



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTO DE LA PRESENCIA DE IMPUREZAS DE
HALOGENO EN LAS PROPIEDADES OPTICAS DEL
PLOMO DIVALENTE EN EL CRISTAL MIXTO
 $KCl_{1-x} Br_x$

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
ENRIQUE ZAMORA ARANGO

DR. JOSE MANUEL HERNANDEZ ALCANTARA
DIRECTOR DE TESIS:



MEXICO, D. F.

2000

279797





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.



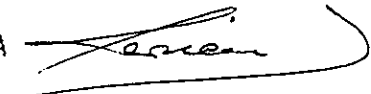
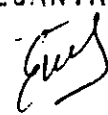
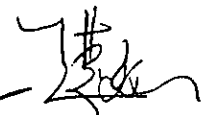
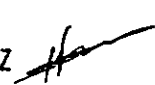

UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO


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: "EFECTO DE LA PRESENCIA DE
IMPUREZAS DE HALOGENO EN LAS PROPIEDADES OPTICAS DEL PLOMO DIVALENTE EN EL
CRISTAL MIXTO KCl Br "
1-x x
realizado por ENRIQUE ZAMORA ARANGO
con número de cuenta 7853440-7 , pasante de la carrera de FISICA.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

- Director de Tesis Propietario DR. JOSE MANUEL HERNANDEZ ALCANTARA 
- Propietario DR. EDUARDO MUÑOZ PICONE 
- Propietario DR. CHUMIN WANG CHEN 
- Suplente DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ 
- Suplente M. EN C. ENRIQUE LOPEZ MORENO 

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO MUÑOZ MORALES
DEPARTAMENTO DE FISICA



Dedico este trabajo a la memoria de los muertos que alumbran mi camino:

En especial:

A mis padres Ernestina y Ezequiel

A mi hermana Bertha

A los vivos que me permiten seguir vivo:

Leticia del Carmen, mi mujer

Diego y Rodrigo, mis hijos

A mis hermanos y a todos aquellos que de alguna forma influyeron en mi formación.

A Dios, que me disculpa de mi ateísmo

Agradecimiento:

No puedo dejar de agradecer a todos aquellos que de una u otra forma han permitido que se culmine este trabajo. Bajo el supuesto de que el tiempo es vida agradezco especialmente a quien ha dispuesto gran parte de su tiempo para que se concluyera este trabajo: al Dr. José Manuel Hernández Alcántara.

También agradezco su tiempo a los Doctores Wang Chumin, Enrique López Moreno, Eduardo Muñoz Picone, y Héctor Murrieta quienes en la revisión con sus atinados comentarios permitieron que mejorara la calidad de este trabajo.

Debo agradecer a mis amigos del Colegio de Ciencias y Humanidades: José de Jesús Bazán Levy, Alfonso Lopez Tapia, Rafael Familiar González, Zoilo Ramírez Maldonado y Angélica Galnares Campos, todo el apoyo que siempre he recibido de ellos.

*Finalmente agradezco la ayuda invaluable que me proporcionaron en un momento difícil de mi vida, a los Ingenieros:
Raúl Pérez Picasso y Raymundo González*

**EFFECTO DE LA PRESENCIA DE HALÓGENO EN LAS
PROPIEDADES ÓPTICAS DEL PLOMO DIVALENTE**

EN EL CRISTAL MIXTO $KCL_{1-x}BR_x$

ENRIQUE ZAMORA ARANGO

ÍNDICE

I	Índice	i
1.	Introducción	1
2.	Conceptos Básicos	4
2.1.	Generalidades	4
2.2.	Cristales Mixtos de Halogenuros Alcalinos	8
2.2.1.	Cristales Mixtos Sustitucionalmente Ordenados	8
2.2.2.	Cristales Mixtos Sustitucionalmente Desordenados	9
2.3	Defectos en cristales	11
2.3.1	Defectos Térmicos Puntuales	12
3.	Propiedades Ópticas de Cristales con Impurezas	14
3.1	Absorción Óptica	14
3.1.2	Modelo Elemental para la Absorción Óptica. Espectro de Absorción de la luz	15
3.2	Luminiscencia. Espectro de emisión	18
4.	Niveles de Energía de los iones dentro de los sólidos iónicos	22
4.1	Interacción del Ion con las vibraciones de la red	23
4.2	Iones Ópticamente activos dentro del Sólido	23
4.3	Influencia de las imperfecciones Puntuales	24
5.	Propiedades Ópticas de Impurezas tipo talio en cristales de Halogenuros Alcalinos	27
5.1	Información Experimental sobre absorción y Emisión de los fósforos en los Halogenuros Alcalinos	29
5.1.1	Absorción	29
5.1.2	Emisión	33

6.	Modelos Teóricos	35
6.1	Esbozo de los modelos existentes	35
6.1.1	Aproximación Molecular Adiabática	36
6.1.2	Modelo de Coordenada Configuracional	37
6.1.3	Modelos en un espacio multidimensional	38
	a) Efecto Jahn- Teller	
	b) Efecto Jahn-Teller Estático y Dinámico	
6.2	Tratamiento teórico de la absorción	41
6.2.1	Aproximación con el núcleo fijo, calculo de Orbitales moleculares	41
6.2.2	El problema vibrónico	41
6.2.3	Tratamiento semiclásico y cuantomecánico	42
6.3	Tratamiento Teórico de la emisión	45
6.3.1	El Modelo Jahn-Teller para la emisión	45
7.	Resultados Experimentales	49
7.1	Resultados Previos para el Plomo en Halogenuros Alcalinos	49
7.1.1	Absorción	49
7.1.2	Emisión	50
7.2	Procedimiento Experimental	51
7.2.1	Crecimiento de Cristales	51
7.2.2	Tratamiento Térmico	53
7.2.3	Mediciones Ópticas	53
7.2.4	Fotoluminiscencia	55
7.3	Resultados Experimentales	57
7.3.1	Resultados Experimentales, para el caso: $KCl_1Br_0:Pb^{2+}$	57

7.3.2	Resultados Experimentales, para el caso :KCl ₀ Br ₁ :Pb ²⁺	60
7.3.3	Resultados Experimentales para Cristales Mixtos: Para el caso :KCl _{1-x} Br _x : Pb ²⁺ (0<x<1)	60
7.3.3.1	Absorción Óptica en cristales Mixtos	60
7.3.3.2	Emisión en cristales Mixtos	64
7.3.3.3	Estudio de los picos luminiscentes A _T y A _X como función de la temperatura	69
7.4	Conclusiones	72
7.5	Bibliografía	74

1.- INTRODUCCIÓN

El entendimiento de los procesos luminiscentes que ocurren en materiales sólidos constituye uno de los principales objetivos de investigación de una gran cantidad de investigadores en el mundo, desde principios de este siglo. Un factor importante que ha influido en el amplio desarrollo en los últimos años de este campo de investigación es su gran aplicación tecnológica y comercial. Los materiales luminiscentes son ampliamente utilizados en los tubos de rayos catódicos para radar y televisión, así como en una gran variedad de lámparas electroluminiscentes que pueden usarse para convertir luz invisible en visible (ultravioleta en visible o infrarroja en visible). Así también se buscan materiales sólidos luminiscentes que puedan utilizarse como láseres entonables de estado sólido para reducir su costo de producción⁽¹⁾.

En este trabajo se estudiarán procesos luminiscentes en cristales mixtos de halogenuros alcalinos contaminados con plomo divalente. Las propiedades ópticas de los iones divalentes en monocristales son un tema de investigación de una amplia tradición, de tal forma que en el caso del plomo divalente existe bastante información y un conocimiento casi completo sobre los procesos electrónicos que dan lugar a las diferentes bandas observadas, ya sea en absorción o en emisión en la región ultravioleta y azul del espectro. En relación con los resultados más importantes se tiene lo siguiente: como en todos los iones del tipo ns^2 se observan tres bandas de absorción, asignadas a transiciones del estado base al estado excitado de la configuración (ns, np) que son: $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u} (^3P_1)$, que es una transición permitida por espín-órbita llamada banda A; $^1A_{1g} \rightarrow ^2E_u + ^3T_{2u} (^3P_2)$ inducida por las vibraciones de la red, llamada banda B

(difícil de observar) y $A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}({}^1P_1)$ que es una transición permitida del tipo dipolar eléctrica llamada banda **C** y que siempre es más intensa que la banda **A**.

La excitación en la banda **A** produce a temperaturas menores que la ambiente, dos emisiones que hasta ahora han sido explicadas por un modelo el cual toma en cuenta la posibilidad de la existencia de más de un mínimo en la superficie adiabática de la energía potencial (APES) de los niveles excitados y que son generados por la acción conjunta del desdoblamiento espín-órbita y la interacción electrón-red, mas un efecto Jahn-Teller (J-T) dinámico (a este modelo se le llama modelo de Fukuda). Estas emisiones son representadas como A_T (alta energía) y A_X (baja energía) por sus características de origen en los mínimos asociados al acoplamiento con modos de simetría tetragonal A_T o de menor simetría A_X respectivamente. El modelo de Fukuda explica también la estructura observada en las bandas **A** y **C** de absorción explicando la asimetría o doblete de la banda **A** y la estructura de triplete de la banda **C**. En este trabajo se estudiarán ciertas características específicas del proceso de absorción y emisión en cristales mixtos de halogenuros alcalinos contaminados con plomo divalente; así, se plantea como objetivo principal, el averiguar la posibilidad de tener en los sitios cercanos al ion divalente ópticamente activo, impurezas de halógeno del cristal mixto y observar la influencia de ellos en las diferentes transiciones que ocurren por absorción y emisión estimulada de luz.

Es importante resaltar que, a pesar de que la existencia de dos bandas de emisión para los iones del tipo del ion divalente de plomo (talio monovalente, indio monovalente, estaño divalente, y bismuto trivalente) esta bien documentada por el acoplamiento a los modos vibracionales de los ligantes más cercanos, es escasa la bibliografía sobre el efecto de los iones de halógeno de diferente tipo en sitios cercanos a la impureza ópticamente activa y no existe en la literatura reciente ni anterior estudios relacionados con el tema de esta tesis. Por último mencionaremos que este trabajo ha sido desarrollado dentro del proyecto

relacionado con la formación de agregados de impurezas en los cristales de halogenuros alcalinos, en el Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM.

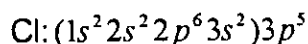
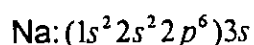
2.- CONCEPTOS BÁSICOS

2.1 Generalidades

Un sólido se forma generalmente cuando un líquido o un vapor se enfrían a una temperatura suficientemente baja como para que las fuerzas interatómicas o intermoleculares superen a las de agitación térmica. Una clase de sólido que es de nuestro interés es la de tipo cristalino, dado que pueden crearse con relativa facilidad en el laboratorio. La estructura cristalina resulta de la energía de cohesión del sólido, siendo esta consecuencia de la interacción de las cargas atómicas por vía de la interacción electrostática. Los compuestos sólidos de tipo cristalino que estudiaremos en este trabajo, son los que se forman con un elemento de la columna I (halógenos) y un elemento de la columna VII (metales alcalinos) de la tabla periódica; estos reciben el nombre de halogenuros alcalinos. Estos son cristales iónicos en los que su energía de enlace tiene su origen prácticamente en las capas completas, de los iones negativos de halógeno y de los iones positivos alcalinos. Los halógenos por ser electronegativos tienden a atrapar electrones para así completar sus capas electrónicas; de esta forma ellos tienden a adquirir un electrón adicional y se vuelven iones negativos.

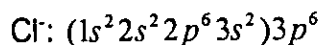
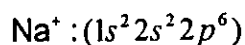
Por otro lado los metales alcalinos son electropositivos y ellos tienen uno o más electrones fuera de una capa cerrada, esos electrones externos son cedidos para formar un ion positivo, de este modo aparece el enlace debido a fuerzas atractivas de tipo coulombiano⁽²⁾.

Un caso representativo del enlace iónico lo presenta el NaCl. La configuración electrónica normal de cada elemento por separado es:



en donde los electrones de valencia están indicados fuera del paréntesis, lo cual indica capas electrónicas cerradas u orbitales completamente ocupados.

Bajo el supuesto que el enlace en NaCl es cien por ciento iónico, los iones tienen las configuraciones:



De aquí que las capas de valencia 3s y 3p del Cl⁻ está llena y la del Na⁺ está vacía. Los iones Cl⁻ adyacentes están aproximadamente en contacto en NaCl y los orbitales 3p pueden traslaparse un poco para formar una banda de valencia angosta 3p. Esta banda esta compuesta de orbitales anionicos solamente. Los orbitales 3s y 3p del ion Na⁺ pueden también traslaparse para formar una banda, la banda de conducción. Esta banda esta formada solamente de orbitales cationicos

y está vacía de electrones bajo condiciones normales dado que la "brecha" de energía de la banda es $\approx 7\text{eV}$. La estructura de la banda del NaCl es muy parecida a la de un aislador, pero con el detalle adicional que la banda de valencia esta compuesta de orbitales anionicos y la de conducción de orbitales cationicos. Cualquier movimiento de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción puede ser visto como transferencia de carga de regreso del Cl^- al Na^+ .

Desde el punto de vista de la estructura el NaCl es el más simple y una de las formas más comunes de los cristales iónicos. El modelo geométrico de éste, consiste en un cristal cúbico con iones de sodio (positivo) alternando con iones de cloro (negativo) en la red. La celda unidad se muestra en la figura 1; allí aparece una configuración "cubica centrada en las caras".

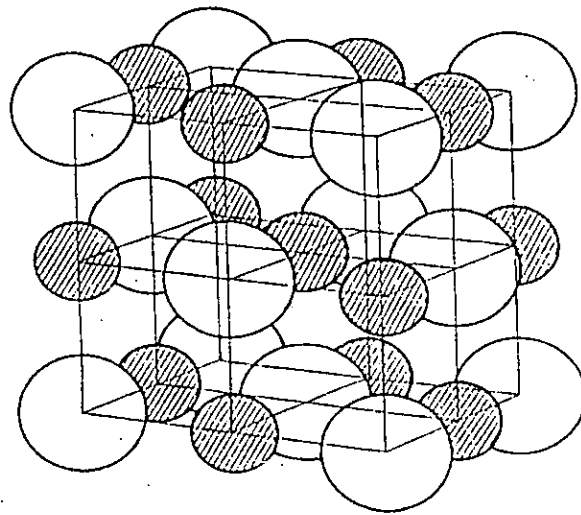


Fig. 2.1 La red cristalina de Cloruro de Sodio (el Na^+ esta sombreado)

Cada ion cloro (Cl^-) en cada esquina, se encuentra rodeado por otros siete cubos unidad. Existen ocho iones (Cl^-) por celda unidad en cada esquina y ellos contribuyen a una carga total de uno. Existen también sus (Cl^-) en la posición centrada en las caras y cada una esta rodeada por una celda unidad. Así estos contribuyen con tres cargas negativas a la celda unidad.

Cada ion positivo de sodio (Na^+) en el centro de las aristas del cubo esta rodeada con otras tres celdas unidad. Existen doce de esos iones Sodio y ellos contribuyen a tres cargas positivas por celda unidad. Finalmente existe un ion sodio en el centro del cubo, haciendo un total de cuatro cargas positivas por celda unidad. Queda así equilibrada la carga negativa de modo tal que la celda es eléctricamente neutra⁽²⁾.

En las Tablas I, II III y IV se muestra una lista de cristales iónicos así como algunos datos relevantes de los mismos^(3),18).

TABLA I

COMPUESTO	BANDA PROHIBIDA DE ENERGÍA (aproximado) (Ev)
LiF	11
LiCl	9.5
NaF	11.5
NaCl	8.5
NaBr	7.5
KF	11
KCl	8.5
KBr	7.5
KI	5.8

TABLA II

Energía de la red para algunos halogenuros alcalinos			
Componente	a_0 (Å)	E_L cal. (eV)	E_L exp. (eV)
LiCl	2.57	8.4	8.6
NaCl	2.81	8.0	7.9
KCl	3.14	7.1	7.1
RbCl	3.27	6.9	7.0
CsCl	3.56	6.5	6.7
LiBr	2.74	7.9	8.2
NaBr	2.97	7.5	7.5
KBr	3.29	6.8	6.8
RbBr	3.42	6.6	6.6
CsBr	3.71	6.2	6.4

a_0 = parámetro de red; E_L cal=Energía de la red calculada E_L expl=Energía de la red experimental.

TABLA III

RADIO IÓNICO (Å)			
Catión		Anión	
Li ⁺	0.9	F ⁻	1.19
Na ⁺	1.21	Cl	1.65
K ⁺	1.51	Br ⁻	1.8
Rb ⁺	1.5	I ⁻	2.01
Cs ⁺	1.8		
Tl ⁺	1.51(G), 1.44(P)		
Pb ²⁺	1.17(G), 1.21(P)		

(G)Goldshmidt (P) Pauling.

