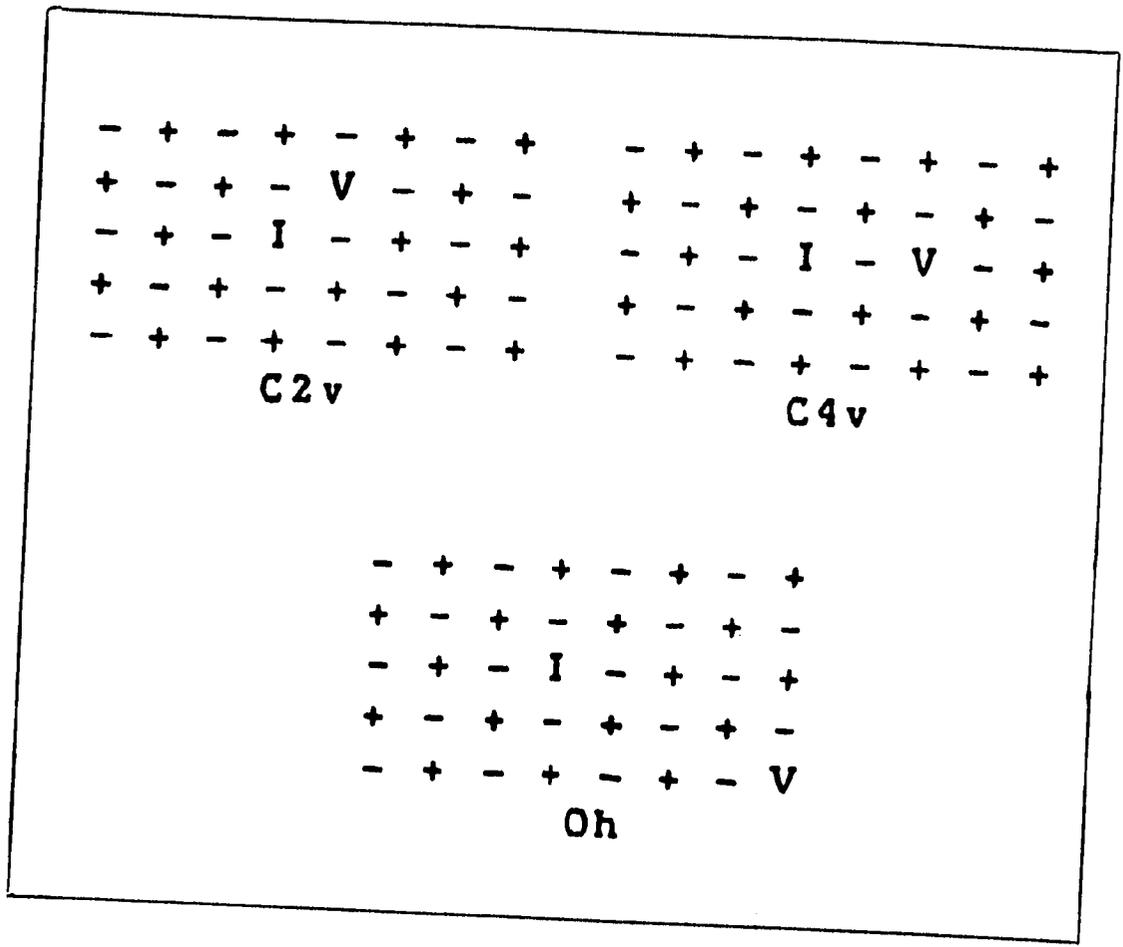


FIG. 8. Algunas simetrias del dipolo I - V  
 I = impureza divalente, V = vacancia de cation.

vecino (simetría  $C_{2v}$ ) en la dirección (110) y la  $C_{4v}$  a segundo vecino en la dirección (100).

Las energías encontradas para la rotación de gran parte de las impurezas es un poco menor a las energías de traslación y son aproximadamente igual que las de difusión dentro de la red.

Un ion impureza se asocia a una vacancia de catión por medio de una fuerza atractiva coulombiana. (Por su naturaleza la vacancia tiene la facilidad de moverse dentro de la red en una serie de intercambios con los cationes o con la impureza misma). Entonces mientras más cerca están, habrá más atracción entre ellos y por ser la fuerza de largo alcance, existe una distribución de sitios permitidos para la vacancia alrededor de la impureza.

En los cristales alcalino-térreos tipo fluorita ( $CaF_2$ ), se sabe que la impureza conserva la simetría<sup>(4)</sup> del ion sustituido (cúbica, con número de coordinación 6), sin embargo para los halogenuros alcalinos, la vecindad de la vacancia modifica la simetría local, reduciéndolo en algunos casos a  $C_{2v}$ . La movilidad de la vacancia se restringe a la vecindad de la impureza debido a la

atracción electrostática entre ambos, pero depende fuertemente de la temperatura. El modelo de simetría  $C_{2v}$  se utiliza en los trabajos de Bron y Wagner para explicar las frecuencias del espectro vibrónico<sup>(15)</sup> de halogenuros alcalinos, que contienen impurezas de iones divalentes de tierras-raras, en especial  $Sm^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ .

## **II.2.- Modelo de campo cristalino.**

Los espectros de absorción de los iones de Tierras Raras en un cristal, se pueden describir mediante la aproximación de campo cristalino.

En un cristal iónico, los electrones de la impureza se mueven dentro del campo eléctrico originado por las cargas positivas y negativas de los iones de la red. Más sin embargo, el efecto que causan las cargas distantes es mucho menor que el producido por los iones inmediatos. Particularmente la teoría de campo cristalino (CC) considera que el efecto más notorio se debe a los iones más próximos tomados como cargas puntuales, las cuales ocupan posiciones fijas.

En esta aproximación no se toman en cuenta los efectos de traslape entre las funciones de onda de los electrones del ion central y las de los vecinos más próximos.

Cuando los iones vecinos no son alcanzados por las funciones de onda de tal manera que aún durante las transiciones, estas permanecen sin mezclarse con los ligandos, a este modelo se le denomina teoría de campo cristalino (TCC), estableciéndose en forma aproximada el Hamiltoniano para el ion central como:

$$H = H_0 + H_{cc}$$

en donde  $H_0$  es el Hamiltoniano del ion libre y  $H_{cc}$  es la interacción con el campo cristalino. La forma de  $H_0$  está dada por:

$$H_0 = H_{ne} + H_{ee} + H_{so}$$

en donde  $H_{ne}$  es el operador de interacción electrostática entre el núcleo y los electrones,  $H_{ee}$  el de interacción electrostática entre los electrones mismos y  $H_{so}$  el de acoplamiento espín-órbita.

La ecuación de Schrödinger se resuelve por el método de Hartree-Fock, en la aproximación de campo central, usando solo los dos primeros términos de  $H_0$  da como resultado funciones de onda hidrogenoide para cada electrón, y el producto de ellas también es una solución.

Al compararse el campo cristalino  $H_{cc}$  con la interacción electrostática y la interacción espín-órbita, se pueden hacer tres aproximaciones; con un campo débil, uno medio y uno fuerte; establecidos de la siguiente forma:

$$\text{Débil : } H_c < H_{so} < H_{ee}$$

$$\text{Medio: } H_{so} < H_c < H_{ee}$$

$$\text{Fuerte: } H_{so} < H_{ee} < H_c.$$

Para los iones de Tierras Raras trivalentes se considera que el campo cristalino es de tipo débil debido a que sus capas 4f son comprimidas y apantalladas por las capas externas 5s y las transiciones son intraconfiguracionales (4f), es decir, entre términos correspondientes a estas configuraciones.

Mientras que para iones divalentes se realizan transiciones interconfiguracionales del tipo  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ , donde el campo es de tipo medio (del mismo orden que Hee y Hso).

Para el acoplamiento normal de electrones, la interacción electrostática entre los mismo crea términos ( $^{2S+1}L$ ) de cierto momento orbital L y espín S, mientras que la interacción espín-órbita reduce parcialmente la degeneración del multiplete de orden  $(2L+1)(2S+1)$  y forma una estructura de multipletes para el ion libre.

En el esquema de campo cristalino débil, el Hamiltoniano del ion se puede escribir como:

$$H=H_0 + H_{so} + H_{cr}$$

donde  $H_0$  incluye la interacción electrón-electrón. Los estados propios de  $H_0$  se caracterizan por los números cuánticos  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  y  $M_S$  en la aproximación Russell-Saunders, y los debidos a la interacción espín-órbita están representados por los números cuánticos  $L$ ,  $S$ ,  $J$ , y  $M_J$ , calculándose con ellos la perturbación del campo cristalino a primer orden. La perturbación se expresa como

$$H_{cr} = \sum eV(r_{ij})$$

para un cierto número de ligandos.

Para el caso de Tierras Raras divalentes por ser el campo cristalino sobre el electrón  $d$ , del mismo orden que la interacción espín-órbita y en algunos casos que la interacción electrostática, el esquema R-S ya no es apropiado, y por ello varios autores están de acuerdo en que es conveniente usar un esquema de tipo  $jj$  para los estados excitados  $f^{(n-1)} l$  ( $l = s, p, d$ ).

### II.3.- Consideraciones Generales del ion $Yb^{2+}$

Cuando el Yterbio es introducido en una matriz cristalina, como activador en forma de impureza, entra en forma sustitucional en los sitios de iones catiónicos.

Las propiedades ópticas observadas de estos iones en los cristales tipo halogenuros alcalino térreos, son consideradas<sup>(15)</sup> como resultado de transiciones interconfiguracionales  $4f^{14} \rightarrow 4f^{13} 5d$  que es el primer estado excitado más cercano. La configuración que da lugar al estado de  $Yb^{2+}$  es la  $4f^{14}$  es decir:

$$|Xe|6s^2 = |\dots 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6|6s$$

Que de acuerdo a Hund<sup>(16)</sup> es un término de tipo  $^1S_0$ . Entonces no puede haber transiciones entre términos de la  $4f^{14}$  por que es una capa llena y entrega un solo término el  $^1S_0$ ; por lo tanto solo hay transiciones interconfiguracionales.

Las posibilidades de los términos resultantes de la configuración  $4f^{13} 5d$ , son 20 términos H, G, F, D, P en forma de singuletes y tripletes con una degeneración de 140.

Los mismos niveles de energía se obtienen para  $J=0,1,\dots,6$ , y se ajustan bastante bien a los niveles de absorción observados experimentalmente para iones en un gas, los cuales se sitúan en la región ultravioleta de 180 a 400 nm (Bryant).

#### **II.4.- Espectro óptico de absorción de los iones $Yb^{2+}$**

Los espectros de absorción y emisión del yterbio divalente en los cristales de halogenuros alcalino-térreos, han sido analizados por Kaplianskii<sup>(17)</sup>, Feofilov<sup>(18)</sup> y colaboradores.

Warner y Bron reportaron en 1965 estudios de la estructura vibrónica en halogenuros alcalinos, observando y analizando las bandas de absorción óptica de  $Yb^{2+}$  en NaCl, KCl, RCl, KBr y KI, a bajas temperaturas. Sootha et al

(1971), describieron también la presencia de algunas bandas principales de absorción simples en NaCl y KCl situadas en el ultravioleta.

Simultáneamente se realizaron observaciones con la técnica Resonancia Paramagnética Electrónica (R.P.E.), que condujeron al estudio de bandas de espectros atribuidos al ion de  $\text{Yb}^{3+}$ .

Otro de los trabajos en el que se realizaron estudios ópticos en cristales de NaCl con  $\text{Yb}^{2+}$  fue el realizado por Tsuboi et al (1981) <sup>(19)</sup>.

En el análisis de los espectros de absorción y emisión de luz en cristales con impurezas ópticamente activas, se toma como base el comportamiento del ion libre, el cual se considera sumergido en un campo eléctrico producido por los iones del cristal vecinos al ion libre, produciéndose con esto el efecto Stark que desdobra parcialmente los niveles del ion libre.

Para el Yb divalente en cristales de tipo fluorita se considera una simetría cúbica (Oh).

Piper et al<sup>(20)</sup>, utilizando funciones de onda tipo  $|L S J M_j\rangle$  calcularon el efecto de campo cristalino, empleando para ello un Hamiltoniano de la forma:

$$H = H_0 + H_c(f)H_c(d)$$

donde  $H_0$  contiene las interacciones electrostáticas y de spín-órbita de los electrones  $f^{13}$  y  $d$ , en donde  $H_c$  campo cristalino representado en los electrones  $f$  y  $d$ .

Ya que en esta simetría,  $O_h$ , el momento dipolar eléctrico se transforma como la representación  $T_{1u}$ , solamente las transiciones desde el nivel base  $^1S_0$  (del tipo  $A_{1u}$ ) hasta cada uno de los 18 niveles de tipo  $T_{1u}$  son permitidas.

Si se aplican las reglas de selección  $\Delta S=0, \pm 1$ ;  $\Delta J = \pm 1$ ;  $\Delta L=0, \pm 1$ , la intensidad de las 18 transiciones es proporcional al cuadrado del coeficiente del término  $^1P_1$  en cada nivel. Las transiciones contienen como parámetro el  $Dq$ , el cual es función de la variable  $r$  en la integración de los elementos de matriz calculados para el campo cristalino a 1<sup>er</sup> orden. En la figura 11a se

muestra el comportamiento de los niveles de energía de la matriz respecto al parámetro  $Dq$ .

El  $Dq$  es la respuesta del electrón  $d$  al campo cristalino producido por los iones vecinos por lo que es una característica para un cierto cristal que tiene determinado parámetro de red. En la gráfica número 10 se observa que con  $Dq$  entre  $800$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$  hay 3 grupos de absorción, en la parte de abajo hay una banda y en la parte de arriba hay otra, mientras que en la parte de enmedio hay una mezcla de bandas atribuidas a términos  ${}^2F$  y arriba de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  el medio se separa en dos grupos de absorción formándose un total de 4; dos que se corren a mayores energías y dos que se corren a menores energías<sup>(15)</sup>.

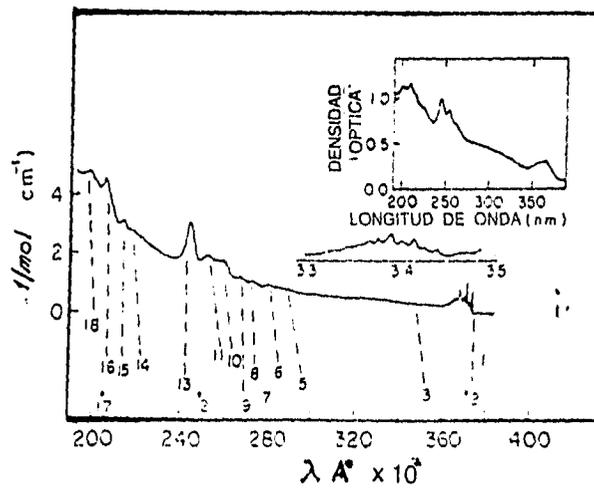
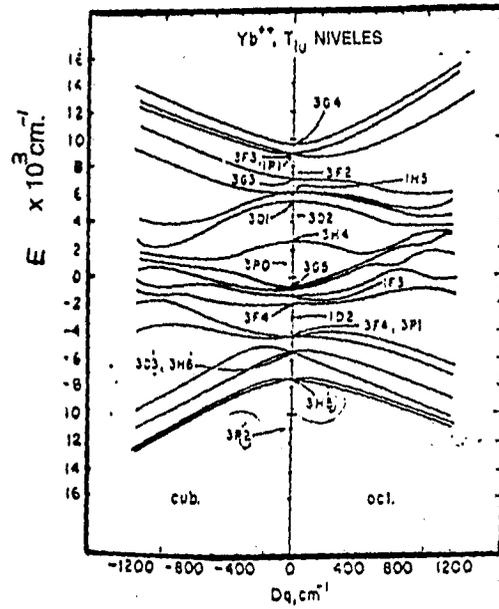


FIG.10. Variación de la energía con el Dq para cristales con simetría cúbica, calculados por Piper et al.

FIG.11. Espectro de absorción de Yb<sup>2+</sup> en SrCl<sub>2</sub> a 4.2 K.

Piper et al, realizó el cálculo de las energías de los niveles prohibidos  $Eu$  y  $T_{2u}$  para el término  $^3P_2$  las cuales quedaron por abajo del más bajo de los niveles de  $^3H_3$  de tipo  $T1u$  aproximadamente por  $2000\text{ cm}^{-1}$  (ver figura 10). En la figura 11 se muestran los espectros de absorción para  $SrCl_2$ .

La banda I, está asociada con iones de  $Yb^{+2}$  en un campo cúbico  $Oh$  como puede apreciarse por los otros espectros de absorción tomados a temperaturas de helio líquido; las bandas designadas 1 y 2 muestran estructura vibracional.

La misma estructura con intervalos idénticos se observa en las bandas de absorción  $f \rightarrow d$  en  $SrCl_2$ . Eremin<sup>(21)</sup> realizó un cálculo semejante al de Piper obteniendo el esquema de niveles y los cuatro grupos A,B,C,D, usando el método de teoría de representaciones de la teoría de grupos.

Estos grupos corresponden a un esquema simple propuesto por Loh<sup>(22)</sup> para la absorción en cristales de  $SrCl_2:Yb^{2+}$ , donde el desdoblamiento del orbital  $5d$  se da por la interacción con el campo cristalino en el nivel  $Eg$  ( $5d_{3/2}$ ) en el  $T_{2g}$  ( $5d_{5/2}$ ) los cuales interactúan con un estado  $^2F_7$  de los  $f^{13}$

desdoblado por interacción espín-órbita con términos  ${}^2F_{7/2}$  y  ${}^2F_{5/2}$ , produciéndose así el grupo de niveles  ${}^2F_{5/2}(5d_{5/2})$ ,  ${}^2F_{7/2}(5d_{5/2})$ ,  ${}^2F_{5/2}(5d_{3/2})$ ,  ${}^2F_{7/2}(5d_{3/2})$  en orden decreciente de energía. Lo anterior se ilustra en la figura 12.

Todos los estudios considerados reportan que el espectro de absorción óptica de cristales como  $\text{SrCl}_2$  conteniendo iones divalentes de Yb como activadores en forma sustitucional ; consiste básicamente de cuatro grupos: dos bandas en la región del ultravioleta en los intervalos de 180 a 400 nm y con dos bandas menos definidas en la longitud de onda larga, los cuales se etiquetan como A, B, C, D, en orden de menor a mayor energía en la nomenclatura usada por Bland y Smith<sup>(23)</sup>.

El origen del espectro considerado, se atribuye a las transiciones interconfiguracionales de la capa cerrada  $4f^{14}$  con un sólo término  ${}^1S_0$ , hacia la configuración  $4f^{13}5d({}^2F_{7/2})5d$ , es decir,  $4f^{14}({}^1S_0) \rightarrow 4f^{13}5d({}^2F_{7/2})5d$  perturbadas por su interacción con el campo cristalino.

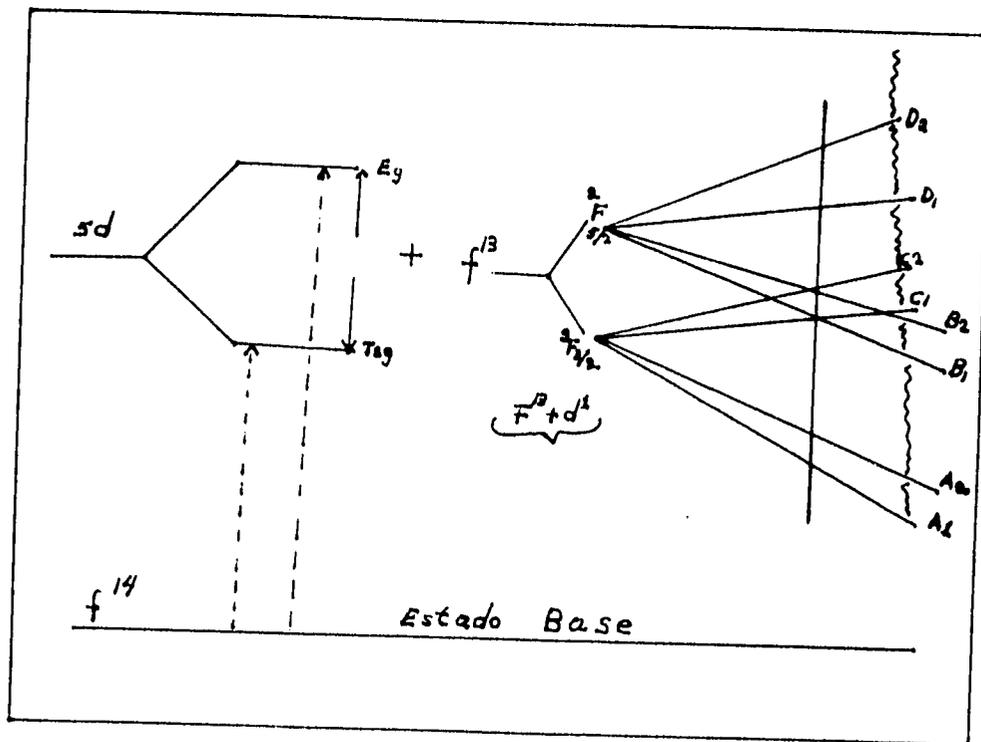


FIG.12 Desdoblamiento del Orbital 5d.

En primera aproximación empleando teoría de perturbaciones a primer orden, Bryant<sup>(24)</sup> calculo los niveles de energía del ion libre de yterbio divalente, considerando el correspondiente al estado  $^1S_0$  como nivel cero de energía.

La matriz de energía total se obtiene sumando las contribuciones de la interacción electrostática y la interacción spín-órbita considerándolo un ion libre, sin tomar en cuenta otras interacciones como la de spín-spín, spín con otras órbitas, etc.

También propuso un esquema de acoplamiento jj el cual es equivalente a un agujero positivo moviéndose en la capa 4f y más un electrón en la capa 5d.

Bajo este esquema supone que es más fuerte la interacción spín-órbita del electrón 5d que su interacción electrostática de la coraza (término más bajo), el momento angular L correspondiente al hueco positivo en la capa 4f es 3 y el del electrón d es 2 y con spines 1/2.

Paralelamente Bland y Smith (1985) utilizaron un esquema de acoplamiento jj como el empleado por Bryant para el ion libre concordando también sus resultados de energía (contra) el Dq a los de Eremin figura 13.

Las bandas  $E_1$  y  $E_2$  que aparecen en los espectros de absorción (figura 14a) se salen del espectro de energías calculadas, por lo que a estas bandas se les atribuye un efecto de traslape de las funciones de onda del electrón d.

Al incrementarse el campo cristalino los grupos de electrones d se separan notablemente, por lo que las bandas C y D se corren a mayores energías y las bandas A y B a menores.

### **II.5.- Espectro óptico de emisión de iones de $Yb^{2+}$ .**

El estudio de la emisión de  $Yb^{2+}$  divalente se ha realizado básicamente en los cristales de tipo fluorita mientras que en halogenuros alcalinos se ha estudiado poco. (Como anteriormente se dijo, el ion impureza se encuentra en forma sustitucional).

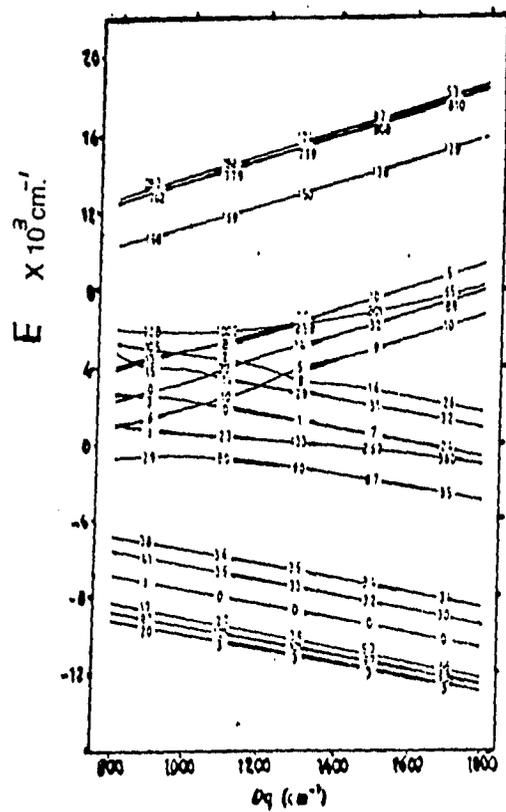


FIG.13. Niveles de energía para cristales con simetría octaédrica  $H$  calculados por Bland y Smith.

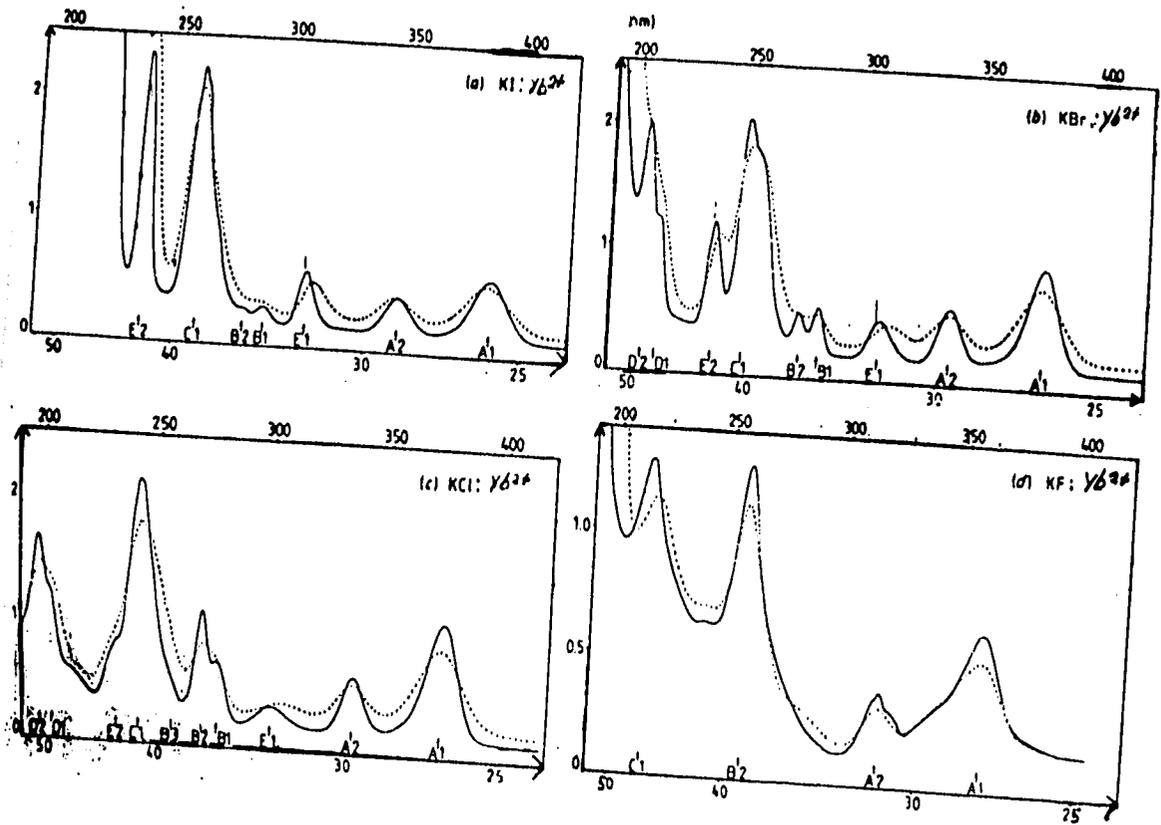


FIG.14. Espectros de absorción óptica experimentales asociados con  $\text{Yb}^{2+}$  en halogenuros alcalinos obtenidos por Bland y Smith.

El primer estado excitado es de la configuración  $4f^{13} 5d$  y desde ésta decae en forma radiativa al estado base  $^1S_0(4f^{14})$ . Se esperaría que entre estas dos configuraciones el espectro de emisión podría estar constituido de una sola banda de emisión, pero Witzke<sup>(19)</sup> encontró varias en cristales de  $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$  cuya intensidad se ve afectada por la temperatura en forma muy especial. Describió también algunas emisiones complejas encontradas en cristales de  $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$  cuando son excitados en (—)334 nm. Y (---)313 nm.

En la figura 15 se ilustra el espectro de emisión para dos diferentes temperaturas (4.2 y 300<sup>0</sup> K) para cristales de  $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ , en donde se evidencian claramente 5 tipos diferentes de bandas de emisión. A temperatura ambiente, el espectro de luminiscencia tiene 3 bandas cuyos máximos ocurren a 376 nm, 406 nm y 532 nm y se denotan como I, II y IV respectivamente.

Se muestra que la intensidad de las bandas I y II no cambian con las longitudes de onda y excitación (334 y 313 nm) pero dependen de la concentración de  $\text{Yb}^{2+}$ .