TABLA IV

Punto de fusión de algunos halogenuros alcalinos	
Compuesto	Temperatura (K)
LiCl	887
NaCl	1074
KCl	1045
RbCl	988
CsCl	918
LiBr	823
NaBr	1023
KBr	1013
RbBr	953
CsBr	909

2.2 CRISTALES MIXTOS DE HALOGENUROS ALCALINOS

Un cristal mixto se forma por la cristalización conjunta de dos cristales isomórficos como por ejemplo KCl y KBr. El ser isomórfico no es la única condición para la formación de un cristal mixto, otra condición es que las constantes de la red de las componentes del cristal deben ser comparables⁽³⁾. La distribución de la mezcla de átomos puede tener lugar de dos formas: intersticialmente o sustitucionalmente. A su vez en cristales mixtos sustitucionales existen dos tipos: ordenados y desordenados. Los halogenuros alcalinos mixtos son del tipo desordenados sustitucionalmente

2.2.1 CRISTALES MIXTOS SUSTITUCIONALMENTE ORDENADOS

Decimos que un cristal es sustitucionalmente ordenado cuando la estructura de todas las celdas unidad a través del cristal es estrictamente idéntica. En otras palabras si movemos, por cualquier translación de la red, todos los átomos de una celda unidad son puestos en coincidencia con átomos idénticos en otra celda unidad. Esto significa que si uno aplica elementos de simetría de los grupos espaciales de un cristal mixto a los átomos o moléculas como un todo, esos átomos o moléculas coincidirán con los átomos o moléculas mezclados de manera idéntica en cualquier otra celda unidad del cristal.

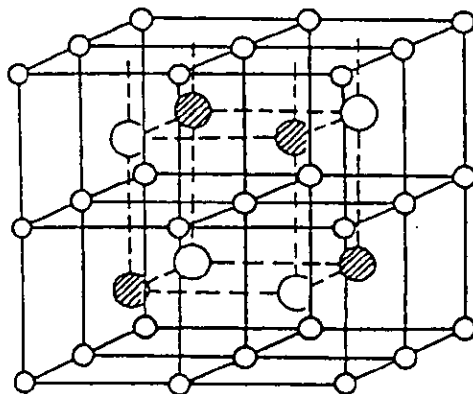


Fig. 2 Celda primitiva unidad de Heusler, aleación construida con tres clases de átomo

Si, en un cristal con superestructura, partículas (moléculas o átomos) de una componente son reemplazadas por partículas de la otra componente, el cristal resultante tendrá una estructura ligeramente diferente de aquella del cristal de una de sus componentes. El arreglo mutuo de átomos será prácticamente el mismo, y los parámetros de la red diferirán de manera insignificante. Este hecho

justifica el que sea nombrado como "superestructura". En la figura 2 se muestra una celda primitiva unidad de una aleación de Heusler, construida con tres clases de átomos. Si los átomos están distribuidos de una manera al azar y cada sitio esta ocupado por un átomo "promedio", la celda unidad se reduce por un factor de 16, entonces el cubo grande de la figura puede ser reemplazado por 8 cubos pequeños centrados en el cuerpo. Una celda unidad obtenida de una superestructura como un resultado de una mezcla de átomos sobre varias posiciones es llamada una subcelda⁽⁴⁾.

2.2.2 CRISTALES MIXTOS SUSTITUCIONALMENTE DESORDENADOS

Los cristales con superestructura caen dentro del dominio de las soluciones sólidas. Esta superestructura se forma por una disminución en la temperatura en una solución sólida con sustitución desordenada parcial o completa.

En varios cristales el desorden sustitucional puede ocurrir en tres formas. Primero, múltiples posiciones cristalográficas dentro de la misma celda que pueden estar parcialmente ocupadas. En segundo lugar, las posiciones pueden estar completamente ocupadas solamente en algunas celdas unidad. Tercero, partículas químicamente diferentes pueden estar ocupando la misma posición cristalográfica.

Si una partícula representa una molécula y no un átomo, el desorden sustitucional puede ser debido al hecho que una partícula puede tener diferentes conformaciones u orientaciones en el cristal.

En el caso de los cristales mixtos de halogenuros alcalinos⁽⁵⁻⁹⁾ se tiene que estos presentan propiedades físicas análogas a aquellas correspondientes a las de sus componentes puras.

La dependencia de cada propiedad con la composición varía de sistema a sistema y de propiedad a propiedad. En muchos casos la propiedad cambia monótonamente en forma lineal o aproximadamente lineal con la mezcla. En pocos casos la dependencia de la propiedad con la composición es altamente no lineal y aún más, en algunos casos las propiedades físicas se manifiestan con valores mucho mayores que en los respectivos de sus componentes del cristal. Tobolski⁽¹⁰⁾ ha mostrado que para los cristales iónicos como los halogenuros alcalinos la miscibilidad completa es posible para cierta temperatura por encima de $T=4.5\delta^2$ siendo δ la diferencia en porcentaje de la constante de la red de cada halogenuro de la mezcla.

Para halogenuros alcalinos a temperatura ambiente δ se encuentra entre 5 y 6% aproximadamente. Por otro lado también se ha demostrado que la miscibilidad depende de la presión.

Para valores de δ entre aproximadamente 6 y 13 por ciento la miscibilidad es parcial a temperatura ambiente y completa a 550°C. Para valores grandes de δ se observan siempre dos fases y especialmente a temperatura ambiente las fases son muy cercanas a las componentes puras originales.

Es comúnmente aceptado que en una solución sólida tal como KCl-KBr los iones Cl⁻ sustituyen a los iones Br al azar en la red de KBr. Las redes de superestructura las cuales caracterizan cristales sustitucionalmente ordenados tal como ocurre en muchas aleaciones nunca han sido observadas en los cristales mixtos de halogenuros alcalinos⁽⁴⁾.

En el caso de solubilidad limitada (cuando las componentes son del mismo tipo de estructura) los límites de la solubilidad son esencialmente diferentes: los iones más pequeños se disuelven más fácilmente que los iones grandes. Las reglas de sustitución de aniones son las mismas que para cationes. Las curvas de calores de mezclado son simétricas. Su máximo está cerca de la composición equimolar. Los valores máximos del calor de mezcla⁽¹⁰⁾ están entre 300-800 cal/mole.

Otras propiedades importantes de los cristales mixtos de halogenuros alcalinos se enuncian a continuación:

1. En todos los sistemas de cristales mixtos de halogenuros alcalinos, la densidad de dislocaciones se incrementa con el grado de la mezcla y es máxima para la composición equimolar.
2. La dependencia de la composición y la constante de red en los sistemas mixtos de halogenuros alcalinos está representada por la ley de Vegard^(10,11).

$$a = xa_1 + (1-x)a_2$$

En la cual x , representa el porcentaje de la mezcla, a el radio iónico del cristal mixto. a_1 el radio iónico de una componente y a_2 el radio iónico de la otra componente.

3. La dependencia del módulo de elasticidad con la composición es aproximadamente lineal.
4. Los halogenuros alcalinos mixtos son ópticamente isotrópicos aunque se vuelven birrefringentes cuando se les somete a esfuerzos uniaxiales.

2.3.- DEFECTOS EN CRISTALES

La descripción física de los cristales reales esta muy lejos de ser puramente geométrica ya que es en la configuración real de un cristal en donde se encuentran contenidas características físicas. Casi todas las propiedades físicas de los sólidos (mecánicas, eléctricas, ópticas etc.) dependen fuertemente de la simetría en la estructura de ellos. De este modo una de las características estructurales de mayor importancia de los cristales reales es la de tener defectos de simetría. Son estas características las que, precisamente determinan las propiedades físicas macroscópicas de los cristales.

Los defectos en los cristales pueden ser clasificados de manera ordinaria por rasgos puramente geométricos, a saber: por el número de dimensiones en las cuales, las alteraciones de la estructura del cristal se extienden a distancias mayores que el parámetro característico de la red. Se distinguen cuatro clases de defectos⁽¹²⁾

Los defectos puntuales son aquellos que como su nombre lo indica, la falla en la estructura esta localizada en puntos aislados del cristal. La magnitud de estos defectos en las tres dimensiones no supera una o varias distancias interatómicas.

A los defectos puntuales pertenecen los **hoyos** o **vacancias**, los **átomos intersticiales**, los **átomos de impureza** en los nudos o en los intersticios y las combinaciones **impureza-hueco**, **impureza-impureza**, huecos dobles y triples, etc.

Los defectos lineales (unidimensionales) se caracterizan en que las alteraciones de la periodicidad se extienden en una dimensión hasta distancias mucho mayores que el parámetro de la red, mientras que en las otras dos dimensiones no superan varios parámetros.

Son defectos lineales las **dislocaciones**. También pueden formarse defectos lineales inestables constituidos por cadenas de defectos puntuales.

Los defectos superficiales (bidimensionales) tienen en dos dimensiones magnitudes mucho mayores que el parámetro de la red y en la tercera no superan varios parámetros de la misma. Los ejemplos típicos son la frontera de grano y las superficies del cristal.

Los defectos espaciales (tridimensionales) son vacíos microscópicos e inclusiones de otra fase. Se producen por lo general durante el crecimiento de los cristales o como resultado de cambios inducidos sobre el cristal.

Los defectos puntuales pueden aparecer en los sólidos por calentamiento (**defectos térmicos**), por irradiación con partículas rápidas (**defectos por irradiación**), por desviación de la composición química del cuerpo (**defectos estequiométricos**) y por deformación plástica.

2.3.1 DEFECTOS TERMICOS PUNTUALES

El mecanismo por el que surgen los defectos puntuales en equilibrio termodinámico lo propuso por primera vez el científico soviético Ya. Frenkel.

En física es bien conocido el fenómeno de sublimación o vaporización de los sólidos. Sobre la superficie de los sólidos igual que sobre la de los líquidos, siempre hay "vapor" constituido por átomos de la sustancia dada. Los átomos que forman la capa superficial del cristal pueden por calentamiento adquirir la energía cinética necesaria para desprenderse de la superficie y pasar al espacio circundante. Frenkel supuso que podían desprenderse no sólo los átomos superficiales, sino también los que se hallan dentro del cristal. Dicho átomo puede trasladarse por el cristal y transmitir su energía a los demás átomos, ocupando al final una nueva posición de equilibrio. Si todos los nudos más próximos de la red están ocupados, este átomo sólo puede alojarse en un intersticio. El nudo que queda vacío se llama hueco o vacancia. Los defectos puntuales en forma de conjuntos de átomos alojados en intersticios y de huecos reciben el nombre de **defectos de Frenkel**⁽¹³⁾

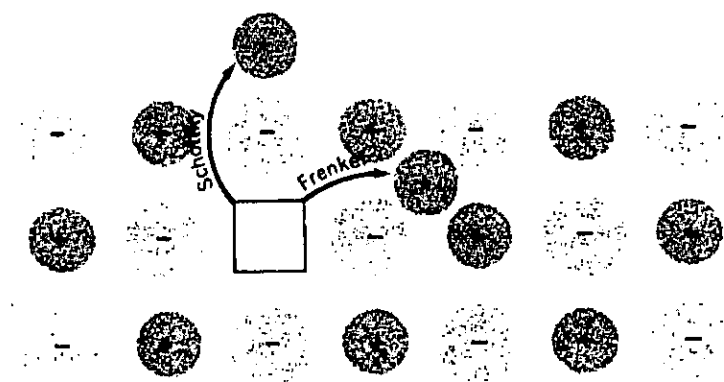


Fig.2.3 Defecto de Frenkel y Defecto Schottky

Los **defectos de Schottky**⁽¹³⁾ se encuentran de ordinario en los cristales con empaquetamiento denso de los átomos, en los cuales la formación de átomos intersticiales es difícil y energéticamente no conveniente. El proceso de formación de los defectos de este tipo, en un cristal, pueden transcurrir como sigue. Algunos átomos de la capa próxima a la superficie, en virtud del movimiento térmico pueden resultar en estado de disociación "parcial", es decir, pueden salir del cristal a la superficie (fig.2.3). El hueco así formado emigra después por dentro del volumen del cristal

La formación de los defectos de Schottky hace que disminuya la densidad del cristal, ya que el volumen aumenta y la masa se mantiene constante. Cuando se forman los defectos de Frenkel la densidad no varía porque el volumen del cristal no cambia. Las mediciones de las densidades revelan que, por ejemplo, para los cristales de los halogenuros alcalinos puros los defectos predominantes son los de Schottky y para los halogenuros de plata, son los defectos de Frenkel.

Las vacancias son defectos muy comunes y generalmente aparecen cuando la temperatura es tal que rompe los enlaces atómicos. Estas vacancias tienen dos efectos principales:

- Permiten la difusión de iones a través del cristal

- Actúan como atrapadores de electrones, dando lugar así a los llamados centros de color.

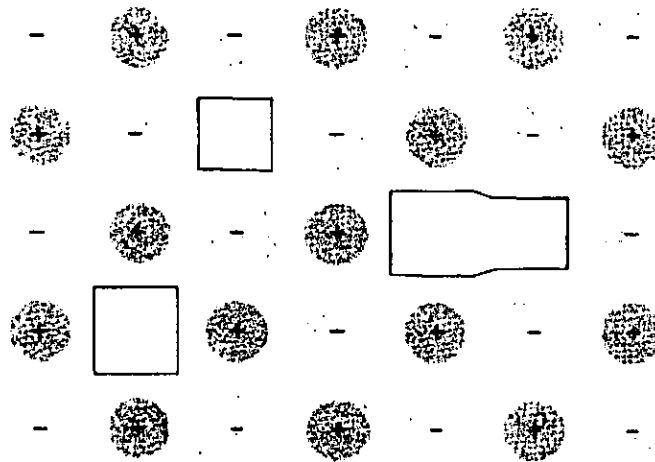


Fig 2.4. Un plano de un cristal de un Halogenuro Alcalino en el que se muestran una vacante de un ion positivo, una vacante de un ion negativo y un par de vacantes de signos opuestos asociadas.

3.- PROPIEDADES ÓPTICAS DE CRISTALES CON IMPUREZAS

Una de las formas de investigar las propiedades ópticas de los sólidos cristalinos es por medio del estudio de sus espectros de "absorción óptica" y "fotoluminiscencia" respectivamente.

Muchas propiedades ópticas de los sólidos cristalinos; son propiedades de conjunto, mientras que otras están relacionadas con las imperfecciones. Estas últimas resultan importantes para entender el comportamiento de las imperfecciones inmersas en el sólido cristalino considerado.

3.1 ABSORCIÓN ÓPTICA

Varias clases de transiciones características de los electrones de la impureza en un sólido dan lugar a la absorción óptica. Un electrón puede absorber un cuanto de energía electromagnética y pasar a un estado de energía superior, así como ocupar niveles de vibración o rotación superiores. Además los niveles electrónicos pueden interactuar permitiendo la excitación por la absorción de luz.

Uno de los métodos más poderosos para el análisis de la estructura electrónica de muchas clases de sólidos es la espectroscopía óptica, ya que proporciona una comprobación cuantitativa de las predicciones de la Mecánica Cuántica, así como de las energías correspondientes de los estados permitidos en cualquier modelo particular de estructura electrónica o de enlace.

Si consideramos a los cristales de halogenuros alcalinos observamos que estos son materiales transparentes en toda la región visible del espectro, pero al agregarle impurezas, estas son capaces de absorber en el visible produciéndoles una coloración característica; por esto son llamados centros de color. Cada clase de centro de color absorbe una longitud de onda característica, siendo la intensidad de esta absorción proporcional a su concentración.

3.1.1 MODELO ELEMENTAL PARA LA ABSORCIÓN ÓPTICA

Espectro de Absorción de la Luz

Cuando un haz de radiación monocromática u homogénea traspasa una sustancia debido a la reflexión y absorción, su intensidad disminuye. Supongamos que la fracción de la energía en el extremo del cuerpo (que sale en dirección contraria) sea R , magnitud que lleva el nombre de factor de reflexión. Si la intensidad de la luz incidente es I_0 y la reflejada I_R , entonces:

$$R = I_R / I_0$$

la dependencia del factor de reflexión con respecto a la frecuencia ν , $R(\nu)$ o la longitud de onda λ , $R(\lambda)$, se llama espectro de reflexión⁽¹²⁾.

Designemos por I a la intensidad de luz que incide en la capa dx , como se muestra en la figura 3.1.

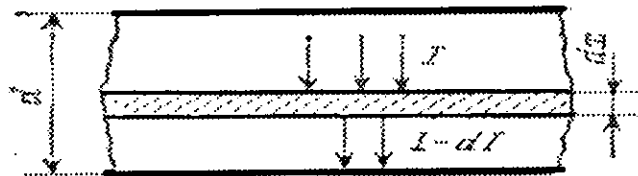


Fig. 3.1. Absorción de luz por un material en una capa dx

En este caso debido a la absorción de la luz en esta capa la intensidad de la radiación se reduce en la magnitud dI . La cantidad de energía absorbida dI es proporcional a la cantidad de energía incidente en la capa y al espesor de la capa absorbente:

$$-dI = \alpha dx$$

El coeficiente de proporcionalidad α , que expresa la cantidad de energía absorbida del haz por capa de espesor unidad, se llama coeficiente de absorción.

De la ecuación anterior se obtiene, integrando de cero a d :

$$I = I_0 \exp\{-\alpha d\}$$

en el cual d es el espesor del material considerado. La magnitud α es un factor que depende de las características del medio absorbente y de la longitud de onda de la radiación, e I_0 la intensidad de la radiación incidente.

La dependencia del coeficiente de absorción respecto de la frecuencia, $\alpha(\nu)$ o de la longitud de onda $\alpha(\lambda)$, se llama espectro de absorción de la sustancia.

Ahora supongamos que se tienen N centros de absorción; designemos con σ a la probabilidad de absorción de fotón debida a un centro absorbente. En otras palabras σ es la sección eficaz de absorción de un fotón en la unidad de tiempo. Esta sección eficaz σ depende de la energía del fotón y de la naturaleza de los centros absorbentes; si por otro lado consideramos que l_f es la longitud de recorrido medio de un fotón dado por:

$$l_f = (\sigma N)^{-1}$$

entonces el coeficiente de absorción

$$\alpha = \frac{1}{l_f}$$

representa la probabilidad de absorción del fotón en la unidad de longitud. Si suponemos que en el material se tienen centros de absorción de diferente naturaleza y si N_i es el número de centros de absorción caracterizados por una sección eficaz σ_i , entonces:

$$\alpha_i(\nu) = \sigma_i N_i$$

así el factor de absorción total de la sustancia α es la suma de los factores parciales de absorción:

$$\alpha(\nu) = \sum \alpha_i(\nu) = \sum \sigma_i(\nu) N_i$$

Por lo tanto el espectro de absorción total se compone de los espectros de absorción de los distintos centros de absorción.

Uno de los problemas relacionados con el proceso de absorción es el de la determinación del número de centros absorbentes que se encuentran en el cristal. Desde el punto de vista experimental se sabe que el número de centros absorbentes está dado por:

$$N = c \int \alpha(\nu) d\nu.$$

en la cual c resulta casi independiente de N y de la temperatura, la relación entre N y $\alpha(\nu)$ se puede obtener considerando un modelo semiclásico para la impureza.

Si el centro absorbente se representa como un oscilador armónico inmerso en un dieléctrico en el cual se introduce la cantidad f llamada "constante de oscilador"; se demuestra, que el factor de absorción integrado está relacionado con N y f por:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = (2\pi^2 e^2 h / nmc^2)(E_0 / E_f)^2 Nf$$

donde N representa el número de defectos por unidad de volumen, E_0 es el campo eléctrico promedio en el medio E_f es el campo local eléctrico en el defecto y los símbolos restantes son los usuales. Esta ecuación fue obtenida por Smakula que en forma final tiene la expresión:

$$Nf = (\text{constante})(10^{17} n / (n^2 + 2)^2 \alpha_m W_{1/2})$$

en la cual n es el índice de refracción del medio, α_m es el coeficiente de absorción en el pico de la banda de absorción y $W_{1/2}$ es el "ancho de banda" a la mitad de la altura del pico (ver figura 7.7).

La constante es 1.29 para una curva Lorentziana y 0.87 para una curva Gaussiana. De esta forma si f es conocido, es posible calcular N o si es conocido N es posible calcular f con el índice de refracción dado⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

3.2 LUMINISCENCIA

Espectro de emisión

El retorno de un electrón desde un estado excitado (de la banda de conducción o de un nivel de impureza) a un estado de menor energía (bien a un nivel de impureza o a uno vacío en la banda de valencia) puede estar acompañado por la pérdida del exceso de energía a través de fonones hacia la red o por la emisión de radiación o ambos efectos. Al proceso en el cual se emite radiación electromagnética se le llama Luminiscencia; la luminiscencia se denomina fluorescente o fosforescente según resulte que el tiempo transcurrido, desde la excitación a la emisión de luz por el electrón, sea corto o largo. La excitación puede realizarse por bombardeo con electrones (catodoluminiscencia); con luz (fotoluminiscencia); un campo eléctrico (electroluminiscencia); o una reacción química (quimioluminiscencia)^(3,13).

Un ejemplo típico de material luminiscente corresponde con los cristales de halogenuros alcalinos activados con talio. En este caso los iones de Talio (Tl^+) distribuidos al azar en las posiciones del catión, sufren transiciones hasta el nivel electrónico excitado como un resultado de la excitación; el retorno al estado fundamental esta acompañado de radiación luminiscente. Los materiales contaminados con impurezas "tipo Talio", se comportan de manera semejante siendo los átomos de impureza (activadores) los causantes de los procesos de absorción y de emisión, quedando el cristal huésped como una matriz neutra.

Para ilustrar el fenómeno de luminiscencia puede usarse un modelo gráfico, llamado de "coordenada configuracional", que además es un modelo familiar usado en la física molecular^(13,16,17).

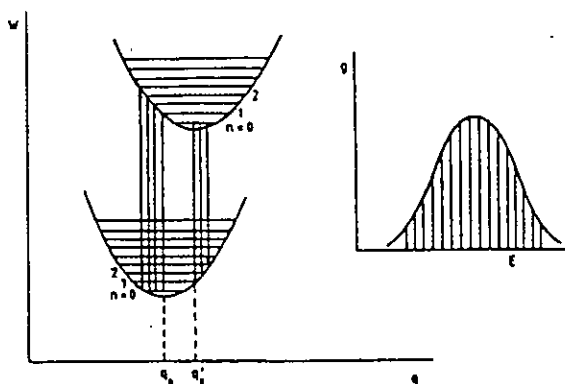


Fig. 3.2. Diagrama de coordenada configuracional

La base física de este modelo es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual se considera que los electrones responden al potencial creado por el ion impureza así como a los vecinos de forma instantánea,. De esta manera los iones pueden responder lentamente al cambio de configuración de los electrones, mientras que los electrones responden rápidamente (se dice que ocurre en forma adiabática) al cambio de posición de los iones. En otras palabras la aproximación adiabática consiste en despreciar la energía cinética del núcleo con respecto a la energía cinética de los electrones tomando en cuenta que la razón de masas del núcleo a los electrones es muy grande. En estados excitados la interacción del ion impureza con los iones vecinos de la matriz es diferente a la interacción respectiva en el estado base. Por lo tanto, la posición de equilibrio del ion impureza en el estado excitado, relativa a los iones vecinos en la red es en general distinta a la posición de equilibrio respectiva en el estado base.

Para describir los cambios ocurridos en la cercanía de la impureza, se introduce la llamada "coordenada de configuración" que especifica las posiciones relativas de los iones vecinos respecto la impureza. Dependiendo de la magnitud de la interacción de la impureza con la red, la coordenada configuracional incluirá los cambios en la posición de los iones situados a primeros vecinos o se extenderá a un mayor numero de iones.

En la figura 3.3 se representa esquemáticamente las curvas en coordenada configuracional, de los estados base y excitados de una impureza. En el eje vertical se representa la energía total de los estados del sistema en estudio, para el estado base y para uno de los estados excitados. Las vibraciones de la red cuando la impureza se encuentra en estado base tienen frecuencias ν_b . Para el estado excitado ν_e . Las energías propias del sistema acoplado son:

$$E_b = (n + 1/2)h\nu_b \quad \text{y} \quad E_e = (h\nu_e / 2) + m h\nu_e + E_0$$

donde n y m son los números cuánticos vibracionales y E_0 la energía de separación de los estados vibracionales para los cuales n y m son cero. La forma de los estados base y excitado es parabólica.

La naturaleza discreta cuantomecánica- de las vibraciones de la red limita los valores permitidos para E_b y E_e a aquellos representados por líneas horizontales correspondientes a diferentes valores de n y m . En comparación con los espectros atómicos en donde se observan líneas angostas, es evidente que la red ha introducido un numero grande de niveles de energía discretos entre los cuales pueden ocurrir las transiciones⁽¹⁷⁾.

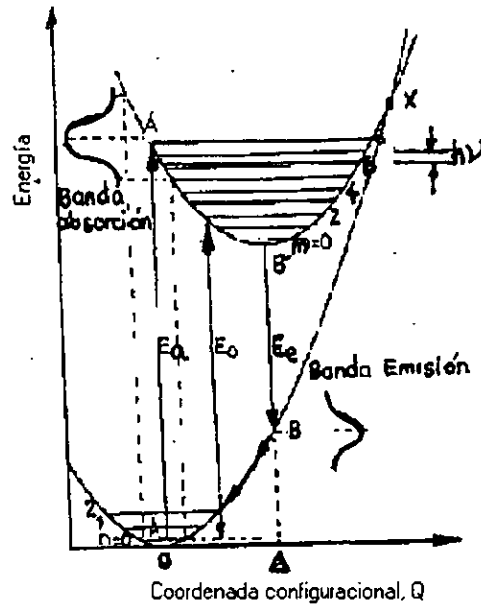


Fig. 3.3. Diagrama de coordenada configuracional para la absorción y la emisión.

Así es de esperar bandas anchas en lugar de líneas en los espectros de los sólidos. Además dado que la función de onda en el estado excitado está más difundida que en el estado base, el mínimo de energía del estado excitado ocurre en una coordenada nuclear diferente en ese estado.

Las transiciones ópticas en sólidos pueden describirse con este diagrama. Considere el caso de transiciones permitidas a 0 K; dado que el nivel vibracional $n=0$ está ocupado, las transiciones ocurrirán solo desde este nivel. Si consideramos que el tiempo en que ocurre una transición electrónica es corto comparado con el periodo de las vibraciones atómicas, las coordenadas de la red no cambian durante la transición. A lo anterior se le conoce como el principio de Frank-Condon, el cual permite que las transiciones puedan ser representadas por líneas verticales en un diagrama de coordenada configuracional.

En el diagrama la posición del estado base se presenta en $Q=0$. Si la impureza absorbe luz se realiza una transición (E_a) al estado excitado en el punto A' . Los iones se relajan hasta alcanzar la posición de equilibrio en $Q=A$, (punto B') la diferencia de energía entre A' y B' se le cede a la red en forma de fonones. Una vez alcanzada la posición $Q=0$ en A y los electrones regresan al estado base con $n=0$ en A emitiendo fonones nuevamente. Como $E_a > E_e$, existe un corrimiento entre las posiciones relativas en energía de las bandas de absorción y de emisión, usualmente conocido como "corrimiento de Stokes".

La probabilidad de una transición que está ocurriendo a un valor particular de la coordenada configuracional es proporcional a $(\phi_n(Q))^2$, donde $\phi_n(Q)$ es la función de onda del oscilador armónico para el estado $n=0$. El valor máximo de ϕ_0 ocurre

en la posición de equilibrio en $Q=0$ y las transiciones de este punto representan el pico de la banda de absorción a 0 K. El ancho del pico está efectivamente definido por el límite espacial de la línea a $n=0$. Cuando la temperatura se incrementa, los diferentes niveles vibracionales ($n \neq 0$) tienen cierta probabilidad de ocuparse, los cuales tienen a su vez diferentes funciones de probabilidad. Una consideración detallada muestra que la función de onda de probabilidad y en consecuencia la forma de la banda es Gaussiana alrededor de $Q=0$. El ancho de la banda gaussiana cambia con la temperatura de acuerdo con la población estadística de los modos vibracionales para los cuales $n=0$. El modelo predice que el ancho medio $W_{1/2}(T)$ varía con la temperatura de acuerdo con la relación⁽¹⁷⁾.

$$W_{1/2}(T) = W_0^2 \coth(h\nu / 2kT)$$

4.0 NIVELES DE ENERGÍA DE LOS IONES DENTRO DE LOS SÓLIDOS IONICOS

Para determinar los niveles de energía de los iones tanto en su numero como en su posición, de los iones en un sólido se hace uso de un procedimiento de aproximaciones sucesivas⁽¹⁶⁾.

Los niveles de energía de un ion o átomo cualquiera son el conjunto de autovalores, que resuelven la ecuación de Schrodinger del sistema:

$$H\Phi = E\Phi$$

en el cual H es el Hamiltoniano del sistema.

Para un ion libre con "n" electrones, el hamiltoniano puede expresarse(en buena aproximación) como una suma de tres términos:

$$H = H_o + H_{ee} + H_{so}$$

en el cual H_o representa la energía cinética y potencial de los electrones, supuestos independientes entre si, bajo la acción del campo eléctrico central ejercido por el núcleo, H_{ee} representa la interacción entre los electrones pertenecientes al ion y H_{so} representa la interacción entre los momentos angular orbital y de espín de los electrones. El ion Pb^{2+} , se trata usualmente en la aproximación $H_{ee} \gg H_{so}$ por lo que puede verse a H_{ee} como una perturbación a H_o y a H_{so} como una perturbación a $H_o + H_{ee}$.

Al introducir como impureza un átomo o ion en un sólido la interacción de este con la impureza depende de su carácter iónico o covalente. En el caso de sólidos fuertemente covalentes el problema debe ser tratado mediante orbitales moleculares; en sólidos iónicos el problema se trata mediante la teoría del "campo cristalino".

En el modelo de campo cristalino, el efecto del sólido sobre la impureza se simplifica limitándolo a considerar los iones que la rodean y usualmente se consideran solo los más próximos. En el contexto del tratamiento perturbativo esta consideración se traduce en la introducción de un nuevo sumando H_{cc} en el hamiltoniano de la impureza, en el cual H_{cc} representa el hamiltoniano del campo cristalino asociado con la impureza.

En esta aproximación se pueden presentar los siguientes casos:

- a) Campo cristalino débil ($H_{cc} \ll H_{so}$)
- b) Campo Cristalino Intermedio ($H_{so} \ll H_{cc} \ll H_{ee}$)

c) Campo Cristalino Intenso ($H_{ee} \ll H_{cc}$)

En este caso H esta dado por la suma de los potenciales que componen el sólido. De este modo el hamiltoniano sobre el que se aplica la nueva perturbación dependerá ahora del sólido considerado así como de la impureza.

4.1 INTERACCIÓN DEL ION CON LAS VIBRACIONES DE LA RED

Las bandas de absorción de impurezas en sólidos poseen una anchura sensiblemente mayor que la que presentan cuando dichas impurezas se encuentran en estado libre. Esto se debe a la interacción del ion con las vibraciones de la red.

Los principales fenómenos asociados con las transiciones ópticas en sólidos relacionadas con las vibraciones de la red se describen como ya se ha indicado, cualitativamente mediante el uso de los diagramas de coordenada configuracional. Al excitar con luz de diferentes energías a los electrones que se encuentran en el estado base, hasta diferentes valores del estado excitado (vibracionales) con los mismos valores de Q que el estado fundamental, se originan una serie de bandas de absorción estrechas pero a su vez muy poco separadas entre si (que usualmente no son resueltas por los espectrofotómetros convencionales) apareciendo la absorción como una banda Gaussiana sin estructura que es la envolvente de ellas. Al aumentar la temperatura diversos niveles son poblados y la banda de absorción se ensancha y se desplaza hacia menores energías.

El electrón una vez en el estado excitado se relaja hasta el nivel $n=0$, cediendo parte de su energía a la red en forma de fonones y posteriormente decae emitiendo luz de menor energía que la absorbida, dando lugar a un corrimiento llamado "corrimiento de Stokes". Aunque existe la posibilidad de que se den transiciones no radiativas (punto X en el diagrama configuracional, figura 3.3)⁽¹⁶⁾.

4.2 IONES ÓPTICAMENTE ACTIVOS DENTRO DEL SÓLIDO

Para que las transiciones entre los niveles de un ion inmerso en un sólido sean observables espectroscópicamente, es necesario que el sólido matriz considerado sea transparente a ellas, esto quiere decir que los niveles fundamental y excitado del ion a observar deben estar comprendidos dentro del "gap" de la banda de valencia y la banda de conducción en el sólido. Para el caso de un halogenuro alcalino hipotético X^+Y^- y cierto ion hipotético (I) lo dicho anteriormente se muestra en la figura 4.1^(18,19).