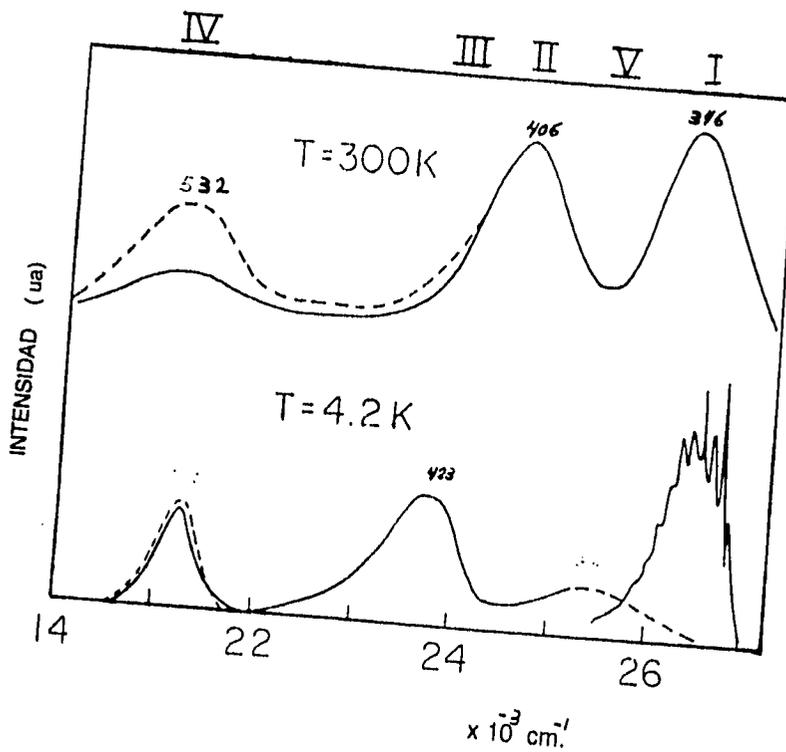


FIG.15. Espectro de luminiscencia de SrCl<sub>2</sub>:Yb<sup>2+</sup> (0.05%) excitado en (—) 334 nm y (----) 313 nm, a (4.2 y 300 °K).

Cuando las muestras se tratan a temperaturas más bajas, se producen cambios en los espectros, de tal manera que la intensidad de la banda I aumenta mientras que la banda II decrece. Al enfriarse el cristal se inhibe la transición no radiativa, evitando la población del nivel prohibido  $E_u$  y  $T_{2u}$ .

Se sabe que la vida media de la banda I varía para esas temperaturas, de 50 a 250 microsegundos, mientras que debajo del  $80^\circ \text{K}$ , en la banda II, la vida media varía de 520 a 1300  $\mu\text{s}$ , y en ambos se desarrolla la estructura vibracional.

Entre  $80^\circ \text{K}$  y  $4.2^\circ \text{K}$ , se encuentra otra banda representada y marcada como III formando parte de la banda II.

Del análisis de los datos experimentales se asigna la banda I a una transición de tipo dipolo eléctrico para transiciones  $T_{1u} (f^{13} d) \rightarrow A_{1g} (f^{14})$ , y la banda II a una transición no permitida de algunos de los estados metaestables  $T_{2u}$  y  $E_u$  de los términos  $f^{13} d$ .

La simetría del ion sustitucional  $\text{Yb}^{2+}$  en halogenuros alcalinos se espera que sea del tipo  $C_{2v}$ <sup>15</sup> en vez de octaedral debido a que la vacancia de compensación de carga de catión está situada a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ . La perturbación introducida por la simetría mencionada en los estados desdoblados por el campo cristalino, no son muy grandes por lo que el sitio puede seguir siendo considerado como un cúbico octaedral Oh.

Tsuboi<sup>(19)</sup> y colaboradores encontraron resultados del espectro de emisión, similares al  $\text{NaCl}:\text{Yb}^{2+}$ . Este sistema tiene un espectro de dos bandas: una en aproximadamente 400 nm (banda I) y la otra en aproximadamente 435 nm (banda II). Encontraron que la vida media de la segunda banda variaba entre aproximadamente en 200  $\mu\text{s}$  a temperatura ambiente hasta aproximadamente 1000  $\mu\text{s}$  a temperatura de helio líquido.

La influencia en el estado excitado  $4f^{13} 5d$  de una distorsión tetragonal de la simetría cúbica se puede estudiar en referencia al efecto Jahn-Teller<sup>(25)</sup>. Este efecto en el que se menciona la posibilidad de romper la degeneración electrónica debido a la interacción entre fonones y los electrones en los nive-

les de energía de  $\text{Yb}^{2+}$  en un campo cristalino se modifica en la forma que establece el teorema Jahn-Teller<sup>(25)</sup>.

Dicho teorema establece que para sistemas con al menos un número par de electrones una doble degeneración, o para sistemas con una cuádruple degeneración del estado base, la interacción electrón-fonón, rompe la degeneración orbital a  $T = 0$ , preponderantemente como dos singuletes y dos dobletes, respectivamente.

El rompimiento de las degeneraciones se refleja por un descenso de la simetría de un cristal, es decir, de una simetría alta a una simetría baja, dando lugar a una pequeña distorsión de la red. La temperatura de la transición para este cambio cristalográfico se le llama  $T_D$ .

Existen sistemas que presentan un fuerte efecto Jahn-Teller, una manera de ver este efecto es la siguiente.

La curva de la energía potencial para el caso de un ion (RE) en un cristal cualquiera pueda tener dos mínimos, donde la barra entre estos dos mínimos tiene una altura de orden de  $kT_D$ . A temperaturas mayores de  $kT_D$  las vibraciones térmicas ocasionan oscilaciones entre la separación de estos dos mínimos.

Para una Temperatura  $T < T_D$ , el ion se estabiliza en uno de los dos mínimos, pue no tiene suficiente energía para bordear la barrera y se cambia la configuración del sistema como se mencionó anteriormente.

## **II.6.- Experimentación.**

Este inciso se divide en dos partes: a) En la primera se describe el método utilizado para preparar las muestras, b) En la segunda se explican las técnicas de espectroscopía de absorción y emisión óptica y se describe el equipo utilizado.

### **II.6.1- Preparación y contaminación de las muestras.**

Los tres cristales usados KCl, KBr y NaCl fueron crecidos en el laboratorio de crecimiento de cristales del IFUNAM, por el Sr. Ricardo Guerrero, mediante la técnica de Czochralsky. Se cortaron muestras de aproximadamente 5.3 X 2.8 X 8.0 mm.

Para contaminar las muestras con yterbio se preparan en cápsulas de cuarzo. El tubo se sella en uno de sus extremos con una flama de oxígeno-hidrógeno, después se limpian adecuadamente con acetona las partes expuestas.

Enseguida se deposita la muestra con el yterbio metálico y es sellado al vacío el otro extremo del tubo. Se hicieron 3 de estas cápsulas con muestras de NaCl, KCl y KBr para la misma cantidad de yterbio.

Se sometieron las muestras al proceso de difusión de yterbio. Para ello se colocaron las cápsulas en un horno a la temperatura de 540 °C manteniendo controlada esta temperatura durante 7 días.

Estas mismas muestras se meten por segunda ocasión al horno a una temperatura de 540 °C y durante el mismo tiempo. Posteriormente se extraen del horno, se rompen las cápsulas y se enfrían súbitamente colocándolas sobre una placa de cobre a fin de fijar la distribución de las impurezas y evitar las fases precipitadas; a este proceso se le llama templado.

A continuación estas mismas muestras se someten a un proceso de homogeneización, que tiene como objeto la uniformización de la impureza en el cristal, que consiste en poner, por tiempos cortos, los cristales a temperatura constante cercana a 540 °C.

Se cortan placas más delgadas de cristales y se obtiene para cada una de las muestras, la evolución del espectro de absorción cuando se les irradia con luz en el intervalo de 185 a 2600 nm.

### **II.6.2- Espectrofotometría de absorción.**

Un espectro de absorción es una gráfica<sup>(26)</sup> de la densidad óptica (OD) en función de la longitud de onda de la luz con que se irradia una muestra específica.

Consideremos un haz de luz monocromático que incide perpendicularmente sobre un medio plano. La intensidad de la luz se pierde en el medio debido a un proceso de absorción en virtud de lo cual en una sección  $dx$  del material se pierde una intensidad  $dI$ .

La probabilidad de que en un elemento  $dx$  de la trayectoria del haz disminuya la intensidad en una cantidad  $dI$  está dada por:

$$-\alpha dx = dI / I$$

Una magnitud importante en este proceso de medición es la densidad óptica definida por:

$$OD = \log_{10} I_R / I_m$$

donde  $I_m$  es la intensidad que se mide a través de la muestra,  $I_R$  es lo que se mide en el haz de referencia y que se supone es la misma que llega a la muestra.

De tal modo que:  $I_M = I_R e^{-\alpha t}$

y por lo tanto

$$OD = \log_{10} I_R / I_R e^{-\alpha t}$$

$$OD = \log_{10} e^{-\alpha t}$$

$$OD = \alpha t \log_{10} e$$

entonces  $\alpha(\text{cm}^{-1}) = 2.303 OD / t$

Esta expresión se usa para calcular el coeficiente de absorción conociendo el espesor  $t$  y la densidad óptica, O.D. respectivamente.

Por otra parte, para una determinada concentración de impurezas dentro del cristal, la cantidad  $\alpha$  será función de la concentración  $N$  y de la probabilidad de transición entre los niveles de energía del ion en el material absorbedor.

Esta probabilidad, se relaciona con la llamada intensidad de oscilador  $f$ , la cual depende de los estados inicial y final de la transición electrónica.

Para una transición dipolar eléctrica entre dos niveles de energía la concentración  $N$  o la intensidad de oscilador de la transición se relaciona a través de la relación <sup>(15)</sup>:

$$Nf = (9mc / 2\pi^2 e^2 h) (n / n^2 + 2)^2 \int \alpha(E) dE$$

donde  $m$  es la masa del electrón,  $e$  su carga eléctrica,  $h$  la constante de planck,  $c$  la velocidad de la luz,  $n$  es el índice de refracción del cristal,  $E$  es el valor de la energía y  $\alpha$  ahora es la distribución de energía.

Para distribuciones gaussianas de energía, la integral en el ecuación anterior resulta  $(1.887) \alpha (\text{max}) W$ , donde  $W$  es el ancho de banda. Sustituyendo las constantes y calculando se llega a la expresión:

$$Nf = 0.87 \times 10^{17} (n / (n^2 + 2)^2) \alpha (\text{max}) W$$

donde  $\alpha$  se expresa en  $\text{cm}^{-1}$  y  $W$  en electronvolts. La relación es conocida como la ecuación de Smakula.

### **II.7.- Equipo de absorción: espectrofotómetro.**

Las medidas de absorción se hicieron en un espectrofotómetro típico de absorción óptica de doble haz, el cual se describe a continuación. Las partes fundamentales de un espectrofotómetro son:

- a) la fuente de luz
- b) el monocromador
- c) el divisor de haz
- d) el detector
- e) el amplificador
- f) la graficadora

En la figura 16 puede verse el diagrama en bloques de un espectrofotómetro de absorción muy similar al de la parte óptica del espectrofotómetro típico.

En la parte izquierda de la figura 16 se encuentra la fuente de luz constituida por dos lámparas, una de deuterio y una de tungsteno para cubrir el intervalo de longitudes de onda entre 185 y 2600 nm.

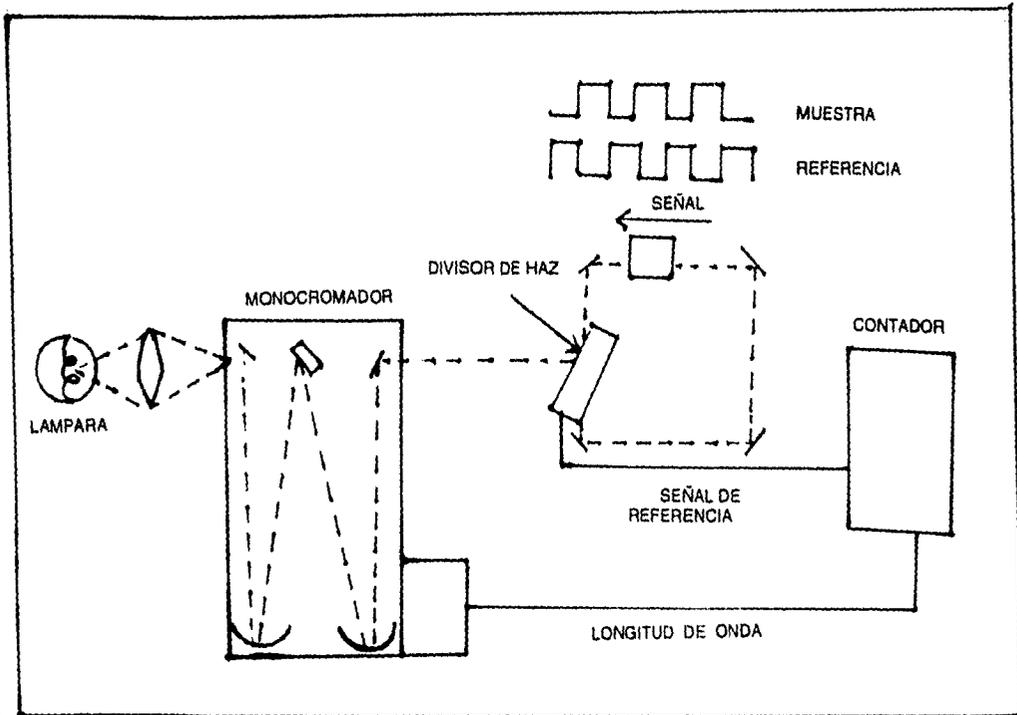


FIG.16. Diagrama en bloques de un Espectrofotómetro de absorción.

Luego se encuentra el monocromador que selecciona la luz monocromática deseada, mientras que el haz monocromático pasa a un sistema divisor de haz, en donde se puede apreciar en el diagrama lo que ocurre con la señal de la muestra y la referencia. En la parte inferior izquierda del monocromador una longitud de onda dirigida a la salida del amplificador y de ahí a la graficadora.

## **II.8.- Toma de espectros de emisión.**

La luz monocromática de energía ( $h\nu$ ) que es emitida por el monocromador de excitación como se ve en la (figura 17), es absorbida por la muestra y ; en particular, la energía es utilizada por el ion impureza cuando esta energía es la requerida por el ion para pasar del estado base a un estado excitado permitido por las reglas de selección (y la paridad del operador de transición).