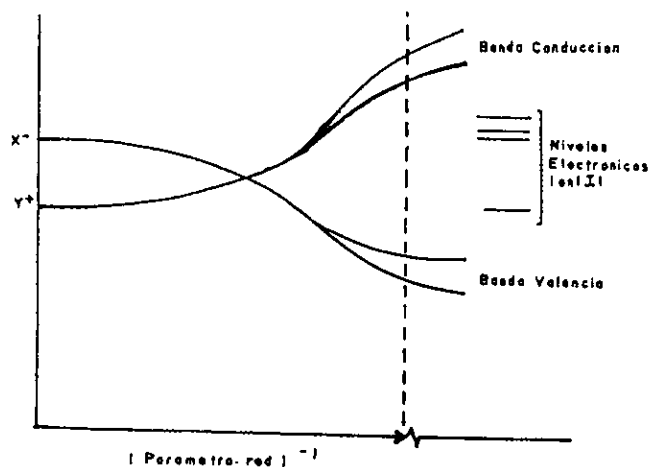


Fig 4.1. Bandas de energía para un ion I en un halogenuro alcalino (X^+Y^-)

Aun así no todas las transiciones entre los diversos niveles del ion son observables. Diversos tipos de transiciones pueden ocurrir según se considere la interacción de los electrones con el campo eléctrico o magnético de la luz que incide. Así las transiciones se clasifican en dipolares eléctricas y dipolares magnéticas. También es posible que puedan ocurrir otras en las que intervienen ordenes multipolares más elevados. Una transición entonces puede ser observada, si la probabilidad de transición P_{ij} es diferente de cero; en este interviene, como medida de la intensidad de la transición, el parámetro "f" (constante de oscilador), cuyo valor es típicamente $f \approx 1$, para procesos dipolares eléctricos y $f \approx 10^{-6}$ para los magnéticos, siendo aun menor para otros ordenes multipolares.

4.3 INFLUENCIA DE LAS IMPERFECCIONES PUNTUALES

La simetría translacional de un cristal perfecto nos permite describir las excitaciones elementales (electrones y fonones) en términos de vectores de onda lo que a su vez requieren que la energía de estas excitaciones esté dispuestas en forma de bandas o ramas y sus funciones de onda sean consideradas "deslocalizadas", es decir que se extienden a todo el cristal. En cristales reales la presencia de imperfecciones puntuales destruye esta simetría; sin embargo para una baja densidad de imperfecciones podemos suponer que las propiedades del cristal antes mencionadas son ligeramente modificadas⁽¹⁹⁾.

Las imperfecciones puntuales más importantes, como ya se ha mencionado al inicio de este trabajo son las impurezas, las vacancias y los átomos intersticiales. La característica que ellos tienen en común es su habilidad para atrapar y liberar electrones de aquí que puedan crear "estados localizados" en la red.

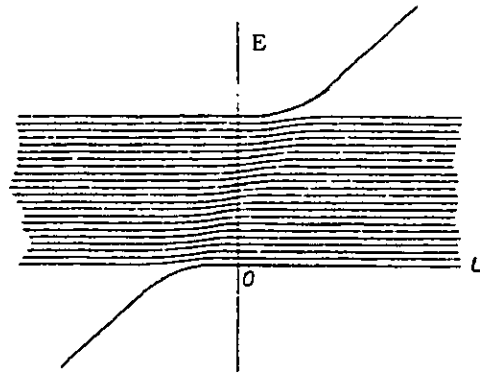


Fig 4.2. Separación de uno de los estados de la banda de energía en el cristal para una perturbación local $U(r)$

Si añadimos a la ecuación para el electrón un potencial $U(\vec{r})$ que representa una perturbación local del potencial periódico, el resultado general es que existe una separación de uno de los estados que forman la banda que consideremos. Si $U(\vec{r})$ es positivo (electrón repelido por el defecto u hoyo atrapado por él) el estado de más alta energía de la banda se separa aumentando su energía, mientras que si $U(\vec{r})$ es negativo (electrón atraído por el defecto u hoyo repelido) el estado de más baja energía se separa disminuyendo su energía. La figura 4.2. muestra este comportamiento.

Los demás estados que forman la banda son desplazados muy poco y su función de onda permanece aproximadamente como una función de Bloch (deslocalizada). La función de onda del estado que se separa es localizada.

Todos los estados electrónicos ligados (normal y excitado) de alguna impureza en un cristal pueden ser considerados con valores diferentes de $U(\vec{r})$ de tal manera que tendríamos dentro del cristal estados ligados de impureza que están localizados y que caen generalmente fuera de las bandas de energía permitidas. Algunos de estos estados podrían caer en una banda permitida y estar degenerados con estados de Bloch deslocalizados. Un electrón en estos estados solamente permanecerá ligado un tiempo muy corto; este tipo de estados son descritos por una banda de estados electrónicos llamados "resonantes". La localización de estos estados no es muy grande. La figura 4.1 muestra los tipos de estados localizados que podrían aparecer para el caso del potencial perturbativo $U(\vec{r})$ mostrado.

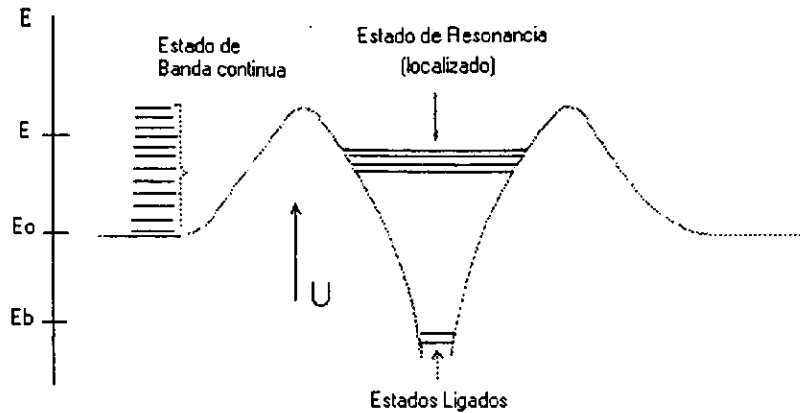


fig 4.3. Estados localizados en una banda de energía causados por un potencial perturbativo $U(r)$ localizado en el cristal.

Existen impurezas cuyos estados ligados no pueden ser descritos por un potencial $U(\vec{r})$ que sea una perturbación a un potencial periódico ya que este es muy pequeño comparado con la energía potencial de la impureza. En este caso podemos preguntarnos como son influenciados los niveles de energía de un ion libre (impureza) al ser incorporado en una red de cierta simetría. El problema es tratado por la teoría del campo cristalino, que examina los efectos de un campo eléctrico producido por los iones más cercanos en los niveles de energía del ion impureza. En casos de impurezas fuertemente enlazadas a los iones vecinos la alternativa es la teoría del campo de los ligandos⁽¹⁹⁾.

Finalmente los estados del espectro vibracional de la red son también modificados por la presencia de imperfecciones puntuales. De la misma manera como lo han sido los estados electrónicos en el modelo de bandas, resumiremos los resultados más importantes:

- Ligera influencia de los defectos en los estados de cada una de las ramas del espectro fonónico.
- Aparición de los estados localizados entre las ramas acústica y óptica, y encima de las ramas ópticas.
- Posibilidad de estados resonantes dentro de cada una de las ramas.

5. PROPIEDADES OPTICAS DE IMPUREZAS TIPO TALIO EN CRISTALES DE HALOGENUROS ALCALINOS

. En esta parte se revisará la información relativa al estudio de los estados electrónicos en cristales, a saber el comportamiento óptico en emisión y absorción, de cristales de halogenuros alcalinos contaminados con iones metálicos cuya configuración es del tipo ns^2 (por ejemplo: Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Sn^{2+} , etc.). La utilización de estos cristales se debe principalmente a que estos se pueden crecer con facilidad, con alto grado de pureza y cantidades controladas de material de impureza.

Los halogenuros alcalinos^(19,20) están caracterizados por grandes brechas de banda prohibida y así son ópticamente transparentes sobre una parte relativamente amplia del espectro electromagnético abarcando desde el mediano infrarrojo hasta el medio ultravioleta (figura 5.1).

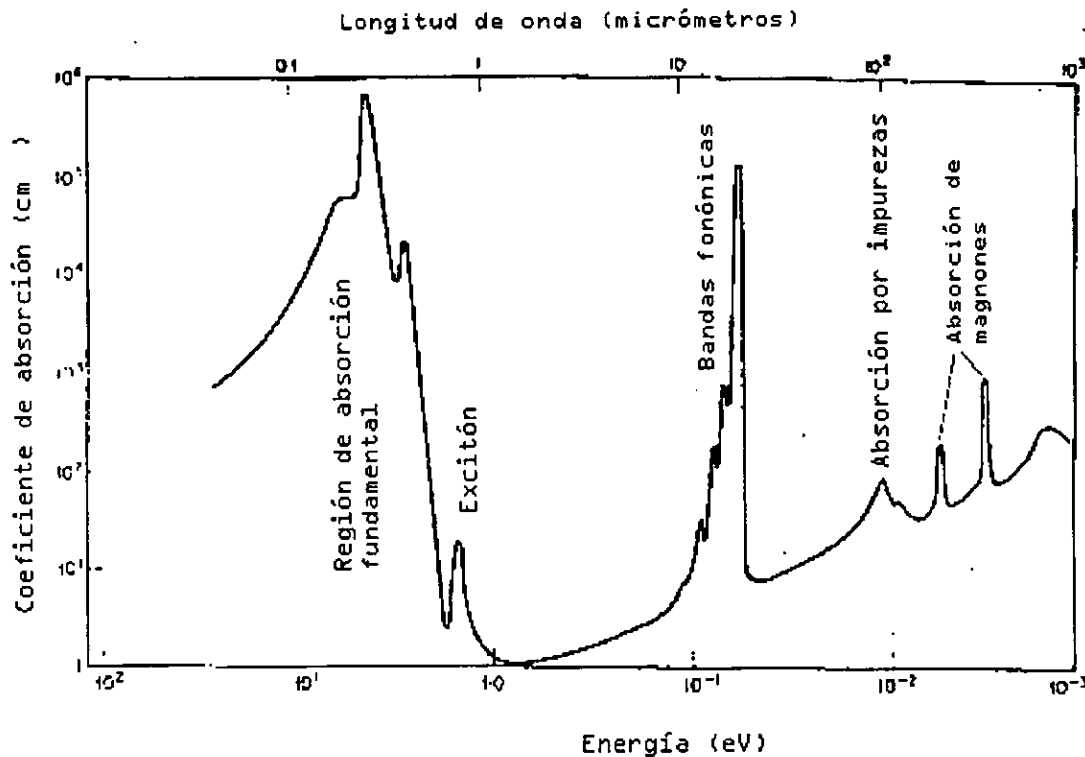


fig. 5.1. Espectro de energía de los Halogenuros Alcalinos

Además ellos son cristales de ionicidad esencialmente completa y estos se presentan en estructuras cristalográficas simples como las cúbicas centradas en las caras. Así, estos materiales presentan matrices excelentes para el estudio de una gran variedad de impurezas y otros tipos de defectos. La presencia de impurezas, puede inducir dos tipos de cambios en el comportamiento óptico de la matriz. Uno será perturbar el borde fundamental de absorción o extender éste a

más bajas energías o inducir en él una banda de absorción y a su vez éste puede inducir una o mejor definidas bandas ópticas en la región transparente, causando así que la matriz adquiriera una coloración característica si las bandas ocurren en el espectro visible. El primer tipo de efecto es atribuido generalmente a perturbaciones de la red (de los estados excitónicos) debidas a las impurezas. Las bandas del segundo tipo son debidas a los grados de libertad electrónicos internos de los iones de impureza y que son llamadas bandas atómicas. Ellas presentan sin embargo una variedad de formas y anchos (opuestas a las muy angostas líneas presentadas por los átomos o iones cuando están aislados). La explicación para esto radica en la red y en las vibraciones localizadas y su acoplamiento con los estados electrónicos involucrados en las transiciones ópticas. Una forma completa de banda óptica está esencialmente determinada por el valor de un parámetro, el factor de Huang-Rys S , el cual mide burdamente el número promedio de "quantas vibracionales" involucrados en una transición óptica y que se relaciona con la interacción electrón-fonón. Los estados de la impureza tipo Tl^+ , son todos fuertemente acoplados a las vibraciones de la red. Además las bandas del Talio en halogenuros alcalinos son anchas aunque no siempre carentes de estructura. La presencia de estructura, especialmente evidente a temperaturas de nitrógeno líquido, ha generado una variedad de especulaciones sobre sus causas. Una explicación es que existe más de un tipo de centro asociado con el Tl^+ , existen defectos en presencia de los cuales el centro es distorsionado estáticamente: los centros son distorsionados por el efecto J-T sobre los estados excitados degenerados del Tl^+ . Para entender el espectro de absorción debemos partir considerando los estados electrónicos del ion tipo Tl^+ en estado libre (es decir iones del tipo ns^2). Ellos comprenden primero, los iones monovalentes positivos pertenecientes al grupo III de la tabla periódica y tienen 30 (Ga^+), 48 (In^+) y 80 (Tl^+) electrones respectivamente. Las capas exteriores son 4s, 3d para el Ga^+ , 5s, 4d para In^+ y 6s, 5d y 4f para Tl^+ . Así los electrones involucrados en las transiciones ópticas son los electrones en las capas $4s^2$, $5s^2$ y $6s^2$ respectivamente. La misma configuración electrónica es válida para los átomos doblemente ionizados del grupo IV, del cual los más estudiados son el Sn^{2+} y el Pb^{2+} . El número atómico para estos elementos varía de 31 a 81 y ellos presentan un amplio rango de valores de los parámetros espectroscópicos que representan la interacción espín orbita y la integral de intercambio. Sin embargo todos ellos tienen el mismo esquema de niveles de energía electrónicos, dado que los términos espectroscópicos aparecen de la misma configuración electrónica, la primera complicación es que en la discusión del Tl^+ no podemos usar el acoplamiento Russell-Saunders (R-S) dado que ni el término de energía electrostática ni el término de espín orbita son pequeños relativamente uno al otro. Para los iones en los cristales las dificultades son mayores, a continuación se enumeran solamente algunas que aparecen cuando se pasa del ion libre al ion en el cristal: Primeramente el campo de Madelung debe ser tomado en cuenta. El problema aquí es que tal campo, aunque eleva los niveles de energía, no lo hace

uniformemente. Una segunda dificultad se origina de la existencia de excitones en el sólido que pueden ser perturbados por la impureza. Es de esperarse especialmente con los bromuros y los yoduros que tales estados perturbados de las bandas tendrán una fuerte mezcla de los estados de configuración con los términos atómicos de la configuración 6s6p. Finalmente, la interacción de los estados electrónicos con las vibraciones de la red produce una serie completa de efectos que modifican profundamente muchos de los parámetros característicos del ion Tl^+ en estado libre.

5.1 INFORMACION EXPERIMENTAL SOBRE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE LOS FOSFOROS EN LOS HALOGENUROS ALCALINOS

5.1.1 ABSORCIÓN

Cuando se tienen concentraciones suficientemente bajas de impurezas de iones con una configuración s^2 (termino 1S) provoca cuatro bandas de absorción en el cristal matriz. Ellas son llamadas en orden de aumento de energía, A, B, C y D. En el modelo más simple considerado para este caso la banda A es asignada a la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u} (^3P_1)$, la banda C a la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u} (^1P_1)$ y la banda B esta conectada con las transiciones a los niveles 3E_u y $^3T_{2u}$ (ambos del 3P_2) permitidas por el acoplamiento de esos niveles a vibraciones de la red no totalmente simétricas, resultando así en una dependencia con la temperatura para el f de oscilador. Las bandas D están conectadas con las transiciones perturbadas de los electrones del cristal matriz (excitones). En la figura 5.2 se muestra el espectro de absorción de fósforos típicos como el $KI:Tl^+$.

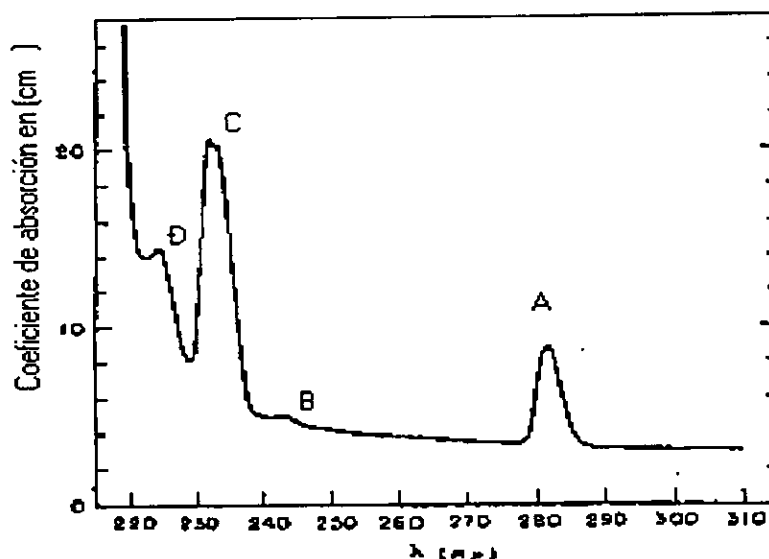


fig.5.2. Espectro de absorción a T.N.L. del $KI:Tl$

En este caso las bandas son anchas, sin estructura y cuasigaussianas; Tal forma

es típica de un fuerte acoplamiento electrón-fonón. A bajas temperaturas sin embargo las bandas A y C muestran pronunciadas asimetrías; La banda C muestra una estructura de triplete. Las estructuras son mucho más pronunciadas cuando los iones de impureza son ligeros como en el caso del In^+ , Ga^+ y Sn^{2+} . En la figura 5.3 se muestra la banda C en $KI:Sn$ y las bandas A y B en $KCl:In$, incluyendo las dependencias con la temperatura y esto es típico como veremos de un efecto Jahn-Teller dinámico.