En la aproximación Born-Openheimer (resumen del principio Frank-Condon) la rapidez de transición es tan grande que el ion en su conjunto mantiene la configuración al principio, luego se relaja utilizando parte de la energía absorbida. Más tarde el ion vuelve a su estado base emitiendo un fotón de energía menor que la absorbida. Esto se explica mejor por medio del modelo de coordenadas de configuración figura 17.



### **II.9.- Equipo de emisión: espectrofluorómetro.**

La emisión de las muestras se midió en un espectrofotómetro de fluorescencia MPF-44B equipado con un módulo corrector de intensidad espectral de la lámpara y del tubo fotomultiplicador. El arreglo óptico del espectrofluorómetro se puede ver en la figura 18.

Equipado por una fuente de xenón de 150 watts, un monocromador de excitación, un monocromador de emisión, un fotomultiplicador y un amplificador conectado a una graficadora Perkin Elmer 56, enlazándose con la señal de sincronización del monocromador de excitación, como se aprecia en la figura 18.

El monocromador de excitación se mantiene fijo y selecciona de la luz de la lámpara de xenón, un haz monocromático que corresponde a la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ). La muestra recibe esta excitación produciendo luminiscencia en el cristal, esta emisión de luz es analizada por el monocromador de emisión, el cual selecciona una longitud de onda ( $\lambda_{em}$ ) dentro de un intervalo de 200 nm a 850 nm.

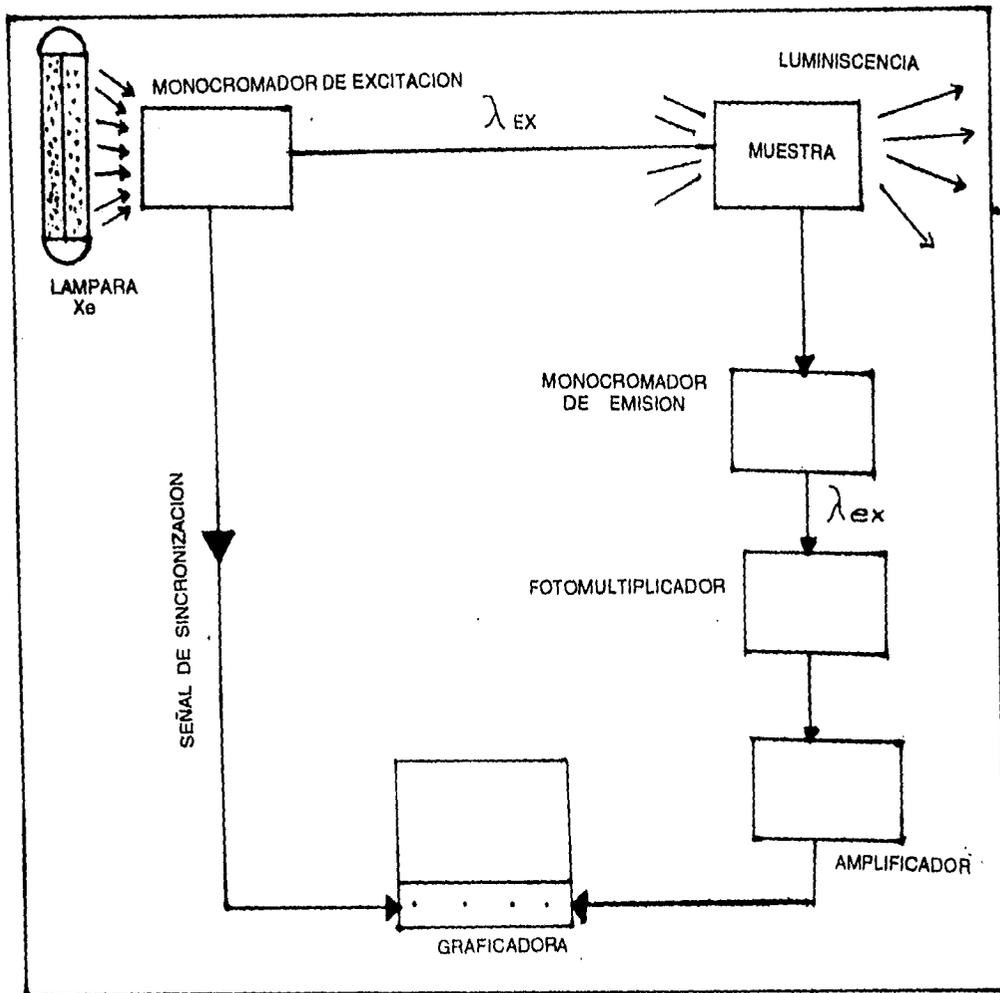


FIG.18. Diagrama en bloques, del Modelo MPF-44B ESPECTROFLUOROMETRO.

El haz de salida pasa al fotomultiplicador y de ahí a un amplificador que mide su intensidad. Al final del proceso la señal pasa a la graficadora, como se dijo al principio de la descripción.

Normalmente, para la obtención de los espectros de emisión se coloca la muestra procurando que forme un ángulo  $\varphi$  igual a  $90^\circ$  entre el haz incidente y el haz emitido.

Esto elimina el problema de detectar luz directa de la fuente de excitación o la proveniente de un haz reflejado. Por otra parte, es posible también encontrar las energías que excitan una determinada emisión, esto se logra seleccionando el monocromador de emisión en un valor  $\lambda_{em}$ , y correr el monocromador de excitación desde una longitud de onda  $\lambda_{ex}$ , hasta valores cercanos a  $\lambda_{em}$ .

Esto describe un espectro de excitación y se debe comparar a un espectro de absorción del material.

## **CAPITULO III.- Resultados y discusión.**

### **III.1.- Absorción**

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos con los cristales: NaCl, KCl y KBr, sometidos al proceso de impurificación cuyo procedimiento se presentó en el capítulo anterior.

Tales resultados se refieren a las propiedades ópticas espectroscópicas de los mencionados cristales referentes a: espectroscopia de absorción, emisión y de excitación óptica.

La presentación de los resultados se abordarán en ese orden. La respuesta de absorción de los cristales en estudio se da en el intervalo de 200 a 800 nm. Los espectros obtenidos presentan cierta complejidad, pero en base al análisis documental expuesto en el capítulo anterior, puede abordarse la interpretación de las bandas de absorción de los iones del yterbio divalente.

La concentración de impurezas (N) por unidad de volumen en las muestras de NaCl, KCl y KBr con  $Yb^{2+}$ , se calculó por medio de la ecuación de Smakúla.

Piper et al<sup>(20)</sup> hicieron una estimación experimental de  $F_1$  para la banda de más baja energía, para el espectro de absorción del  $SrCl_2:Yb^{2+}$ . Normalizando sus energías se obtiene un valor de:

$$(1/f_1)\sum f_{osc} = f_1(14.46),$$

donde

$$\sum f_i = 1$$

Para el caso de Yb encontramos que

$$F_1 = 0.07$$

El índice de refracción de las muestras mencionadas se encuentra interpolando los valores para longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 350 y 400  $\mu\text{m}$ . para la muestra NaCl:  $Yb^{2+}$ , obteniéndose un índice de refracción de 1.57. Para el

caso de la muestra  $\text{KCl:Yb}^{2+}$ , se obtiene un índice de 1.52. Mientras que en el caso de la muestra  $\text{KBr:Yb}^{2+}$ , se usa la ecuación de dispersión <sup>(27)</sup> obteniéndose un índice de 1.60, para longitudes de onda de absorción en las bandas de más baja energía.

En la tabla I de la página 71 se muestran los valores obtenidos para los espectros de absorción óptica (figura 19) asociados a iones de  $\text{Yb}^{2+}$  en monocristales de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{KBr}$ .

Para cada cristal se tienen cinco bandas de absorción bien definidas denominadas A1 y A2 las de más baja energía, de aproximadamente una separación fija y la misma intensidad relativa; las posiciones por pares son: 380, 341 nm. para  $\text{NaCl}$ , 373, 334 nm. para  $\text{KCl}$  y 382, 343 nm. para  $\text{KBr}$ . En la región de alta energía aparece una banda designada por B en el intervalo 276, 273 y 284 nm. para  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{KBr}$  respectivamente. Más adelante observamos otra banda designada como C, siendo bastante más ancha en el pico para el  $\text{KBr}$  que para el  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$ , en las posiciones de

240, 242 y 253 nm. Correspondientemente, una banda muy intensa en alta energía se observa únicamente en el KBr en 251 nm, aproximadamente debido a su alta concentración su estructura es notoria.

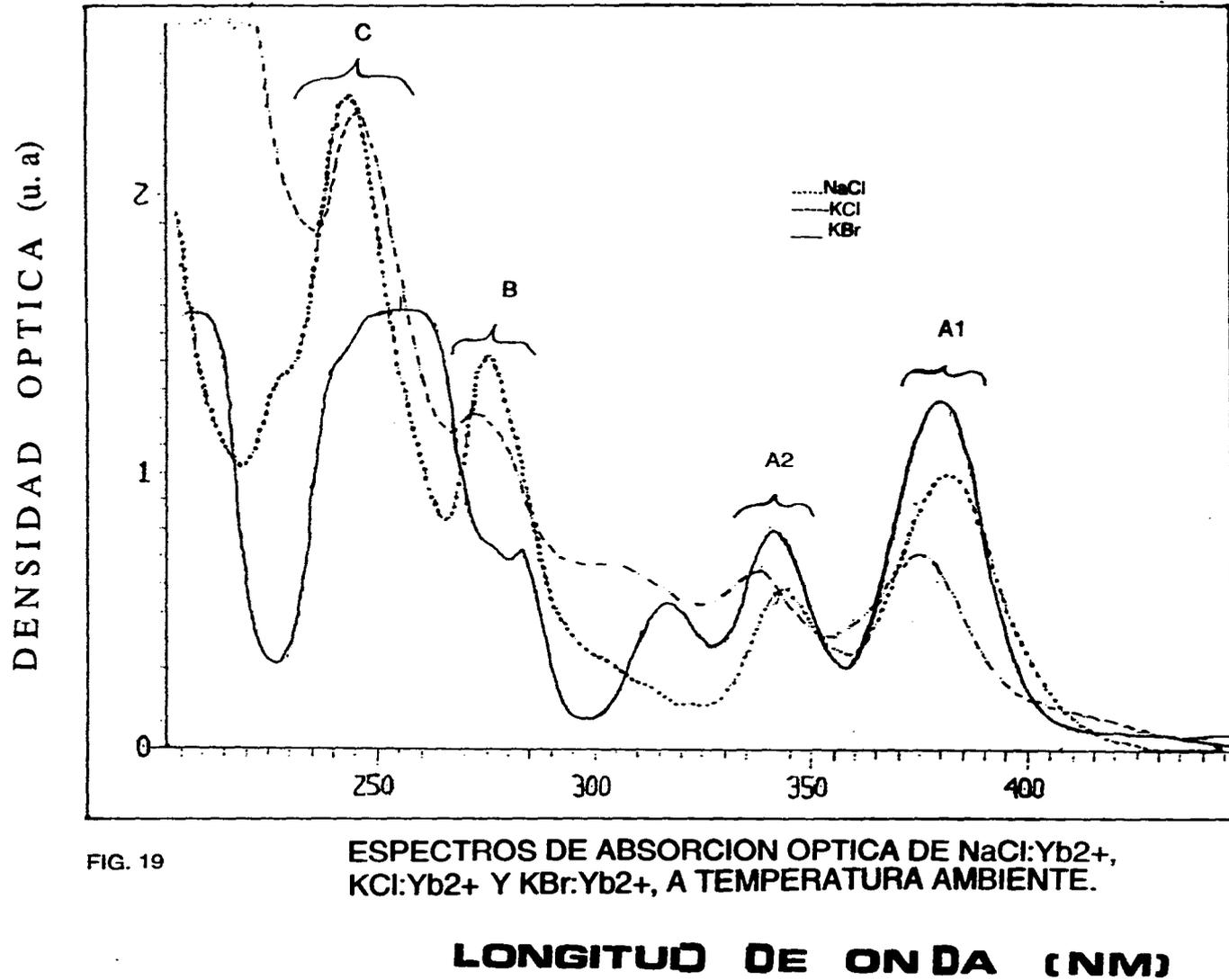
En la figura 19 se muestran los espectros de absorción óptica de las tres muestras NaCl, KCl y KBr simultáneamente con objeto de apreciar sus pequeñas diferencias.

Puede decirse que en comparación con otros espectros de absorción encontrados en trabajos anteriores<sup>(15)</sup>, estos presentan una absorción relativamente alta en KBr, NaCl y KCl como se puede observar en la gráfica.

Esto confirma que la incorporación de impurezas de Yb divalente mediante la técnica de difusión resulta más eficiente.

TABLA # 1

ESPECTROS de ABSORCION					
CRISTAL mm	POSICION nm	O.D u.a	$\alpha$ cm <sup>-1</sup>	C ppm	
NaCl (0.097)	A <sub>1</sub>	380	0.7125	16.9163	49.04
	A <sub>2</sub>	341	0.3860	9.1645	
	B	302	0.0702	1.6661	
			0.6227	14.7843	
	C	240	1.3155	31.2329	
KCl (0.118)	A <sub>1</sub>	373	0.0551	1.0754	3.18
	A <sub>2</sub>	334	0.0553	1.0793	
	B'	304	0.0384	0.7494	
	B	271.5	0.0276	0.5387	
	C		0.0813	1.5867	
KBr (0.044)	A <sub>1</sub>	382	1.43	74.3240	170.46
	A <sub>2</sub>	343	1.16	60.7154	
	B'		0.72	37.6854	
	B	281	1.02	53.3877	
	C	255	1.12	58.6218	



La variación energética en función de la longitud de onda, de las bandas A, B y C son muy similares entre sí y difieren en su comportamiento en cada cristal. Según el esquema simple que propone Loh<sup>(22)</sup> se pueden considerar las bandas A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y B' como niveles del tipo  $t_{2g}$  y a las bandas B y C, como niveles  $E_g$  de las cuales las bandas tipo A corresponden a términos  ${}^2F_{7/2}$  y las bandas B y C a términos  ${}^2F_{5/2}$ . Por lo que al efecto que tiene el cambio de catión es mínima sobre las bandas B y C, sin embargo se nota un poco más sobre las bandas A, mientras que el cambio de anión afecta principalmente las bandas B.

Se sabe<sup>(15)</sup> por esto que las bandas A pueden, en un esquema simple corresponder a un estado  $t_{2g}$  del electrón y las bandas B y C pueden corresponder a un estado  $E_g$  del electrón 5d.

Para estimar la diferencia entre  $t_{2g}$  y  $E_g$  se calcula la diferencia de energía de las posiciones de las bandas, para el grupo A<sub>1</sub> las energías son:

26,315  $\text{cm}^{-1}$  para NaCl; 26,809  $\text{cm}^{-1}$  para KCl y 26,178  $\text{cm}^{-1}$  para KBr, para el grupo B las energías son: 36,697  $\text{cm}^{-1}$  para NaCl; 36832  $\text{cm}^{-1}$  para KCl y 35587  $\text{cm}^{-1}$  para KBr.

La diferencia que hay entre energías de los dos grupos es EA1-EB, 10,382  $\text{cm}^{-1}$  para NaCl, 10,023  $\text{cm}^{-1}$  para KCl y 9,409  $\text{cm}^{-1}$  para KBr aproximadamente, a esta aproximación se le conoce como 10 Dq, y está en el orden apropiado y su comportamiento es el esperado para cada red.

### **III.2.- Emisión.**

En cuanto a emisión, se encuentra que el ion yterbio divalente presenta gran eficiencia emisiva y gracias a esto pudieron obtenerse los espectros de luminiscencia de las muestras: NaCl, KCl y KBr.

En cada muestra se detectaron dos bandas de emisión, como puede verse en las figuras 22, 23 y 24 que muestran los espectros de emisión del

yterbio en los cristales estudiados para ciertas temperaturas seleccionadas y fueron obtenidas, excitando los cristales en  $\lambda = 340$  y  $335$  nm. Se ha detectado un pequeño corrimiento en la posición del máximo de la banda de alta energía con la variación de la temperatura.

A temperatura ambiente se encuentra para KCl y KBr, una banda de emisión bastante clara debido a su intensidad, con máximos entre  $428$  y  $438$  nm. (ver también los valores de la tabla 2, 3 y 4) y otra menos intensa con máximo entre  $395$  y  $410$  nm. llamada de alta energía. Al disminuir la temperatura se observa un incremento en la intensidad de la segunda banda y una disminución en la de la primera.

De acuerdo a la nomenclatura de Tsuboi, llamamos banda I a la de alta energía y II a la de baja. En la figura 21, se presenta la gráfica de la evolución de la posición de cada banda en función de la temperatura para NaCl, KCl y KBr.

Se observa que la banda I es la que presenta mayor cambio en la posición, mientras que la banda II se mantiene sin cambio apreciable, también se observa que a 15.4 °K, la intensidad de la banda II es mucho menor. En las tablas 2, 3 y 4 se anotan las posiciones de los máximos, en ambas bandas.

Se comprobó que se obtienen estas dos emisiones con la misma proporción excitando con cualquiera de las energías de los picos de absorción. En las figuras 22, 23 y 24 pueden verse las bandas de emisión para las tres muestras a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

La diferencia de energías entre las bandas I y II es de aproximadamente  $1900 \text{ cm}^{-1}$  y este valor debe corresponder a la diferencia entre los niveles T1u y T2u figura 20.

Por otra parte si se hace un seguimiento de la intensidad integrada de estas bandas en función de la temperatura se obtienen los resultados que se

muestran en las figuras 26, 27 y 28, donde se ha graficado la intensidad integrada contra la temperatura.

Puede observarse para las muestras de NaCl:  $Yb^{2+}$  y KBr:  $Yb^{2+}$ , que la intersección de las bandas de alta y baja energía ocurren a temperaturas más altas que para la muestra de KCl:  $Yb^{2+}$ . Además el cambio de intensidad de la banda I es rápido mientras que en la banda II cambia gradualmente.

Solo para corroborar lo antes dicho acerca de los espectros de emisión, se presentan los datos obtenidos en los espectros de emisión que se muestran en las figuras 22, 23 y 24. Cuando el cristal se enfría por debajo de la temperatura ambiente, se observan dos bandas de emisión al excitar al  $Yb^{2+}$  en las bandas de absorción.

Una banda ( I ) cerca de 398,400, y 408 nm., y otra ( II ) cerca de 426,431 y 438 para NaCl, KCl y KBr respectivamente.

En la figura 22 de la banda ( I ) es menos intensa que la banda ( II ) a 200 °K pero a baja temperatura (15 °K ), la banda I se intensifica mientras que la banda II disminuye drásticamente en intensidad debajo de los 80 °K, como puede apreciarse en las figuras ( 22, 23 y 24 ).

Una explicación que se ha propuesto<sup>15</sup>, consiste en suponer que la emisión se da para la transición del nivel más bajo de absorción al nivel base  $S_0$ , de tal modo que la energía de emisión es menor que la absorción mínima, lo cual acusa una relajación que da el corrimiento de Stokes haciéndose más fuerte en el KBr.

Según este esquema habría un solo pico de emisión. Piper<sup>1201</sup> propone que debe existir otros niveles de desexcitación que no se observan en el espectro de absorción llamados Eu y T2u, los cuales están por debajo del mínimo del grupo T1u.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Estos parecen poblarse desde el nivel mínimo  $T1u^{(19)}$  y desde ahí se emite con menor energía (banda II). El diagrama de niveles sería como el representado en la figura 20.

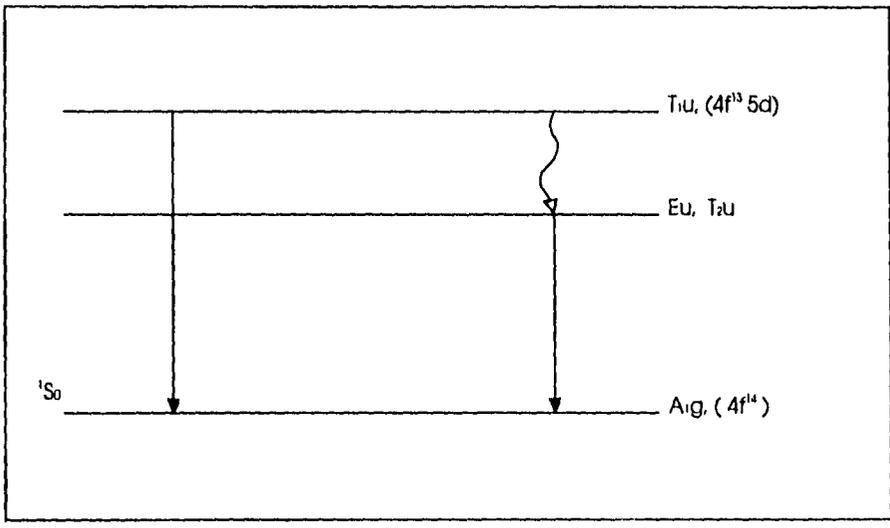


Fig. 20 Diagrama de niveles emisión

TABLA #2

ESPECTROS de EMISION NaCl: Yb<sup>2+</sup>

N	T°K	I				II			
		$\lambda_{nm}$	W cm <sup>-1</sup>	$\sigma$ I cm	I x W	$\lambda_{nm}$	W cm <sup>-1</sup>	$\sigma$ I cm	I x W
1	15.7	399.2	796	18.9	15044	434	908	2.4	2179
2	18	399.6	855	19.1	16330	433.5	857	2.5	2142
3	38	400	863	18.5	15965	433.5	809	3	2427
4	60.8	399.8	863	17.5	15102	431	1020	5.9	2427
5	80.5	401	903	18.6	16795	431	937		7402
6	101	400	875	19.1	16712	432	969	9.5	9205
7	120.9	401	933	19.6	18286	432	939	11.5	10798
8	142.7	400	935	20.2	18887	431	941	14.9	14020
9	162.9	401	995	17.3	17213	431	939	17	15963
10	183	401	992	11.7	11606	431	937	17.3	16210
11	203.3	401	1022	8.4	8584	431	915	16.9	15463
12	223.4	400	1205	4	4820	432	990	17	16830
13	243.6	400	1119	1.8	2014	431	958	16.4	15711
14	263.6	401	1030	1	1030	432	1018	14.8	15066

TABLA # 3

ESPECTROS de EMISION KCl:Yb <sup>2+</sup>									
I						II			
N	T °K	$\lambda_{nm}$	W cm <sup>-1</sup>	$_{0}I_{cm}$	I x W	$\lambda_{nm}$	W cm <sup>-1</sup>	$_{0}I_{cm}$	I x W
1	16.4	395	917	17.7	16230				
2	16.4	395		18					
3	31	396	971	18.6	18060	424.5	1227	3.4	4171
4	50.6	396.2	1070	18.2	19474	425	985	7.1	6993
5	60.4	397	1108	17.1	18946	425.5	882	11.7	10319
6	70	397.5	1150	10.5	12075	425.5	832	17.9	14892
7	89.7	398	1326	6.3	8353	425	826	17.8	14702
8	112	398.7	1380	4.9	6762	425	840	19.8	16632
9	142	402	1310	4.3	5633	426	917	20.2	18523
10	207	402.5	1410	4.0	5640	426	1020	20.8	21216
11	297	403	1420	3.9	5538	428	1100	19.0	20900

TABLA # 4

ESPECTROS de EMISION KBr:Yb <sup>2+</sup>									
I						II			
N	T °K	$\lambda_{nm}$	$W_{cm^{-1}}$	$oI_{cm}$	$I \times W$	$\lambda_{nm}$	$W_{cm^{-1}}$	$oI_{cm}$	$I \times W$
1	15.4	403.4	704	18.1	12742	437	732	1.8	1317.6
2	24	404.2	732	17.4	12736.8	437.5	732	1.85	1354.2
3	41.7	405	742	18.6	13801.8	437	734	3.6	2642.4
4	65.1	405.8	787	19.2	14745.6	437	774	5.9	4566
5	84.6	405.8	786	18.4	14462.4	437	802	7	5614
6	105.2	407	833	18.2	15124.2	437.5	843	8.75	7376
7	125.2	407	878	18.2	15979.6	437	838	10.6	8882.8
8	145.5	407.5	931	18.5	17223.5	437	865	13.1	11331.5
9	165.4	408.5	982	18.0	17676	438	957	15.35	14690
10	185.5	408.3	1000	18.7	18700.9	437	970	19.3	18721
11	207.5	410	1100	13.7	15070.1	438	990	18.2	18018
12	227.5	410	1160	10.61	12296	437.5	1040	18.4	19136
13	247.7	410	1220	6.9	8418	437	1075	18.8	20210
14	267.7	412	1304	4.4	5738	437	1100	19.3	
15	287.7	412	1312	2.5	3280	437	1140	19.5	22230