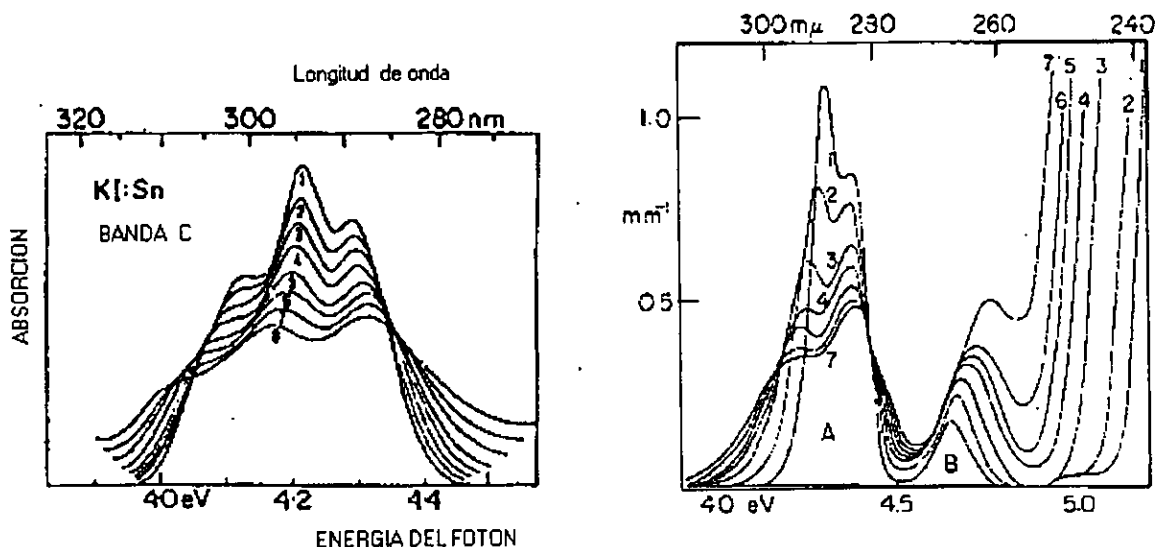


Fig. 5.3 (a) Variación con la temperatura de la banda C en $KCl:Sn$. (1)10K, (2)56K, (3) 77K, (4) 110K, 5 145K, (6) 193K, (7) 232K, (8) 295K. (b) Variación con la temperatura de las bandas A y B en $KCl:In$ (1)20K, (2) 77K, (3) 133K, (4) 175K, (5) 211K, (6) 243K, (7) 285K.

Nos hemos referido a las bandas de absorción cuando un ion, el cual se considera que tiene dos electrones ns^2 fuera de la capa cerrada, existe como impureza en una red matriz de halogenuro alcalino. La banda A es la de menor energía y su f de oscilador va de 10^{-3} a 10^{-1} dependiendo del ion de impureza. La banda C es la más intensa y su f de oscilador se aproxima a la unidad. Entre las bandas A y C existe la banda vibracional inducida B cuyo f de oscilador se incrementa fuertemente si se eleva la temperatura. Las bandas A, B y C han sido observadas en muchas de las combinaciones de impurezas del tipo ns^2 en halogenuros alcalinos; La información al respecto se resume en la tabla IV siguiente y se muestra en la figura 5.4.

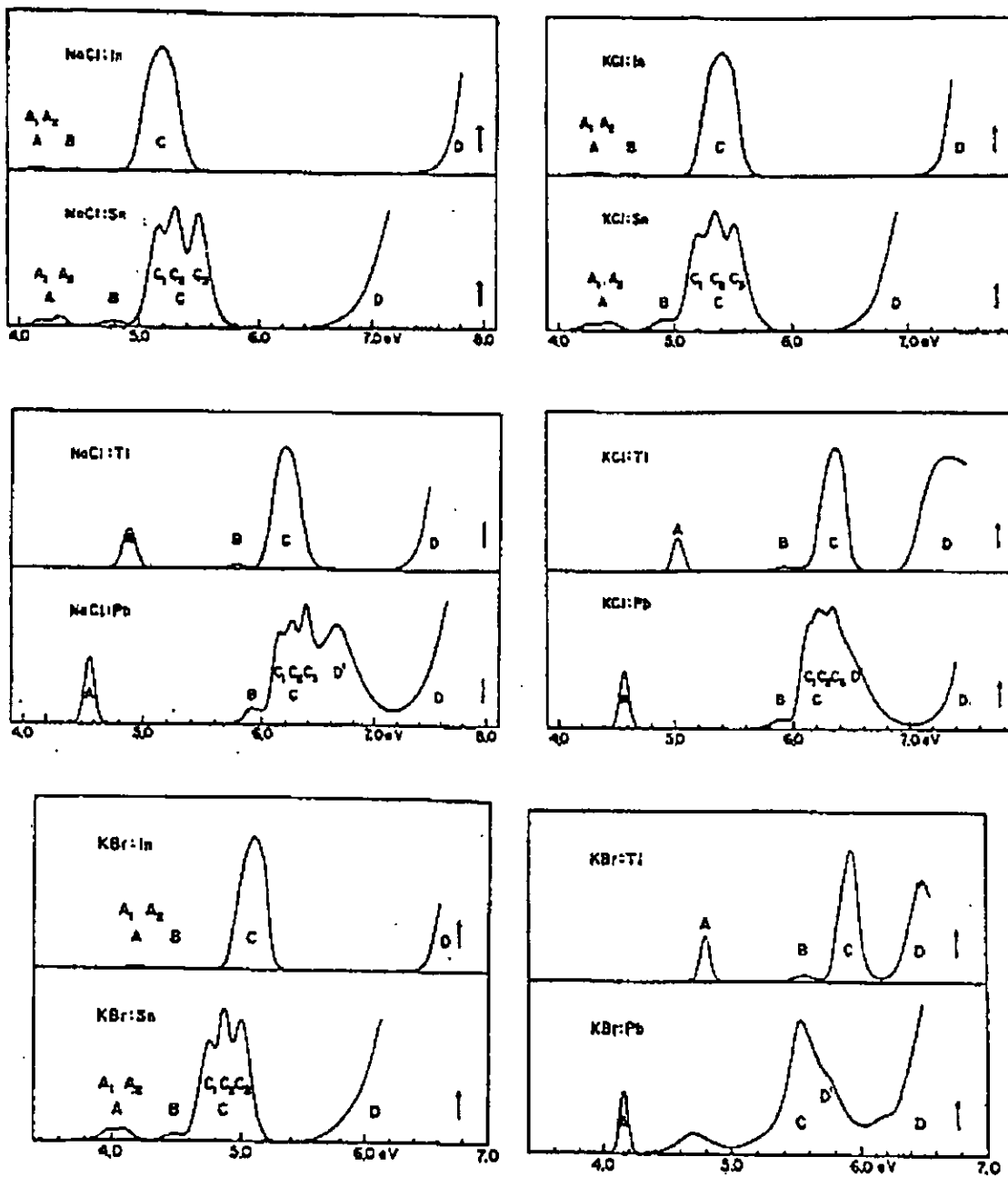


fig. 5.4 Bandas de absorción en algunos Halogenuros Alcalinos con impurezas

La banda D típicamente aparece en el lado de la alta energía de la banda C y ha sido observada en muchas combinaciones de iones de impureza ns^2 en los halogenuros alcalinos.. En la Tabla IV se indican (en eV) los máximos de las bandas observadas a diversas temperaturas.

TABLA IV

IMPUREZA	CRISTAL	A ₁	A	A ₂	B	C ₁	C ₂	C ₃	TEMPERATURA
Cu ⁺	KCl						4.10		20K
Ag ⁺	NaCl		3.27		3.48		4.54		HeL
	KCl		3.11		3.27		4.36		HeL
	RbCl		2.98		3.12	4.14		4.16	HeL
	Nabr		3.12		3.29		4.27		HeL
Au ⁺	NaCl		4.23		4.58		5.61		NL
	KCl		4.07		4.34		5.43		NL
	KBr		4.00		4.24		5.27		NL
Ga ⁺	NaCl	4.5	4.61	4.66	4.81		5.71		NL
		4							
	KCl	4.7	4.79	4.87	5.00		5.84		HeL, NL
		6							
In ⁺	KBr	4.5	4.59	4.64	4.77		5.51		NL
		4							
	NaCl	4.0	4.14	4.18	4.47		5.18		NL
Ti ⁺		9							
	KCl	4.2	4.33	4.36	4.63		5.41		NL, 15K
		1							
	KBr	4.1	4.18	4.23	4.43		5.09		NL, 20K
Ge ²⁺		6							
	KF	5.3		5.48	6.45		7.13		HeL
		9							
	NaCl		4.87		5.77		6.19		NL
	KCl		5.03		5.93		6.36		NL, 15K
	NaBr		4.64				5.74		TA
	KBr		4.80		5.58		5.93		TA
	NaI		4.25		5.00		5.30		NL-15K
Sn ²⁺	KI		4.38		5.06		5.30		NL-15K
	NaCl		4.65		5.5				
	KCl		4.40		4.85		5.60		
	KBr		4.2		4.43		4.91		
Pb ²⁺	NaCl	4.2	4.27	4.33	4.77	5.16	5.29	5.49	NL
		0							
	KCl	4.2	4.36	4.43	4.84	5.24	5.38	5.50	NL
		9							
Pb ²⁺	KBr	3.9	4.03	4.08	4.46	7.76	4.88	5.00	NL, HeL
		9							
	KI	3.5		3.57	3.85	4.14	4.21	4.28	HeL
		2							
Pb ²⁺	NaCl		4.55		5.91	6.14	6.25	6.37	
	KCl		4.57		5.86	6.14	6.23	6.33	
	KBr		4.16		5.26	5.45	5.55	5.65	HeL, NL
	KI		3.57		4.27		4.54		NL

La energía esta expresada en electronvolts, NL :temperatura de Nitrógeno líquido, HeL: Temperatura del Helio líquido; TA: Temperatura ambiente

Como se observa en la figura 5.4, la banda **D** en un caso típico está localizada muy cerca del borde de absorción fundamental de la matriz y es raramente observada como un pico separado. Excepciones son del, Pb²⁺, Sn²⁺ y Au⁺. La banda **D** para el Sn²⁺ parece tener una "joroba "y la diferencia de energía entre la joroba y el primer pico de excitón es relativamente grande. Además una banda adicional **D** (llamada **D'**) fue observada a más de 1eV mas allá del primer pico de excitón para NaCl: Pb²⁺ y para KCl: Pb²⁺. Una de las características de las bandas **A**, **B** y **C** es un ancho del orden de 0.1eV, el cual como hemos ya notado, es un resultado de las vibraciones de la red.

5.1.2 EMISION

El fenómeno de emisión en los fósforos de halogenuros alcalinos es un poco más complicado que el de la absorción; de hecho no existe un patrón común de comportamiento y la exagerada variedad de modos de emisión ha sido materia de investigación en los últimos años. En lo que sigue usaremos la clasificación de Fukuda⁽²²⁾.

Cuando los centros Tl^+ en halogenuros alcalinos son excitados en las bandas de absorción **A**, **B**, **C** o **D**, aparecen bandas características de emisión. Restringiremos nuestra atención a las bandas que aparecen cuando se excitan en la banda **A**, dado que este aspecto del fenómeno es el que nos interesa en el caso del Plomo para los fines de este trabajo. Dos bandas de emisión resultan de la excitación en la banda **A** y son usualmente indicadas como A_T y A_X en orden de disminución de energía. El subíndice T se deriva de "Tetragonal" debido a que esta banda esta tetragonalmente polarizada, al menos a baja temperatura y X indicaba el origen incierto de la banda **A** cuando la notación fue adoptada. Como veremos, un tratamiento teórico razonablemente completo basado en el efecto Jahn-Teller ha sido desarrollado para dar cuenta de la mayor parte de la fenomenología de la banda **A** de emisión. En la tabla V se indican las diferentes clases de emisión y los diferentes grupos correspondientes de fósforos. Las clases son principalmente distinguidas por el comportamiento respectivo de la excitación de la banda **A**.

Tabla V

CLASE	FOSFORO
I	KI:Ga, KBr:Ga, KCl:Ga, NaCl:Ga KI:In, KI:TI
II	KBr:In, KBr:TI
III	KCl:In, NaCl:In, KCl:TI
IV	KI:Sn, KBr:Sn, KCl:Sn

La clase I: tipificada por KI: Tl^+ presenta dos bandas de emisión llamadas A_T (330nm) y A_X (430nm) respectivamente. A temperaturas bajas por debajo de 30K La emisión A_X puede ser excitada con eficiencia principalmente en la banda **D**. Mientras que la banda A_T la eficiencia para la excitación en cualquier banda decrece rápidamente con el aumento de la temperatura, de modo tal que a temperatura de nitrógeno líquido solamente la emisión A_X puede ser excitada en todas las bandas.

Para el caso del NaI:Tl se ha demostrado que la suma de la emisión A_x y A_T excitada en la banda **A** permanece constante cuando la temperatura es elevada de helio líquido a TNL. La dependencia de A_x (baja energía) y A_T (alta energía) con la temperatura, emisiones para la excitación en la banda **A** se muestran en la figura 5.5 para el KBr:Tl^+ .

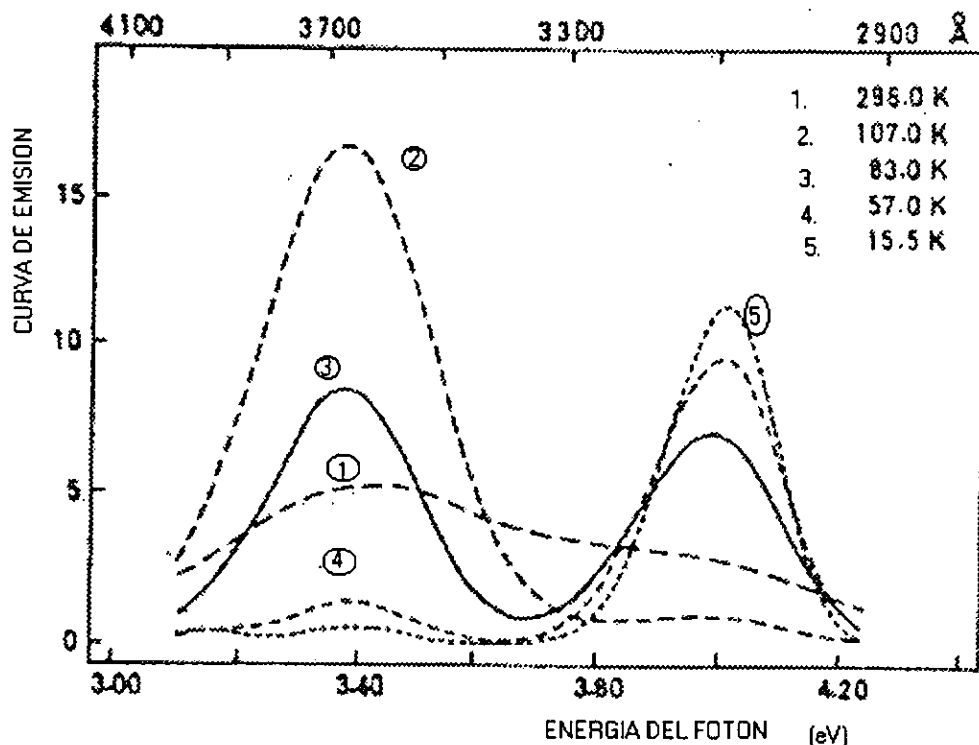


Fig. 5.5. Curvas de emisión para KBr:Tl para cinco temperaturas diferentes

Los fósforos de la clase II muestran dos bandas de emisión (A_T y A_x) las propiedades son similares los de la clase I, con la excepción de que las bandas persisten a todas las temperaturas.

Los fósforos de la clase III muestran únicamente una banda de emisión para todas las temperaturas.

Finalmente la clase IV de fósforos es la que asocia iones divalentes tales como, Pb^{2+} y Sn^{2+} .

El comportamiento óptico para los fósforos descritos es aplicable sólo cuando las concentraciones de la impureza son suficientemente bajas. Cuando la concentración es por encima de 10 mole% aparecen nuevas bandas de absorción y de emisión que son atribuidas fundamentalmente a agregados de la impureza o a complejos dipolares impureza-vacancia.

6. MODELOS TEÓRICOS

Pasaremos ahora a revisar los intentos que se han llevado a cabo para explicar el fenómeno de fotoluminiscencia en sólidos contaminados del tipo $\text{NaCl}:\text{Ti}^+$. Como se ha esbozado ya el fenómeno en si es bastante complejo. Desde los primeros trabajos teóricos al respecto a los trabajos recientes mucho se ha avanzado pero un tratamiento cuantitativo completo para el entendimiento del fenómeno aun no se ha alcanzado.