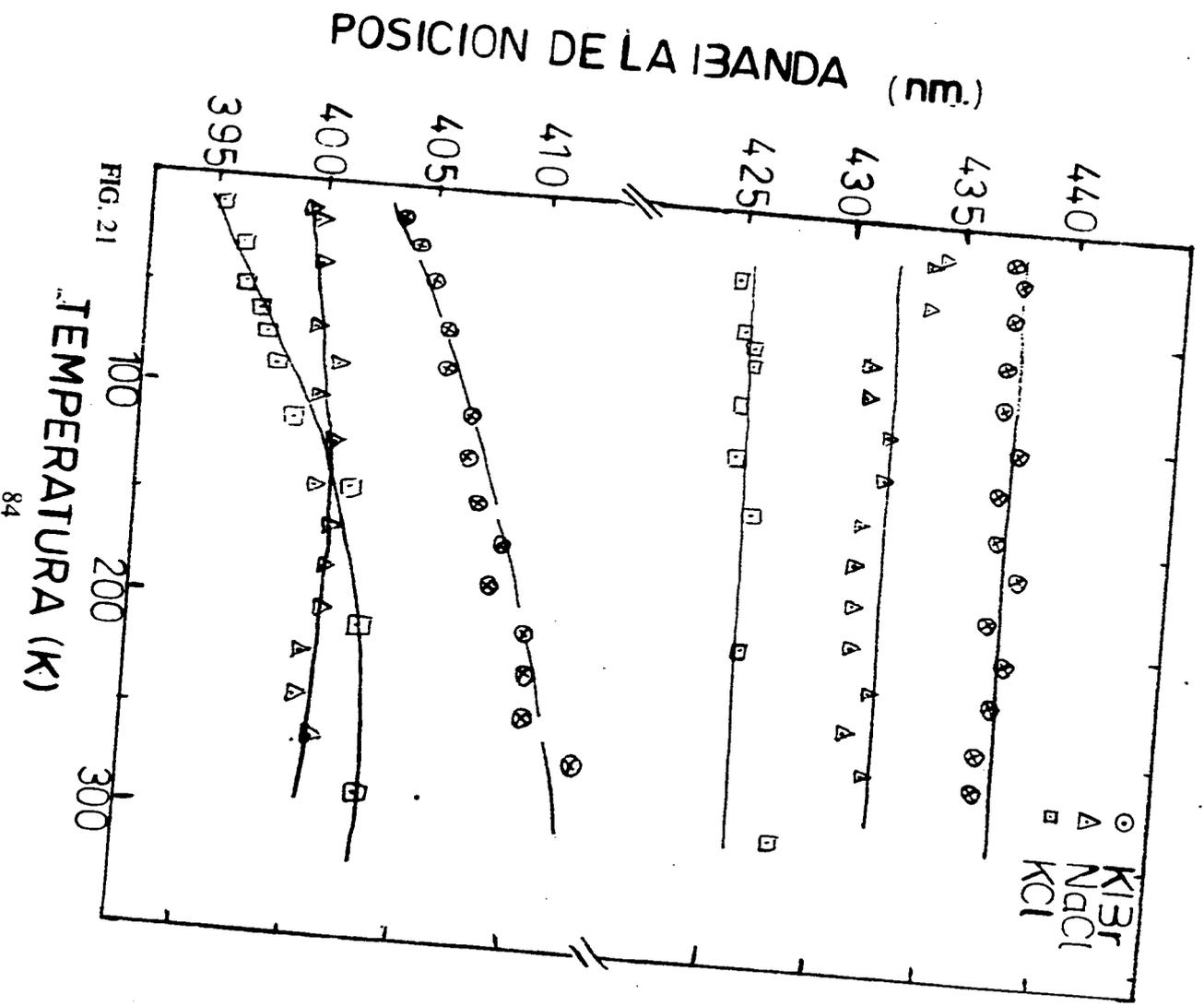


FIG. 21

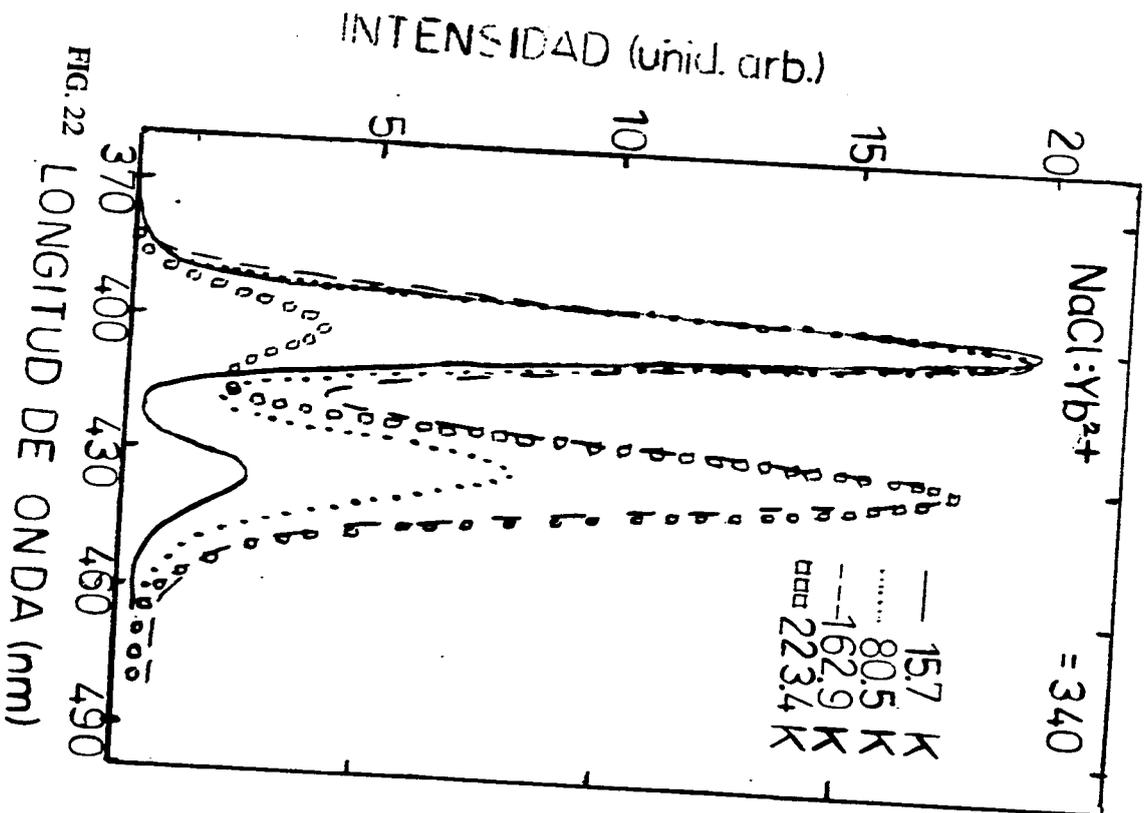
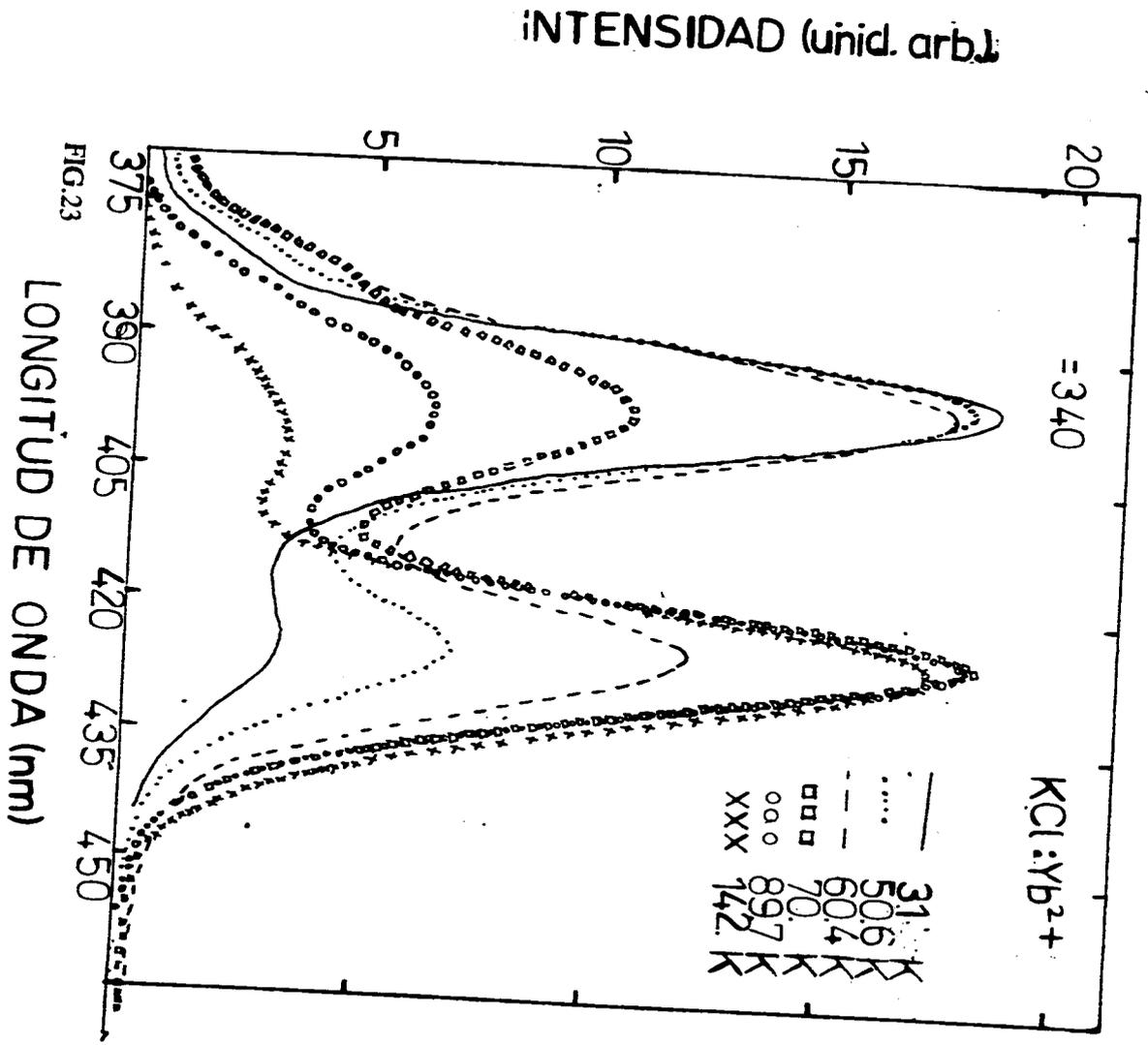


FIG. 22



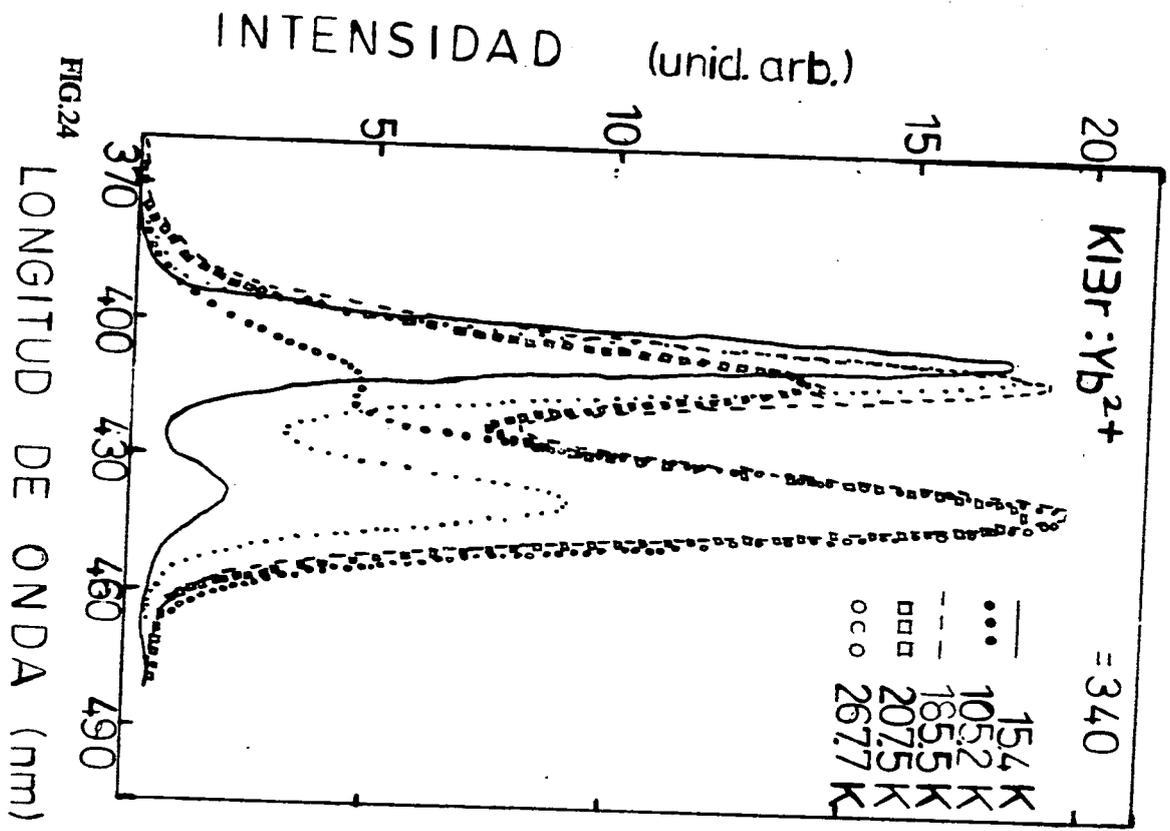


FIG.24

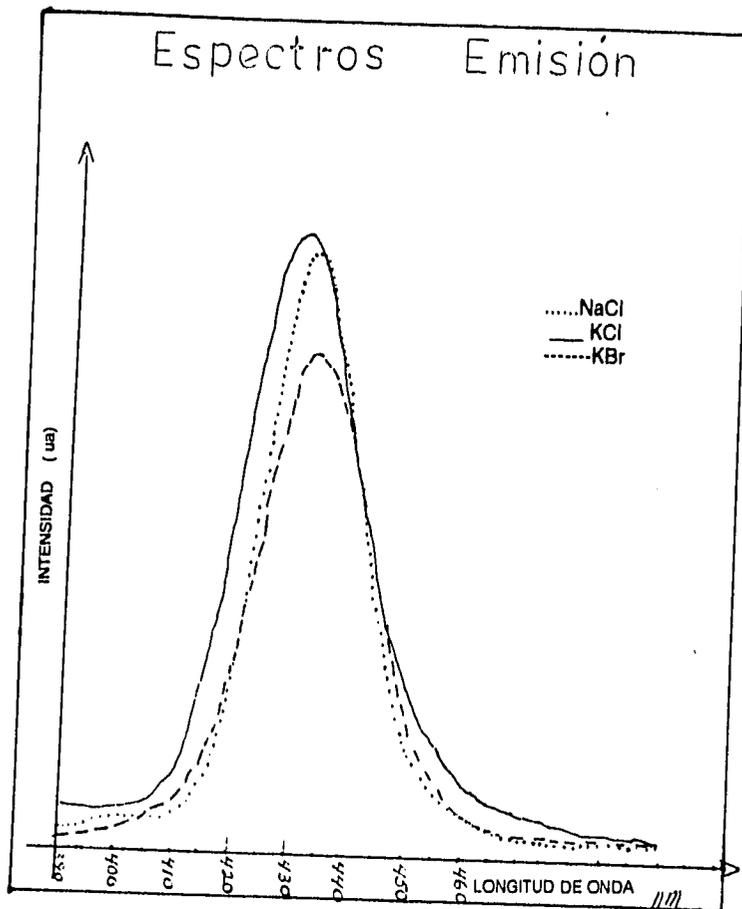


FIG.25

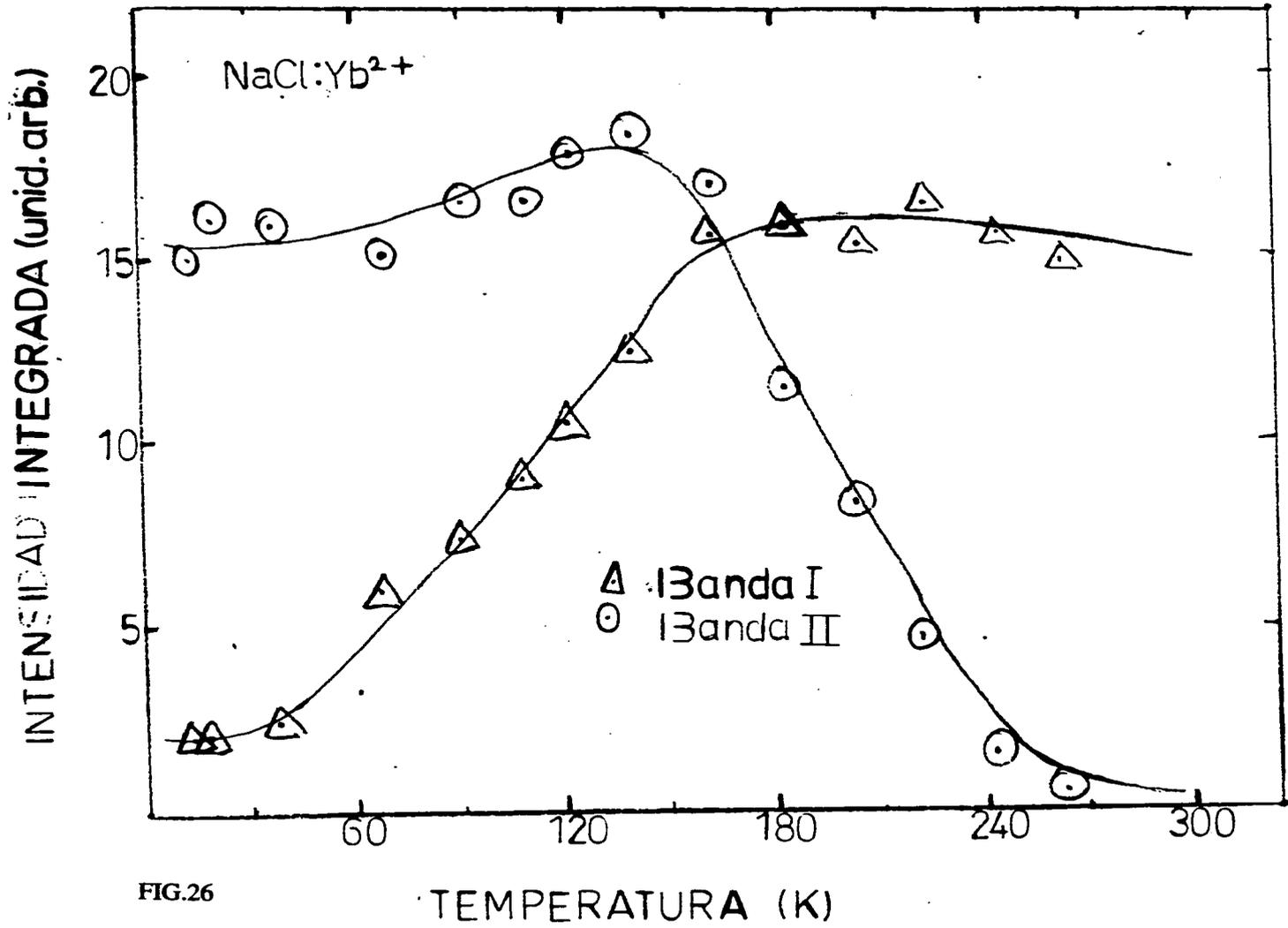


FIG.26

06

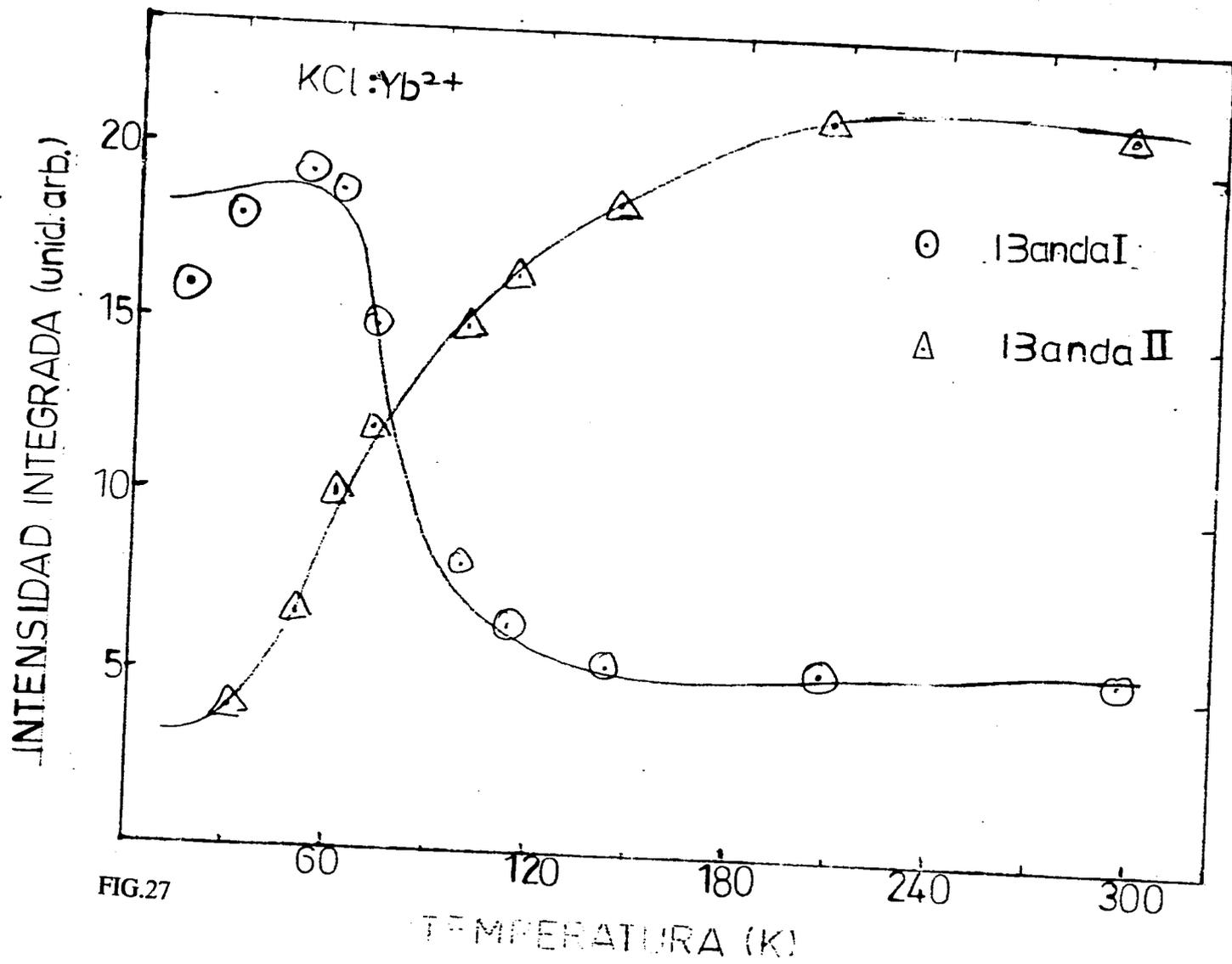
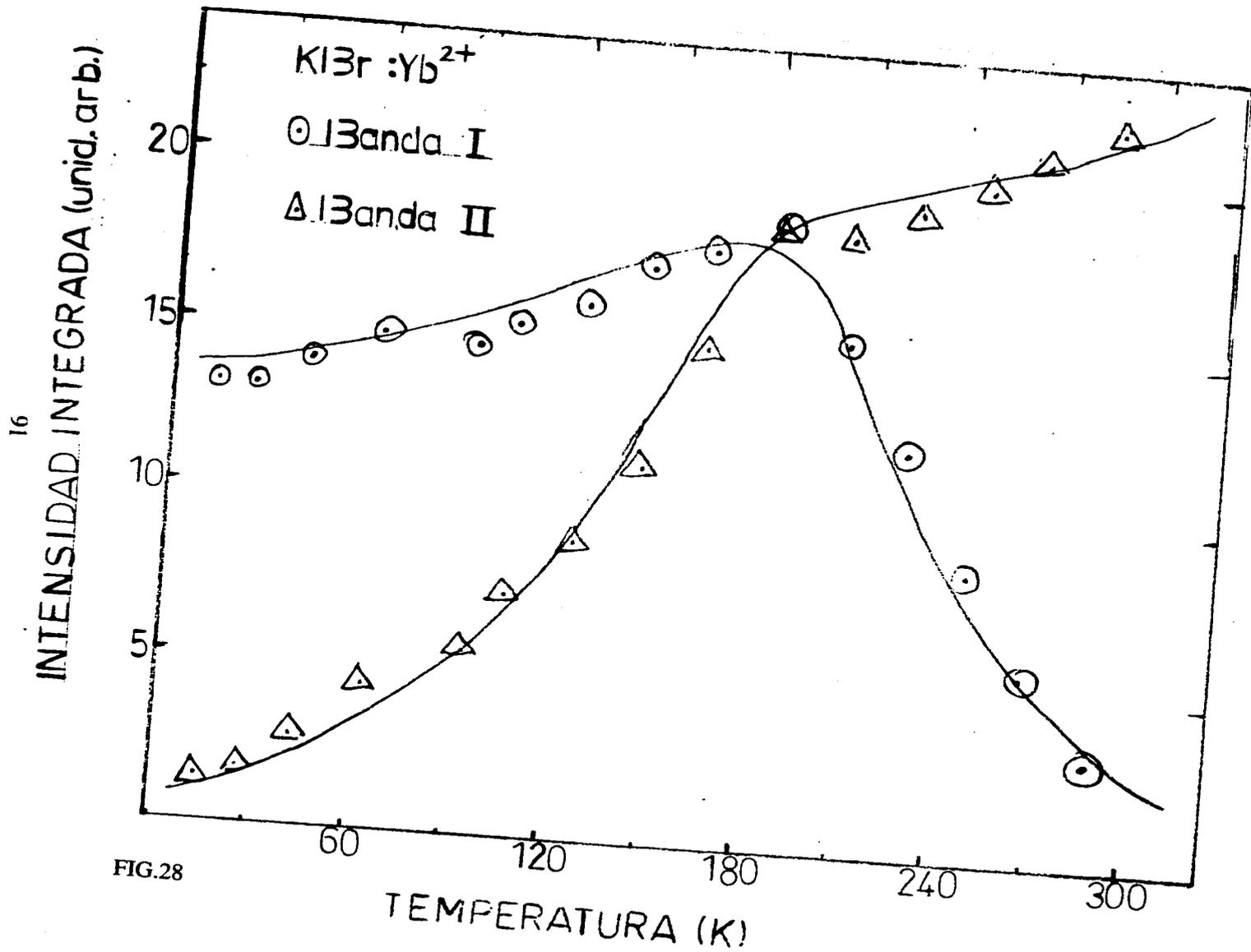


FIG.27



### III.3.- Excitación

En los espectros de excitación de los cristales NaCl, KCl y KBr, dopados con yterbio divalente ( $Yb^{2+}$ ) como activador luminiscente se observan estados energéticos, localizados dentro de las bandas normalmente prohibidas.

Para las dos bandas de emisión de las muestras en consideración se muestran los espectros de excitación figuras (29, 30 y 31). En la tabla número 5 se muestran los valores de longitud de onda, posición y temperatura de las bandas de los respectivos espectros de excitación de las muestras estudiadas.

Cuando se comparan los espectros de absorción con los obtenidos por Bland y Smith<sup>(23)</sup> se encuentra una gran semejanza, como se ve en los espectros de excitación obtenidos.

TABLA # 5

ESPECTROS de EXCITACION						
CRISTAL MUESTRA	EXITACION $\lambda_{EM}$ (nm)	POSICION nm				TEMPERATURA °K
NaCl	398	240	275	340	380	142.2
	431	240	272	339	378	
	400	250	272	340	382	111.3
	433	250	270	340	380	120
KCl	430	270	300	335	374	60.4
	395	270	300	335	374	
KBr	407	280	315	340	382	41.4
	435	280	315	339	381	