6.1 ESBOZO DE LOS MODELOS EXISTENTES

El primer intento para interpretar las propiedades ópticas de los cristales de halogenuros alcalinos contaminados con iones tipo talio fue realizado por Seitz⁽²³⁾(1938) sobre la base de los resultados experimentales de Pohl y su grupo (1928-1930). La característica esencial del modelo de Seitz es que los iones de la impureza sustituyen los cationes en la red huésped y que las bandas A, B y C de absorción de los fósforos, los cuales no están presentes en los halogenuros alcalinos puros, aparecen de transiciones a los estados excitados de los iones de activación. El esquema de niveles relativo al estado base ($6s^2$) y excitado ($6s6p$) del Ti^+ se muestra en la figura 6.1.

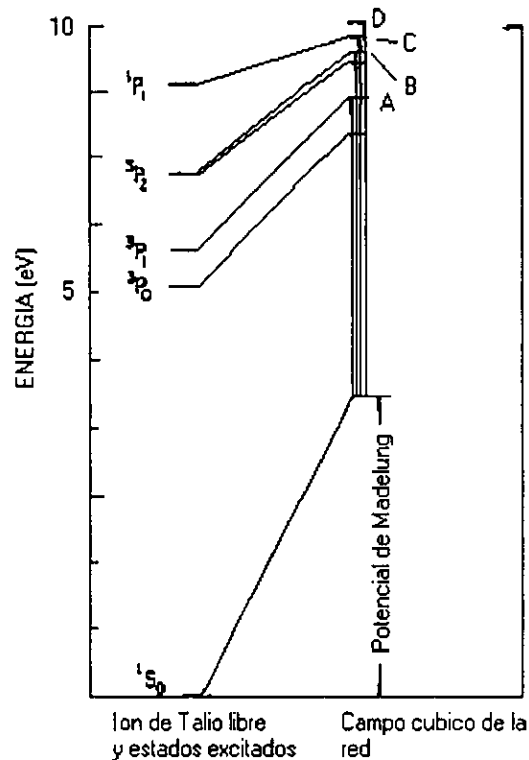


fig. 6.1 Modelo de Seitz para los niveles de baja energía del ion Talio en estado libre y en un campo cristalino cubico.

Para tomar en cuenta la disminución de la energía de transición relativa a la del ion libre, Seitz supone que el potencial de Madelung afecta mayormente al estado base de energía (configuración s^2 , termino 1S de simetría 1A_1) que al estado excitado (configuración sp , con términos 1P y 3P). Las bandas intensas **A** y **C** son atribuidas a las transiciones $^1A_1 \rightarrow ^1T_{1u}$ (1P_1) y $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$ (3P_1) respectivamente; la última transición siendo permitida por la mezcla de espín-orbita entre los estados $^1T_{1u}$ y $^3T_{1u}$. La banda **B** que es dependiente de la temperatura, es atribuida a la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_{1u}, ^3T_{2u}$ débilmente permitida en el cristal por las vibraciones de la red. Para las bandas de emisión Seitz da un análisis principalmente cualitativo. Es importante notar que él sugiere que los estados involucrados pueden ser estabilizados por el efecto Jahn-Teller consideración que solo es tomada en cuenta hasta veinte años después.

El primer intento cuantitativo a la solución del problema de la determinación de los niveles de energía en el esquema del modelo iónico de Seitz fue hecho por Williams⁽²⁴⁾; quien considera solamente una coordenada de configuración totalmente simétrica. Una de las contribuciones más importantes para resolver el problema de la emisión fue dada por Fukuda⁽²²⁾, proporciona una interpretación razonable y sistemática de la mayoría de las propiedades de emisión de los fósforos, enmarcado en el sistema del efecto J-T. El modelo de Fukuda fue modificado posteriormente por Ranfagni⁽²⁰⁾, mostrando que dos clases de mínimos pueden coexistir sobre las superficies de energía $^3T_{1u}$, solamente si la interacción espín-órbita es lo suficientemente fuerte como para causar una mezcla de estado $^3T_{1u}$ con el estado $^1T_{1u}$. El esquema de niveles resultantes da cuenta de las propiedades de emisión del Talio aunque no lo hace bien para impurezas más ligeras. Los últimos esquemas basados en la coexistencia de dos clases de mínimos parecen ser capaces de explicar al menos cualitativamente muchos de los resultados experimentales relativos al Ga^+ , In^+ y Tl^+ ; sin embargo, debido a la gran cantidad de parámetros involucrados, hacen que sea difícil verificar el modelo completamente dando lugar así a otras posibles interpretaciones, aunque debido al conocimiento presente parece ser el modelo J-T el más persuasivo.

6.1.1 APROXIMACIÓN MOLECULAR ADIABÁTICA

A continuación consideraremos el concepto de superficie adiabática de energía potencial (APES), especialmente en la búsqueda de configuraciones estables de sistemas que involucran una impureza y seis iones de halógenos vecinos (aproximación molecular) dispuesta de acuerdo a la simetría O_h ⁽²⁰⁾ de la red. Las configuraciones estables coinciden con el mínimo de las superficies de energía mencionadas. El efecto de la red sobre la "cuasimolécula" será tomado en cierto sentido promedio como se verá más adelante.

El concepto de superficie de energía está basado en la aproximación de Born-Openheimer, también llamada "adiabática". En esta aproximación se obtiene una gran simplificación en la solución de la ecuación de Schrödinger, la cual se reduce

a dos ecuaciones no acopladas para los movimientos de los electrones y los núcleos respectivamente. Las eigenfunciones totales son productos de eigenfunciones electrónicas y vibracionales:

$$\Psi_{e,n} = \phi_e(r, Q) \chi_n(Q)$$

donde r y Q representan la totalidad de coordenadas, electrónicas y nuclear respectivamente ϕ_e es la función de onda electrónica, la cual depende paramétricamente de Q y χ_n es la función de onda vibracional. Los eigenvalores de la función electrónica, los cuales también dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares Q , son la energía potencial para el movimiento nuclear. **Es justamente este potencial como una función de las coordenadas nucleares al que se le ha llamado "superficie de energía potencial adiabática"** (APES). Es importante recordar que esta aproximación es válida si la separación de los niveles de energía son mucho más grandes que los valores de los cuantos de vibración. En el caso de un estado excitado orbitalmente degenerado, cuya degeneración es removida por el efecto J-T, esta condición es claramente violada para valores suficientemente pequeños de Q , como en los procesos de absorción a bajas temperatura. Como vemos, aunque pueda parecer una sobresimplificación, existen buenas razones para usar la aproximación molecular, primeramente porque parece ser la más simple aproximación para un tratamiento cualitativo del fenómeno y por otro lado porque el tratamiento que considera el acoplamiento para todos los modos de un cristal, aun no se ha llevado a cabo. En segundo lugar porque la aproximación molecular no es tan restrictiva como parece en vista de su aplicación a los centros bien localizados tipo Talio. Además Toyozawa y col. ⁽²⁵⁾ han demostrado que dentro de la aproximación clásica de Condon, las coordenadas normales de la cuasimolécula pueden ser sustituidas por combinaciones lineales apropiadas de las coordenadas de todo el cristal (también llamadas "coordenadas de los modos de interacción"). Esta última puede ser considerada para representar en **algún sentido promedio las coordenadas de la red las cuales corresponden con la misma representación irreducible**. De esta forma el tratamiento matemático se vuelve formalmente idéntico al que emplea las coordenadas normales de la cuasimolécula, aparte de un cambio en las magnitudes de las coordenadas y las constantes de acoplamiento.

6.1.2 MODELO DE COORDENADA CONFIGURACIONAL

Se ha visto que en la práctica el sistema físico con el cual son realizados los cálculos es la cuasimolécula octaédrica XY_6 donde X representa la impureza e Y representa el halógeno ligando. Hemos visto que los niveles de energía del sistema también dependen de las coordenadas nucleares y así es importante considerar las distintas formas de movimientos nucleares. Claramente la forma más simple de aproximarse al fenómeno es tomar en cuenta el modo "respiratorio" en el cual todos los ligandos vibran en fase, suponiendo que el efecto de los otros modos vibracionales de menos simetría es despreciable. En esta aproximación Williams⁽²⁴⁾ calcula (1951) las curvas de coordenada configuracional para el estado

base 1S_0 y el estado excitado 3P_1 del Tl^+ en KCl tomando en cuenta la energía de Madelung, Van der Walls y energía de polarización como función de la distancia interiónica. Esas curvas se muestran en la figura 6.2, en la cual las flechas indican las transiciones de absorción y emisión a bajas temperaturas, las cuales están en acuerdo con las bandas a (247nm) y (305nm) de emisión.

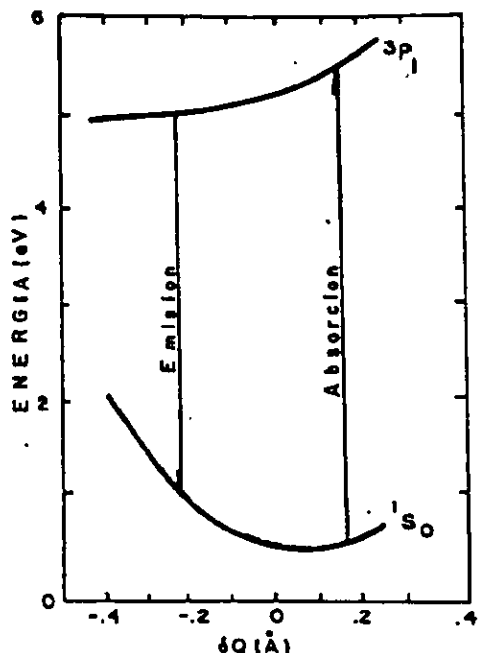


fig.6.2 Cambio en la energía total en el estado base 1S_0 del Tl^+ y el estado excitado 3P_1 como función de la coordenada configuracional δQ . Las flechas indican transiciones de absorción y emisión.

El esquema cualitativo que presenta Williams ha sido confirmado ampliamente por los datos experimentales. Para concluir esta parte, podemos decir que aun cuando el trabajo de Williams es semiempírico este permanece como uno de los mejores intentos de un cálculo inicial para este tipo de impureza.

6.1.3 MODELOS EN UN ESPACIO MULTIDIMENSIONAL

A) EFECTO JAHN-TELLER

"Cada molécula no lineal que posee degeneración de espín o de estados orbitales electrónicos es inestable a menos que ocurra una distorsión que disminuya la simetría de la molécula y consecuentemente rompa la degeneración electrónica"⁽²⁶⁾, esto es lo que enuncia de manera breve el teorema de Jahn y Teller, en su artículo publicado en 1937. Es importante notar que el teorema en la formulación anterior puede ser fácilmente aplicado a defectos localizados en cristales si hacemos uso del modelo cuasimolecular para tales sistemas; este consiste en considerar la impureza o defecto mas sus vecinos cercanos como una molécula tomando en cuenta, como ya se ha dicho anteriormente, las vibraciones

de la red en algún sentido promedio, simplemente redefiniendo las coordenadas normales de la cuasimolécula.

El efecto Jahn-Teller (J-T) puede ser descrito como una pequeña distorsión en la estructura de la red causada por defectos en los cristales y, en algunos casos por el cristal mismo, y también en la estructura de ciertas moléculas, que reduce la simetría y elimina la degeneración electrónica. El efecto J-T se observa con mayor frecuencia en los espectros ópticos y de microondas de defectos puntuales y de centros localizados de impureza en los sólidos. Un centro de este tipo tiene cierta simetría puntual; es decir existe un grupo de transformaciones de coordenadas que no alteran el centro y sus alrededores. Si esta simetría es suficientemente alta, algunos de los estados electrónicos están degenerados orbitalmente. En conclusión el teorema de J-T expresa que cualquier sistema degenerado de este tipo es inestable ante pequeñas distorsiones de la estructura de la red, las cuales eliminan la degeneración.

B) EFECTO JAHN-TELLER ESTÁTICO Y DINÁMICO

El efecto J-T es usualmente caracterizado por un parámetro lineal D definido por

$$D = \frac{E_{JT}}{\hbar\omega}$$

entre el máximo central y el mínimo distorsionado, y $\hbar\omega$ es la energía del modo vibracional que da lugar a la inestabilidad). Los términos "efecto Jahn-Teller estático" y "Efecto Jahn Teller dinámico"^(17,27) son frecuentemente usados en la literatura aunque al parecer no se ha generalizado su uso. El término estático para el efecto J-T es usado algunas veces para describir la distorsión del potencial electrónico con el correspondiente uso del efecto J-T dinámico para describir el movimiento vibracional sobre la superficie adiabática. Cuando $E_{JT} \gg \hbar\omega$ se usa el término "Efecto Jahn-Teller estático" mientras que en el caso que $E_{JT} \approx \hbar\omega$ se dice que es "Efecto Jahn-Teller dinámico". De hecho el método por el cual el problema J-T es tratado usualmente es una especie de aproximación adiabática para ser aplicable a estados electrónicos degenerados, en los cuales las funciones de onda son combinaciones lineales de la forma

$$\Psi_m = \sum a_{mn} \phi_n(r, Q) \chi_m(Q)$$

Parece así más apropiado llamar, en un sentido restringido, problema "Jahn-Teller estático" al primer paso en el cual se resuelve para los eigenvalores de las funciones electrónicas únicamente y problema "Jahn-Teller dinámico" el cálculo completo incluyendo el movimiento nuclear.

Para el caso de la cuasimolécula del caso que nos interesa, XY_6 el número de grados de libertad de es 21 e igual número de coordenadas normales Q_i que son necesarias para describir todos los posibles movimientos de la cuasimolécula. Jahn y Teller⁽²⁶⁾ han demostrado que cualquier complejo con niveles orbitalmente degenerados son inestables en relación con una coordenada normal Q_i , lo cual disminuye la simetría; es decir, el hamiltoniano electrón red contiene términos lineales en Q_i . Posteriormente Jahn (1938) demostró que la degeneración en el espín queda prácticamente sin efecto en la disminución de la simetría. Estudiando

un complejo octahédrico (simetría O_h), argumentos de la teoría de grupos muestran que solamente las coordenadas Q_1, Q_2, \dots, Q_6 son activas en el efecto Jahn-Teller^(27,28). Esto se muestra en la figura 6.3.

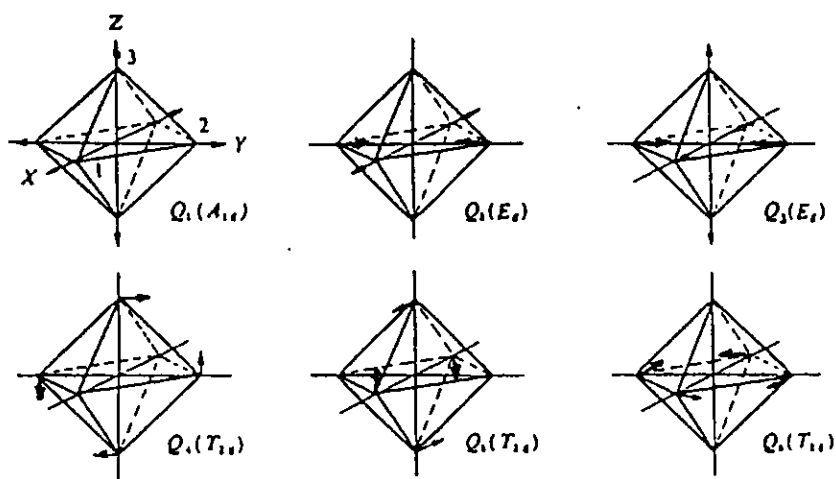


fig. 6.3 Coordenadas normales en el modo "par" de una cuasimolécula octahédrica.

La configuración electrónica de la impureza con la cual estamos tratando es del tipo S^2 la cual da lugar a un término no degenerado 1S_0 ($^1A_{1g}$ en el cristal), el primer estado excitado del electrón es SP, dando lugar a un término degenerado 3P y 1P ($^1T_{1u}$ y $^3T_{1u}$ en el cristal) los cuales son Jahn Teller activos. El hamiltoniano electrón red incluyendo la energía elástica V para un término orbital T cuyas componentes se transforman como x, y, z fue establecido primero por Van Vleck y en una forma ligeramente diferente por Toyozawa⁽²⁵⁾. El problema de encontrar los puntos estacionarios de la energía correspondientes a ese hamiltoniano fue resuelto parcialmente por Van Vleck y más completamente por Opick y Price, quienes encuentran soluciones con tres diferentes clases de simetría: tetragonal, trigonal y ortorrómbica. Cuando las interacciones cuadráticas son incluidas en el análisis del efecto Jahn -Teller, el hamiltoniano de electrón red y elasticidad queda como:

$$H_{el} + V = \sum_i V_i Q_i + \sum_{ij} V_{ij} Q_i Q_j + \sum_i Q_i^2 \quad (i, j=1, 2, \dots, 6)$$

Como veremos la inclusión en el análisis de la interacción espín órbita o efectos cuadráticos lleva a la obtención de la coexistencia de dos clases de mínimos sobre las superficies potenciales $^3T_{1u}$. Esos resultados teóricos son la base para los modelos en Q_1, Q_2, \dots, Q_6 en el espacio multidimensional.