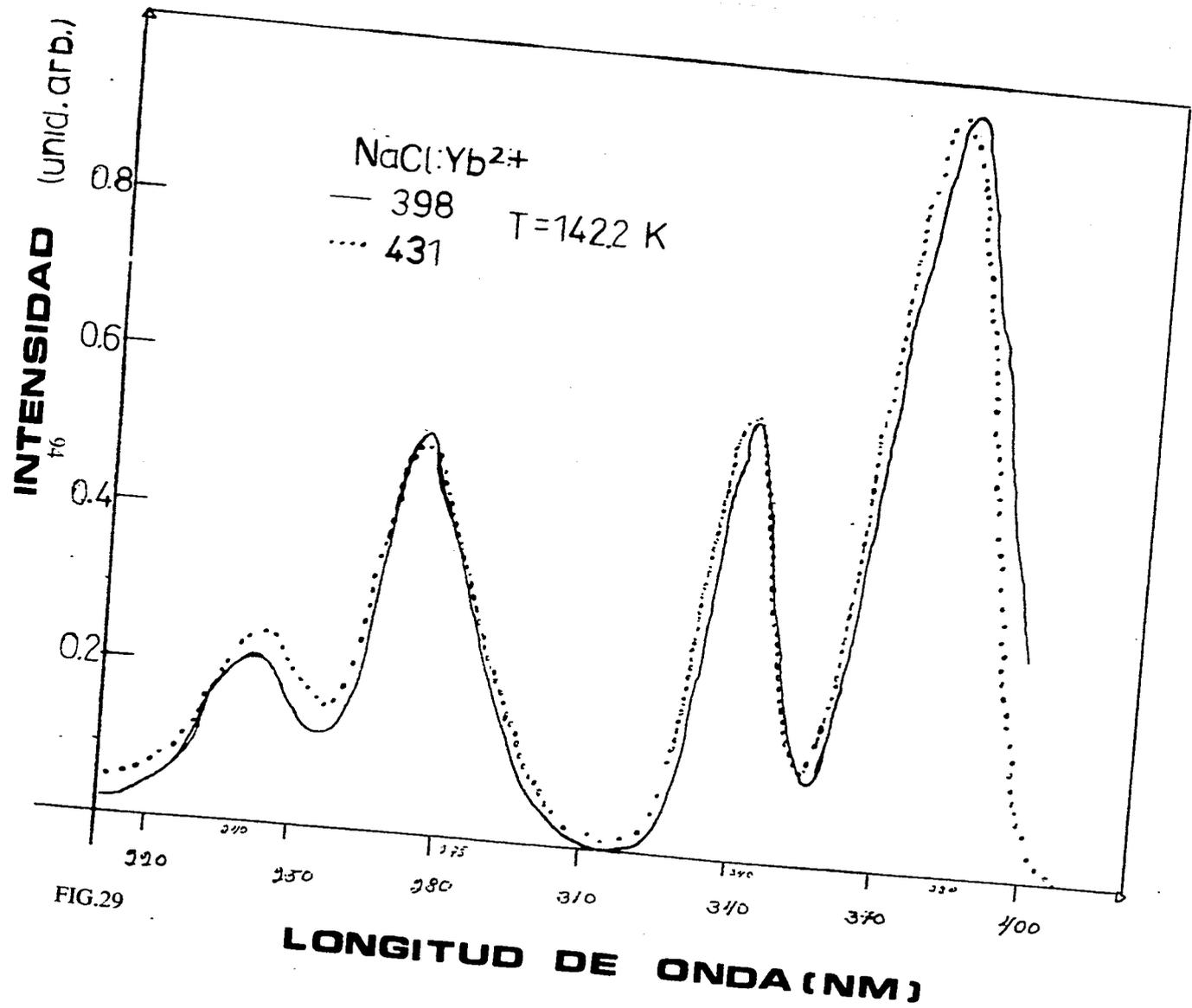


FIG.29

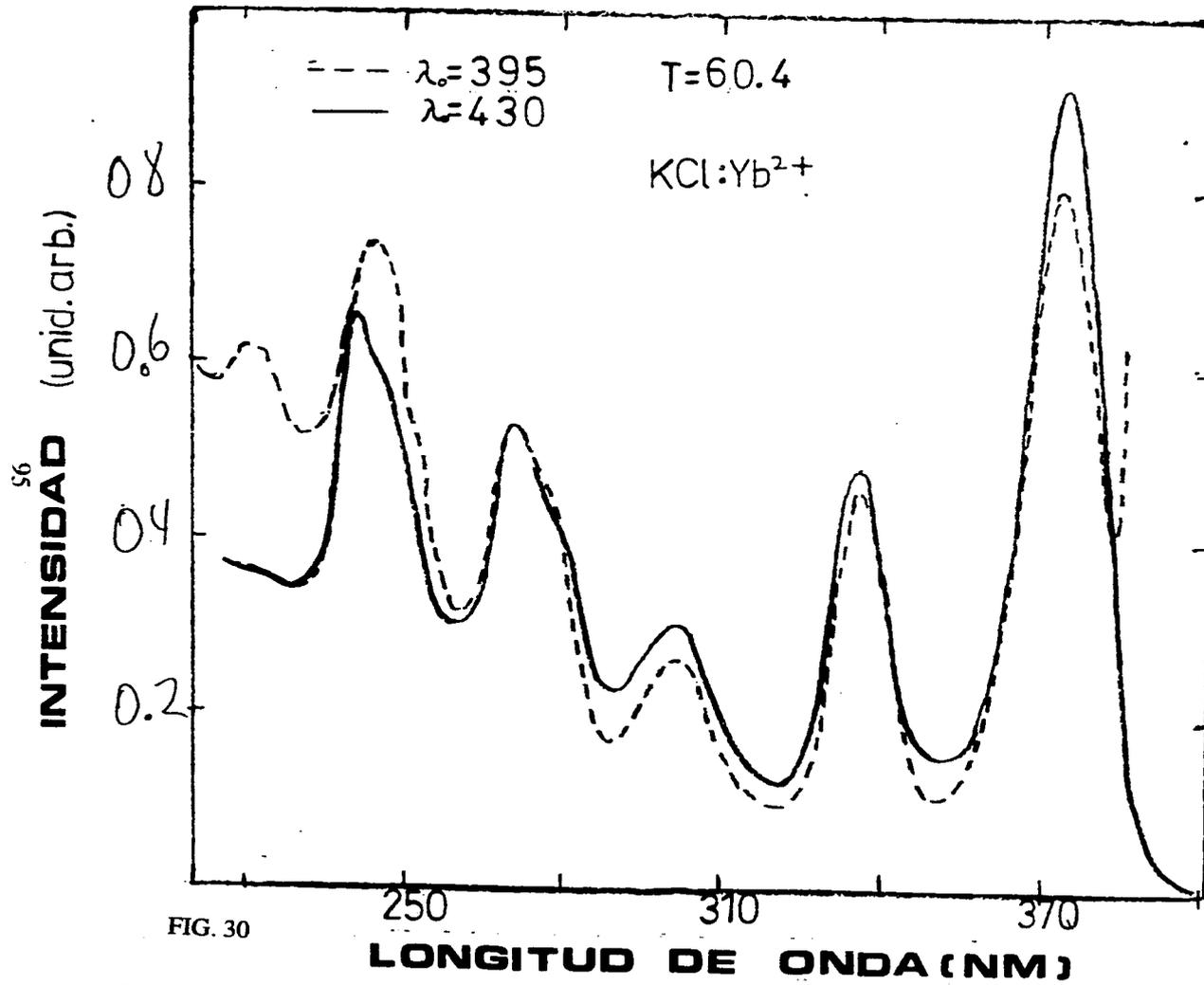


FIG. 30

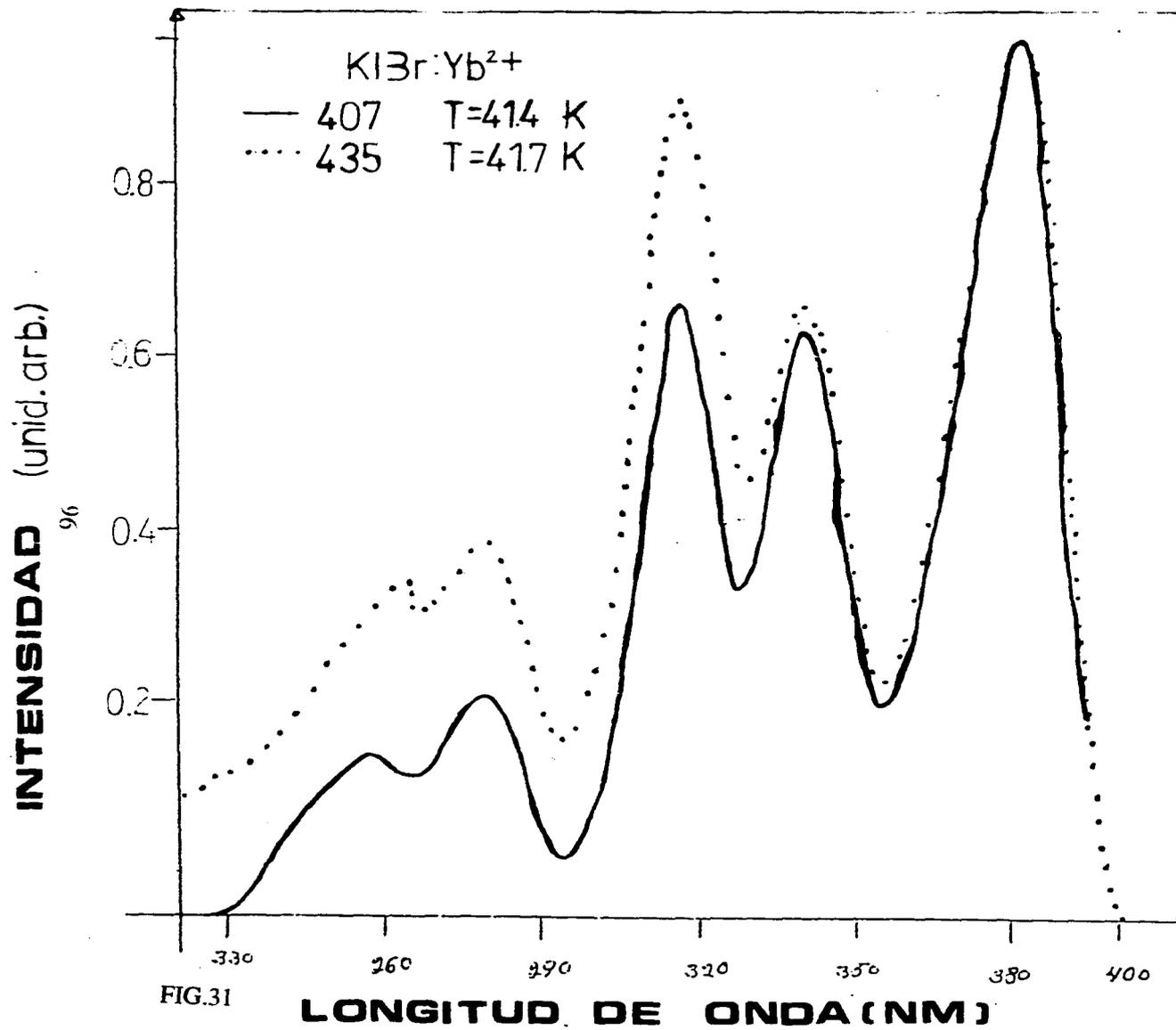


FIG.31

#### **III.4.- Discusión.**

El crecimiento a partir del fundente de monocristales de los halogenuros alcalinos impurificados con iones de Yterbio en concentraciones apropiadas para ser observadas ópticamente, ha presentado dificultades que han impedido un estudio adecuado de este ion en los halogenuros.

El problema más conocido es la impurificación con iones no deseados de las mismas tierras raras como es el caso de europio divalente que además presenta banda de absorción y emisión en la misma región espectral que el yterbio estudiado en este caso.

La experiencia obtenida en este trabajo, indica que el método de impurificación a partir del vapor del yterbio metálico es el que mejores resultados ha generado, en este caso los espectros de absorción presentan características que han sido difícil de observar cuando existe poca concentración de impurezas en estos sistemas.

Por lo anterior la observación de espectros de absorción a temperatura ambiente de intensidad observable nos dio facilidades para encontrar de manera apropiada las posiciones de las bandas, es importante el hecho de que aún cuando el modelo de rompimiento de niveles de la configuración  $4f^{13}5d$ , es complicado y depende de varios términos en la misma proporción, es bastante convincente el esquema en que es necesaria la participación del electrón d, y la observación de dos grupos de bandas que dan fe de la magnitud del rompimiento debido al campo cristalino de simetría octaédrica en el electrón d, además la diferencia de energía entre las bandas de absorción, que representan este rompimiento por el campo cristalino ( $10Dq$ ) está de acuerdo con una dependencia inversa del parámetro de la red, pero hace falta considerar más redes con yterbio para encontrar esta dependencia.

El orden de la magnitud del campo cristalino sobre el electrón 5d es cercano a los  $10000 \text{ cm}^{-1}$  que es un valor encontrado en este tipo de iones divalentes.

Los espectros de absorción nos han servido también para hacer una estimación de la concentración de yterbio introducido, y en promedio tenemos concentraciones de más de 40 ppm en KBr y NaCl. La baja concentración introducida para KCl en la que no hemos conseguido más de 5 ppm, es posiblemente debido a que las condiciones de temperatura de uniformización deben ser diferentes para este caso.

Los espectros de emisión que se obtuvieron también indican que el esquema de interacción en la configuración excitada es el que se propone y coincidimos con la propuesta de Piper<sup>120)</sup> y Tsuboi<sup>119)</sup> en la existencia de un nivel emisor (banda II) de tipo Eu o T2u de menor energía que el primer nivel emisor (banda I) de tipo T1u y separado de este por cerca de 2000 cm<sup>-1</sup>.

Este nivel es de donde provienen las emisiones a temperatura ambiente, el ancho de esta banda tiene un comportamiento anómalo, da la impresión de que a baja temperatura es un doblete a pesar de su baja

intensidad, el ancho aumenta en la figura 22. Se aprecia este comportamiento para Yb en NaCl, los otros cristales presenta un comportamiento parecido.

Adicionalmente cuando baja la temperatura la banda II decrece paulatinamente y la banda I crece para intervalos de temperatura mejor definidos, la posición de la banda de baja energía en emisión es también variable con la temperatura, estando mejor definida.

#### **CAPITULO IV.- Conclusiones.**

La contaminación de cristales de halogenuros alcalinos NaCl, KCl y KBr con Yterbio divalente mediante el proceso de difusión resulta adecuada para obtener muestras dopadas con diferentes concentraciones.

Del estudio de las muestras consideradas se obtuvieron espectros poco conocidos en cristales dopados con Yterbio divalente.

La sencillez de la técnica empleada anima a intentar la obtención de cristales codopados con  $Yb^{2+}$  y otros iones de interés óptico como el cromo (Cr), manganeso (Mn), etc.; en virtud del interés creciente de las propiedades ópticas de cristales dopados con tierras-raras.

El análisis de las bandas de absorción y emisión y el espectro de excitación de cristales de halogenuros alcalinos, permitió observar mayor evidencia de la concentración del yterbio divalente en tales cristales.

## Referencias

- 1.- Seitz., Física de los Sólidos., Frederick C. Brown., Reverté (1970).
- 2.- C. Ruíz M., Trampas de Luz., Fondo de Cultura Económica (1987).
- 3.- H.M. Rosenberg., El Estado Sólido., Aut/140, (1978).
- 4.- P.W. Anderson., Concepts in Solids., Advanced Book Program, (1963).
- 5.- Kittel., Introducción a la Física del Estado Sólido., Reverté S.A.(1976).
- 6.- F. Wooten., Optical Properties of Solids., Academic Press, (1972).
- 7.- B. Henderson., Defects in Crystalline Solids., Arnold, (1972).
- 8.- F. Abelés., Optical Properties of Solids., N.H.P. (1972).
- 9.- Mckelvey., Solid State and Semiconductor Physics., Limusa, (1976).
- 10.- Javier Piqueras, J. Manuel., Problemas de Introducción a la Física del Estado Sólido., Alhambra, (1979).
- 11.- W. Jost., Diffusion., Academic Press, (1960).
- 12.- C. Ruiz y E. Cabrera., Surface Impurity Diffusion., R.M.F. vol. 25, 1976.
- 13.- Charles A.Wertz. y Robb M. Thomson, Física de los Sólidos., Ediciones del Castillo, (1967).

- 14.- C. Marín V., Tesis Física., U.N.A.M., (1989).
- 15.- R. Pérez S., Tesis de Maestría en Física., U. de Sonora., (1988).
- 16.- R.C. Fopp., "Luminiscence and The Solid State", Serie Studies in Inorganic Chemistry, Vol 12, Elsevier 1991.
- 17.- A. A. Kaplyanskii, V.N. Medvedev, and P.L. Smolyanskii., Spectra, Kinetics, and Polarization of the Luminiscence of  $\text{CaF}_2 - \text{Yb}^{2+}$  crystals., Opt. Spektrosk.41, 1043-1050 (1976).
- 18.- A.A. Kaplyanskii, V. N.Mendvedev, and P. L. Smolyanskii., Stress Polarization of Luminiscence and the Structure of the Emitting States of  $\text{CaF}_2 - \text{Yb}^{2+}$  Crystals., Opt. Spektrosk. 42, 136-143 (1977).
- 19.- Taiju Tsuboi, Horst Witzke, and Donald McClure., The  $4f^{13} \rightarrow 4f^{13} 5d$  Transition of  $\text{Yb}^{2+}$  ion in NaCl Crystals., Journal of Luminiscence 24/25 (1981) North-Holland.
- 20.- T.S. Piper.,  $4f$  and  $f^{13} d$  Configurations in a Crystals Field, and the Spectrum of  $\text{Yb}^{2+}$  in Cubic Crystals., The Journal of Chemical Physics. Volume 46 núm 4 15 (1967).

- 21.- M.V. Eremin., The  $4f^{n-1} 5d$  Configuration of Ions in Crystals.,  
(pp. 578-586) (1968).
- 22.- Eugene Loh., Strong-Field Assignment on  $4f^{13} 5d$  Levels of  $Yb^{2+}$  in  
 $SrCl_2$ ., *Phy. Rev. B.* vol. 7, núm 5 (1973).
- 23.- S.W. Bland and M & A Smith., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 18, 1538  
(1985).
- 24.- B.W. Bryant., *Optical Society of America.*, vol 55, Núm.7 (1965).
- 25.- J. Rubio O., Doubly-Valent Rare-Earth ions in Halide Crystals., *J.Phys.*  
*Chem. Solids* vol 52, No.1 174 (1991).
- 26.- J. Fernández y J. García Solé., *Láseres Sintonizables de Estado Sólido.*,  
U.A. Madrid.
- 27.- *Hand Book of Chemistry and Physics*; 6-37, 6-43, 6-38.