6.2 TRATAMIENTO TEÓRICO DE LA ABSORCIÓN

6.2.1 Aproximación con el núcleo fijo, cálculo de orbitales moleculares.

Se puede demostrar que las posiciones de las bandas **A**, **B** y **C** de absorción quedan descritas por medio de tres parámetros: W_0 , G y $\zeta^{(20,21)}$. La cantidad W_0 , es la diferencia de energía entre el primer estado excitado y la configuración del estado base, G y ζ representan las energías de intercambio y espín-órbita respectivamente. Una de las partes importantes relativas a los halogenuros alcalinos es la reducción de las tres cantidades en el sólido con respecto a los valores del ion libre. La principal diferencia entre las descripciones iónica y de orbital molecular (OM) del centro luminiscente, es que en la primera uno estudia los electrones externos del ion de impureza (Tl^+) bajo la influencia del potencial cristalino creado por los iones cloro vecinos, mientras que el modelo OM trata al complejo ($TlCl_6^-$) como una molécula aislada embebida en el cristal. Supongamos que la capa de electrones de valencia de Talio y Cloro no es afectada por el enlace y que los núcleos de Tl^+ y Cl^- forman una cubierta efectiva en cuyo campo los electrones de valencia son colocados. Entonces en la construcción de los orbitales moleculares en los cuales 36 electrones de los ligandos y 2 del Talio serán colocados, tendremos que considerar únicamente los orbitales 6s y 6p del Tl y los orbitales 3p del Cl. El hamiltoniano del sistema puede ser escrito como:

$$H = \sum_k h_k + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} + H_{so} + V_c \quad (1,2,\dots,38)$$

en el cual h_k es el hamiltoniano para el k-esimo electrón de valencia, el segundo y el tercer término representan el campo coulombiano y la interacción espín-órbita y V_c representa el potencial cristalino. Una descripción aun más precisa de esos centros de impureza puede ser obtenida por la inclusión en la evaluación de las funciones de onda atómicas, la interacción de intercambio y los efectos relativistas, los últimos siendo especialmente apreciables en impurezas pesadas del tipo Tl^+ .

6.2.2 EL PROBLEMA VIBRÓNICO

Consideremos una impureza o defecto en un sitio de simetría octahédrica con un estado (excitado) T triplemente degenerado tal como una impureza tipo Tl^+ en los halogenuros alcalinos. De acuerdo con la teoría de grupos un estado electrónico T_1 o T_2 se acopla a tres clases de coordenadas vibracionales por el efecto J-T :

$$T_1 \otimes T_1 = T_2 \otimes T_2 = \alpha_{1g} + \epsilon_g + \tau_{2g},$$

las representaciones irreducibles relativas a vibraciones son indicadas con letras griegas. El modo α_{1g} no tiene importancia debido a que este es totalmente simétrico y todo lo que hace es correr todos los niveles degenerados por la misma

cantidad. Los modos ε_g y τ_{2g} , son J-T activos; este problema es llamado comúnmente problema J-T, $T \otimes (\varepsilon_g + \tau_{2g})$, y ha sido de los mas ampliamente estudiados debido a la gran cantidad de sistemas físicos que abarca

Se ha mencionado un cálculo cuantitativo de las energías de absorción del KCl:Ti^+ usando el método de OM⁽²⁰⁾. En ese tratamiento el núcleo se deja fijo en sus posiciones de equilibrio, por lo que el movimiento nuclear y las vibraciones totalmente simétricas pueden ser descritas por medio de una coordenada configuracional única, pero hemos visto que los estados excitados degenerados de la impureza también son acoplados con los modos ε_g y t_{2g} ; Esos modos rompen la degeneración orbital y distorsionan la nube electrónica (efecto Jahn-Teller). Despreciando por el momento todos los efectos tales como la mezcla singlete-triplete y considerando un orbital triplete excitado T_{1u} , sabemos que el mínimo adiabático de energía en el espacio de coordenadas normales corresponde a distorsiones tetragonales o trigonales de la nube electrónica por lo que concierne al efecto Jahn-Teller lineal. Debido a las vibraciones térmicas en el estado base, cuando la absorción toma lugar el sistema, en general, no alcanzará el estado excitado en la configuración no distorsionada (es decir todas las $Q_i = 0$);. Este estado de cosas es de esperar que afecte la forma de la banda de absorción; más precisamente se puede demostrar que, bajo algunas circunstancias, la forma de la banda es del tipo Gaussiano⁽²¹⁾. El problema de calcular la forma de la banda puede ser aproximada en cualquiera de las dos posibilidades, aproximación cuantomecánica o semiclásica de Condon. La última se basa en la suposición de que la probabilidad de transición es el producto de un factor constante electrónico y una función de forma que depende de las vibraciones del sistema en el estado base; las coordenadas vibracionales son tratadas como coordenadas de posición clásicas.

Esta aproximación es análoga a la aproximación adiabática y es válida cuando los estados que toman parte en el proceso de absorción están todos bien separados en la energía, esto sucede también cuando:

- (i) El acoplamiento Jahn-Teller es fuerte.
- (ii) Se dan valores promedio grandes de Q_i en el estado base, esto es a alta temperatura

6.2.3 TRATAMIENTO SEMICLÁSICO Y CUANTOMECÁNICO.

Como se ha mencionado ya las bandas de absorción **A**, **B** y **C** de los fósforos tipo KCl:Ti^+ son debidas a las transiciones: Permitida espín órbita, vibracional permitida y permitida dipolar del ion de impureza. Dado que en esos sistemas la condición (i) del apartado anterior se cumple, en el tratamiento semiclásico es de esperarse que se obtengan resultados de acuerdo con los datos experimentales a altas temperaturas. De hecho, entre otros, el modelo considera la existencia de estructura fina en las bandas **A** y **C**; además si se consideran las interacciones espín-órbita y electron-red cuadrática, uno puede también explicar la forma asimétrica de las bandas, la dependencia de la forma de la banda con la temperatura y la dependencia de la estructura fina con el tipo de ion impureza.

En la aproximación de Condon la forma de la banda esta dada por:

$$I(\omega) = \int \dots \int P_g(Q) \delta\{\hbar\omega - E_e(Q) + E_g(Q)\} dQ$$

en donde Q representa el conjunto completo de coordenadas normales, $P_g(Q)$ es la distribución de probabilidad dentro del estado base, $E_e(Q)$ y $E_g(Q)$ son las energías del estado excitado y del estado base, como una función de las coordenadas normales. En el caso presente $E_g(Q)$ es simplemente la energía elástica, mientras que $E_e(Q)$ es la energía elástica más la energía Jahn-Teller; en otras palabras $E_e(Q)$ es la superficie de energía resultante de la solución del problema Jahn-Teller estático y en general para un valor dado de Q es multivaluada. Nótese que en este tratamiento se desprecia la energía cinética del núcleo, el carácter "dinámico" del problema radica exclusivamente en la introducción del factor $P_g(Q)$ de modo tal que nos enfrentamos con un problema Jahn-Teller estático. Sin embargo, distinto al caso de la emisión, veremos que para muchos propósitos es suficiente conocer las coordenadas y energías del mínimo, aquí necesitamos $E_e(Q)$ para todos los valores de Q. Con objeto de llegar a una expresión para $I(\omega)$ de la ecuación que la define, debemos encontrar $E_e(Q)$ por la diagonalización del hamiltoniano completo de interacción (Jahn-Teller mas espín-órbita), pero una solución analítica exacta es posible únicamente si la interacción espín órbita se desprecia y los modos ε_g y t_{2g} son considerados separadamente:

Después de analizar para la banda C la posible influencia de los modos ε_g y despreciando la interacción espín-órbita y suponiendo para P_g una forma del tipo Boltzman se puede demostrar que la forma para $I(\omega)$ será una gaussiana^(20,21)

Llegamos así a la conclusión de que los modos trigonales t_{2g} causan la estructura de la banda, mientras que los modos tetragonales ε_g no lo hacen. Esto puede ser entendido en términos de la aproximación semiclásica. De hecho, los niveles de energía de la interacción $T \otimes \varepsilon_g$ tienen el mismo promedio de energía, mientras que en la interacción $T \otimes t_{2g}$ esto no sucede; en el primer caso aun cuando existe un rompimiento Jahn-Teller, el promedio térmico lo borra, mientras que en el último caso el proceso de promediar da como resultado tres valores de energía. La forma de la banda resultado del acoplamiento J-T lineal, explica la dependencia del rompimiento con la temperatura pero es simétrico con respecto a su valor medio lo que es diferente a la observación experimental que muestra una asimetría muy marcada. En la aproximación semiclásica esta asimetría se obtiene si se incluye una interacción electron-red cuadrática en el hamiltoniano.

Consideremos ahora la banda A la cual tiene una estructura de doblete. No es de sorprenderse que la interacción espín-órbita juegue un papel fundamental en la determinación de este comportamiento, y su predicción es uno de los éxitos del modelo de Toyozawa. Esos autores encuentran que las constantes cuadráticas para las bandas A y C son:

$$\text{BANDA A} \quad a'(A) = -\frac{R}{R+1} \frac{c^2}{\Delta_{BA}} \quad c'(A) = \frac{3}{4} \frac{R}{(R+1)} \frac{c^2}{\Delta_{BA}} - \frac{9}{4} \frac{R}{(R+1)^2} \frac{c^2}{\Delta_{CA}}$$

$$\text{BANDA C} \quad a'(C) = \frac{R}{R+1} \frac{c^2}{\Delta_{BA}} \quad c'(C) = -\frac{3}{4} \frac{R}{(R+1)} \frac{c^2}{\Delta_{BA}} + \frac{9}{4} \frac{R}{(R+1)^2} \frac{c^2}{\Delta_{CA}}$$

donde $R=(1-t^2)/t^2$; t es el coeficiente de mezcla singlete-triplete, c es la constante de acoplamiento lineal J-T para los modos t_{2g} y Δ_{MN} es la diferencia de energía electrónica en los estados $|M\rangle$ y $|N\rangle$. La naturaleza de doblete en la banda A en los elementos ligeros es explicada como un caso limite de un triplete extremadamente asimétrico. De hecho la asimetría aparece de términos cuadráticos cuyos efectos dependen de la magnitud de las constantes de acoplamiento a' y c' ; esas dependen de R . Los valores⁽²¹⁾ de R así como los de G y ζ mencionados en la pagina 41 otros parámetros importantes se muestran en la tabla VI. Así de las ecuaciones inmediatas anteriores, es claro que para elementos ligeros $a'(A) \gg a'(C)$ y $c'(A) \gg c'(C)$, esto explica cualitativamente el porqué la banda A es mucho mas asimétrica que la banda C. En cuanto a los iones pesados Tl^+ y Pb^{2+} , para los cuales la diferencia entre las bandas A y C deberá ser menos pronunciada, una comparación directa con el experimento es más difícil dado que las bandas de absorción carecen de una estructura bien resuelta.

		TABLA VI		
IMPUREZA	CRISTAL	R	G(eV)	ζ (eV)
Ga^+	NaCl	380	0.50	0.20
	KCl	400	0.47	0.21
	KBr	240	0.41	0.18
In^+	NaCl	50	0.42	0.31
	KCl	54	0.454	0.278
	KBr	39	0.37	0.25
Tl^+	NaCl	4.5	0.26	0.66
	KCl	5.4	0.238	0.692
	KBr	3.9	0.20	0.56
Ge^{2+}	KCl	48	0.455	0.367
Sn^{2+}	NaCl	18	0.36	0.44
	KCl	18	0.32	0.53
	KBr	12	0.26	0.40
Pb^{2+}	NaCl	3.2	0.21	0.96
	KCl	4.2	0.27	0.97
	KBr	3.63	0.19	0.8
	KI	4.43	0.17	0.53

Valores experimentales de los parámetros de la energía y de la razón R para algunos Halogenuros Alcalinos conteniendo impurezas del tipo ns^2 en el estado base.

En conclusión, como un resumen general puede decirse que los resultados cualitativos del espectro de absorción son relativamente bien explicados por la aproximación semiclásica.

La diferencia más evidente entre los resultados mecánico cuántico y semiclásicos es en el primer caso que el efecto J-T lineal da lugar a formas de banda asimétricas; este es un punto importante ya que da una mejor comprensión del papel real de los términos cuadráticos. La asimetría es grande a bajas temperaturas, y tiende a desaparecer cuando aumenta la temperatura. Este comportamiento es realmente observado en el espectro de absorción del Ag^- y el Au^- para los cuales el efecto J-T es moderado o débil y las interacciones cuadráticas pueden ser despreciadas como una buena aproximación. Por otro lado, las bandas de absorción del Ga^+ , In^+ y Tl^+ , se vuelven más asimétricas cuando se eleva la temperatura; con el fin de explicar este resultado Nasu y Kojima extienden su análisis para incluir también algunos términos cuadráticos en el hamiltoniano de interacción y por un método de momentos han probado que justamente esos términos causan la asimetría de las bandas para revertir su comportamiento con la temperatura es decir para aumentar con la temperatura. Indicaremos por último que los resultados expuestos son de gran importancia, no solo porque explican el fenómeno de absorción, sino porque dan un mecanismo completo para explicar el fenómeno de luminiscencia. De hecho, como veremos en la siguiente sección una forma razonable de interpretar la existencia de doble emisión después de la excitación en la banda A en cristales contaminados con Ga^+ , In^+ y Tl^+ , es la introducción de interacciones J-T cuadráticas.

6.3 TRATAMIENTO TEÓRICO DE LA EMISIÓN

Como se ha mencionado ya el fenómeno de la emisión es bastante complejo. La excitación en cualquiera de las bandas de absorción da como resultado dos o más bandas de emisión. Como la banda A ha sido la más estudiada se ha llegado a dos modelos que explican el origen de la doble emisión: el modelo de Jahn-Teller y el modelo de "Exciton Perturbado", sin embargo solo esbozaremos las ideas del modelo J-T por ser de principal interés en este trabajo.

6.3.1 MODELO DE JAHN-TELLER PARA LA EMISION.

Un modelo para los estados excitados relajados (RES) de los fósforos del tipo ns^2 basados en el efecto J-T fue propuesto primeramente por Fukuda y modificado posteriormente por varios autores. El modelo se basa en la suposición de la coexistencia de dos clases de mínimo sobre las superficies adiabáticas $^3T_{1u}$ y $^3A_{1u}$ de energía potencial (APES) en el espacio de coordenadas normales de la cuasimolécula $TlCl_6$. Las dos bandas de emisión A_T y A_X son explicadas por las transiciones de esos mínimos al estado base A_{1g} . La coexistencia es debida al efecto cuadrático J-T o anarmonicidad o bien al acoplamiento espín-órbita fuerte entre estados $^3T_{1u}$ y $^1T_{1u}$. En particular el esquema de niveles resultante de la mezcla de espín órbita parece ser particularmente apropiado para explicar la

emisión del Tl^+ , pero la interacción electrón red (en su aproximación cuadrática) parece ser el agente apropiado para producir la coexistencia en impurezas ligeras como Ga^+ e In^+ . Sin embargo la coexistencia de los mínimos A_T y A_X no es un comportamiento general de las APES, sino que depende de las magnitudes de las diferentes perturbaciones involucradas. Por ejemplo, no aparece la emisión A_X en $KI:Sn^{2+}$ o en $KBr:Sn^{2+}$. En $KCl:Pb^{2+}$ se observa una emisión débil a 430nm a bajas temperaturas ($T < 20K$), la emisión A_T aparece a 340 nm. Existen así dos principales figuras de los estados relajados excitados a ser considerados: La coexistencia de los mínimos A_T y A_X sobre la APES; El predominio del efecto J-T sobre⁽²¹⁾ la interacción espín-orbita ($J-T \gg SO$) o viceversa. El caso ($J-T \ll SO$) ocurre para el Pb^{2+} . En contraste con los centros de Sn^{2+} la interacción J-T para el Pb^{2+} en los halogenuros alcalinos simplemente impurificados, es menor que el acoplamiento espín órbita dado que la razón de $\frac{E_{JT}}{\zeta}$ es aproximadamente 0.5 (ver tabla VII)⁽²¹⁾.

TABLA VII

Halogenuro Alcalino	$E_{JT}(eV)$	$\frac{E_{JT}}{\zeta}$
KCl	0.455	0.460
KBr	0.38	0.475
KI	0.265	0.5

E_{JT} Ha sido aproximado por la mitad del corrimiento de Stokes.

Al considerar la coexistencia inducida por espín órbita, se puede demostrar que en este caso, uno puede desprestigiar modos de vibración trigonal tal que únicamente es necesario considerar el espacio bidimensional tetragonal subtendido por las coordenadas normales (Q_2, Q_3). Si se hace uso de variables adimensionales $x_{2,3} = \left(\frac{-b\zeta}{2\sqrt{3}} \right) Q_{2,3}$, todas las superficies potenciales quedan caracterizadas por sólo dos parámetros adimensionales A y g definidos mediante:

$$A = \frac{12(1-\beta)\zeta}{b^2} \quad y \quad g = \frac{G}{\zeta},$$

en las que β representa la diferencia en curvatura entre los estados base y excitado, G y ζ definido ya con anterioridad y b una constante de acoplamiento J-T para esas coordenadas. De este modo la coexistencia queda permitida en un amplio rango de los valores de esos parámetros.(ver figura 6.5).

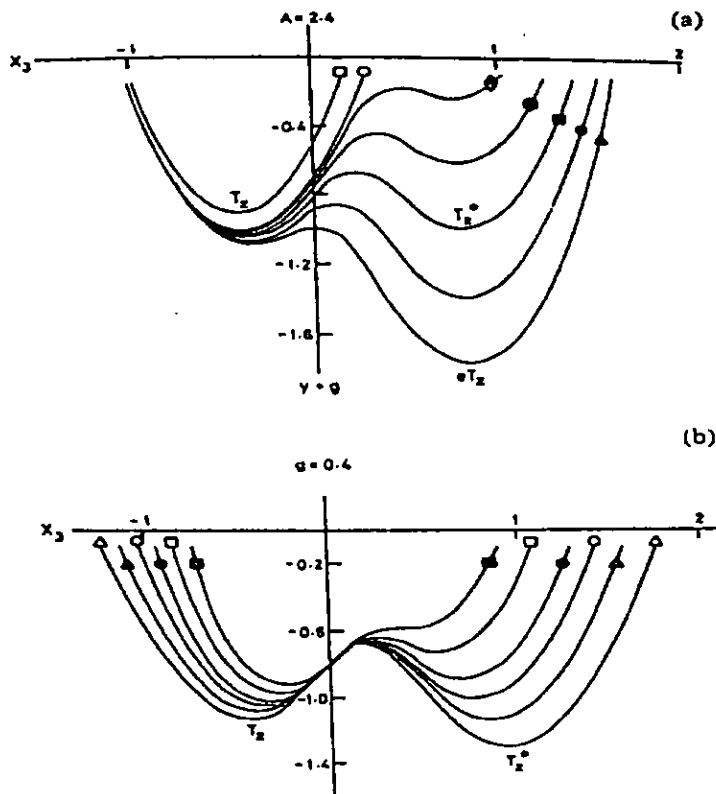


Fig 6.5 Energía reducida del estado $|A_z\rangle, y+g, y=\frac{E}{\zeta}$, como una funcion de x_3 en $x_2=0$. (a) para $A=2.4$ y varios valores de g . $g \rightarrow \infty$ corresponde al acoplamiento Russell-Saunders; $g=0$ es el limite del acoplamiento jj. Los valores en la grafica corresponden a las figuras marcadas con símbolo negro de derecha a izquierda respectivamente $g=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$. Los símbolos en blanco que marcan las curvas corresponden a, de derecha a izquierda, $g=1.0$ y $g= \infty$. (b) para $g=0.4$ y varios valores de A . $A=2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 3.0, 3.5$

Además de la existencia de dos bandas de emisión después de excitar en la banda **A**, causada por la existencia de dos clases de mínimo, una característica importante de la validez del modelo J-T, es que en los fósforos tipo Tl^+ a muy bajas temperaturas el sistema emite preferentemente en la banda A_T pero al aumentar la temperatura A_X se vuelve más intensa y A_T menos intensa pero la suma de las dos intensidades permanece constante (figura 6.6). Una manera sencilla de explicar ese comportamiento es la de suponer que después de la absorción el sistema se relaja más favorablemente en el mínimo T^* , quedando así poblado el mínimo X por transiciones no radiativas de T^* , cuando la temperatura se eleva la probabilidad de transición $T^* \rightarrow X$ se incrementa cambiando así el balance de intensidades de las dos emisiones⁽²⁹⁾.

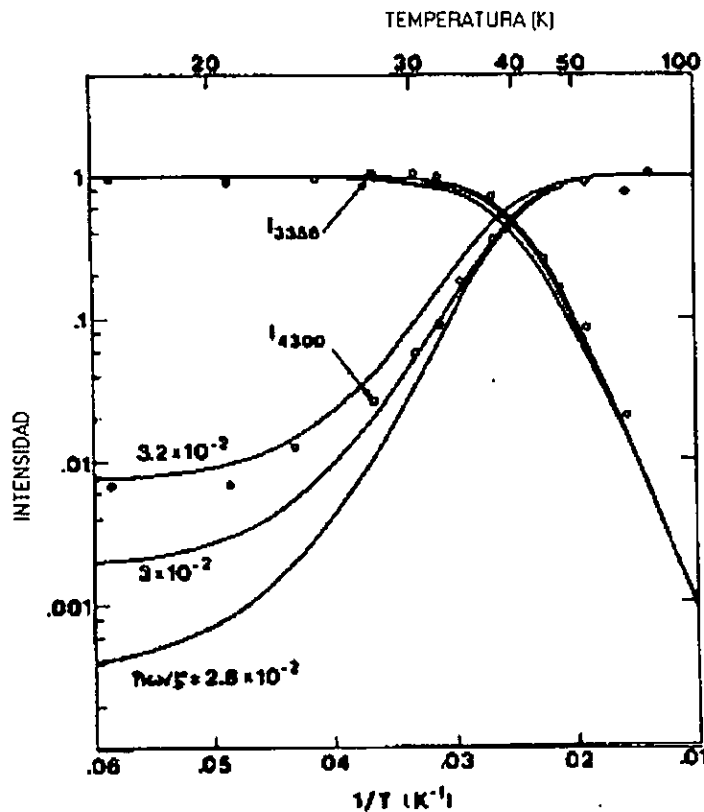


fig. 6.6. Dependencia con la temperatura de las intensidades A_T y A_X en $KCl:TI^+$.
 Datos experimentales, _____ Resultados teóricos con $A=3$ y $g=0.4$.

En conclusión, el modelo J-T parece ser el más adecuado por su capacidad explicativa para ajustarse a la mayoría de los casos observados, por lo menos en el caso de los halogenuros alcalinos no mezclados, con impurezas del tipo ns^2

7. RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.1 RESULTADOS PREVIOS PARA Pb^{2+} EN HALOGENUROS ALCALINOS

El ion Pb^{2+} libre en el estado fundamental posee una configuración del tipo ns^2 ; sus estados excitados mas bajos provienen de electrones en orbitales p . Su configuración electrónica le hace pertenecer a una familia de iones isoelectrónicos entre los cuales el representante mas estudiado es el Talio monovalente. Los niveles de energía de estos iones están representados en la figura 7.1, considerando las diferentes aproximaciones perturbativas^(16,21) descritas en la sección 6.1.

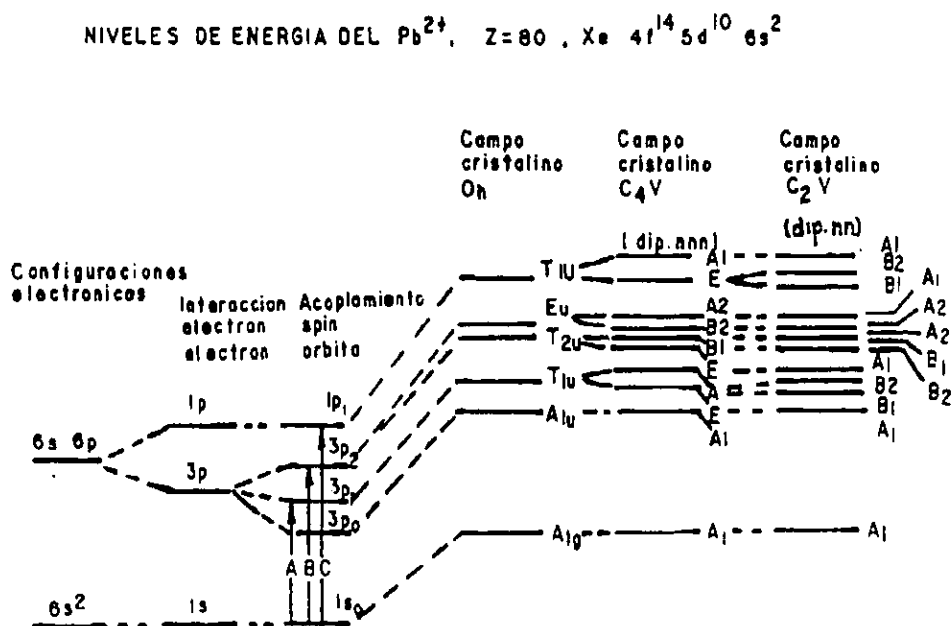


Fig. 7.1 Niveles de energía del Plomo divalente

7.1.1 ABSORCION

Tres bandas de absorción **A**, **B**, y **C** son generalmente observables⁽¹⁶⁾. La denominada banda **A**, permitida en la aproximación espín órbita es debida a la transición del estado fundamental al segundo estado excitado. La banda **B** corresponde a la transición que es inducida por vibraciones de la red y por ultimo la banda **C** corresponde a la transición permitida al orden dipolar eléctrico (ver figura 7.1)

Además de las bandas anteriormente descritas debidas a transiciones eléctricas del ion, el espectro muestra otra banda, a mayores energías, denominada banda D y está asociada a transiciones electrónicas desde orbitales de los iones ligantes.

En la figura 7.2 se muestra un espectro de absorción típico⁽³⁰⁾ para el caso del KBr:Pb²⁺

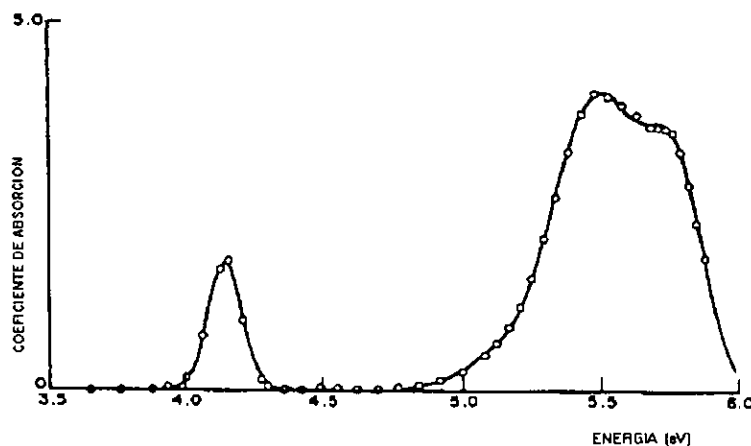


fig. 7.2 Espectro de absorción del KBr:Pb²⁺

La región en donde se encuentran todas estas bandas en los halogenuros alcalinos corresponde con la zona ultravioleta del espectro. Su posición depende tanto de la matriz en la que se encuentra el ion como de su estado de agregación; ya que al agregarse cambia su entorno y por lo tanto cambia el campo cristalino producido sobre él, en ese caso se produce un desdoblamiento de las bandas. En el presente trabajo se eligió para su estudio la banda A. De ella se estudiaron los cambios producidos en la misma en el caso de cristales mixtos de halogenuros alcalinos contaminados con Pb²⁺ cuyos espectros fueron obtenidos a baja temperatura. La elección se debe a que la banda A es la única que se presenta con buena resolución con respecto a las otras, lo que facilita la correcta identificación de posibles "nuevas bandas" que se generen. Las nuevas bandas mencionadas han sido reportadas anteriormente en la literatura.

7.1.2 EMISIÓN

Se ha observado que al excitar las muestras con impurezas con luz que corresponde a la banda A de absorción aparecen dos bandas luminiscentes, cuya posición depende de la matriz y cuyas intensidades relativas cambian fuertemente con la concentración de la impureza y el tratamiento térmico de la muestra. Las emisiones luminosas aumentan de intensidad al disminuir la temperatura, siendo

difícil de observarse a temperatura ambiente. Como ya se ha visto el origen de esas emisiones ha sido atribuida tentativamente a dos diferentes mínimos (A_T y A_X) en la superficie adiabática de energía potencial (APES) del estado excitado de la impureza (Modelo de Fukuda)⁽²²⁾

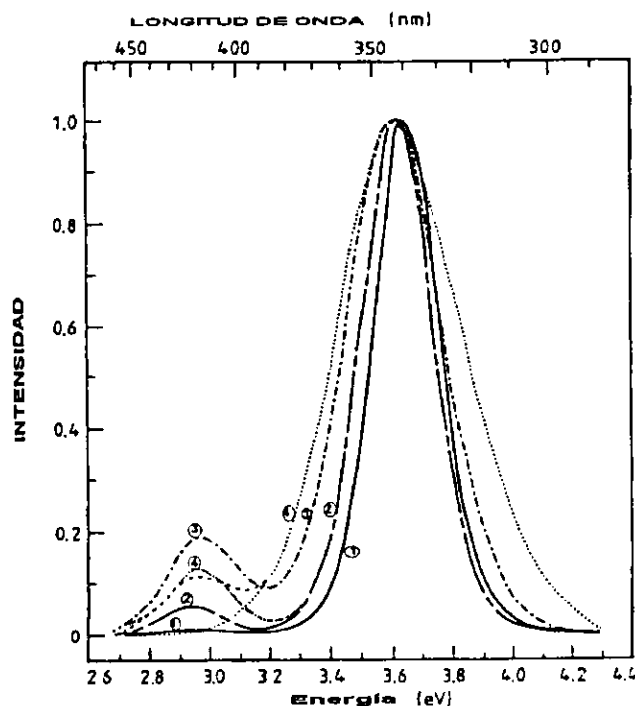


fig. 7.3. Espectro de Emisión que muestra las bandas A_T y A_X en $KCl:Pb^{2+}$
(1) 5K, (2) 50K, (3) 150K, (4) 300K

7.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.2.1. CRECIMIENTO DE CRISTALES

Los cristales usados en este trabajo fueron crecidos en el laboratorio de crecimiento de cristales en el Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM, mediante la técnica de Czochralski. Las impurezas se añadieron a las sales antes del fundido en forma de dihaluro de la impureza. Para eliminar la contaminación de grupos OH^- , así como de moléculas de H_2O , antes del fundido la sal se mantenía al vacío a la temperatura cercana a la de fusión, después se llenó la campana con un gas inerte (Argón) y se procedió a su crecimiento. Posteriormente el crisol se enfría paulatinamente hasta la temperatura ambiente⁽¹⁶⁾.

Uno de los problemas que se presentaron con relación a la introducción de la impureza en la matriz del cristal mixto a crecer fue el que partiendo de una concentración deseada 0.05% solo se lograba introducir una fracción de ésta en el cristal final.

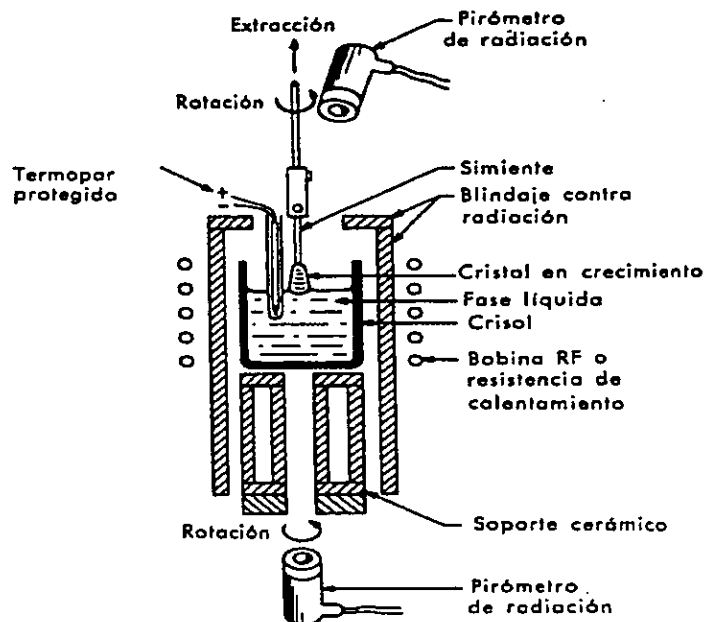


fig 7.4. Diagrama de un Horno típico para el crecimiento de cristales mediante la técnica de Czochralski.

La concentración de impurezas de Pb^{2+} se midió por absorción atómica, En algunos casos esta concentración se ha confirmado por medio de absorción óptica vía la relación de Smakula. Los resultados de absorción atómica se muestran en la tabla VII.

Tabla VII

Porcentaje x de Br en KCl	Concentración (ppm) absorción atómica
2	7
15	19
50	11
65	20
85	21
98	13

La concentración se ha expresado en partes por millón (ppm) esto es el número de átomos de impureza por millón de moléculas de sal.

Finalmente los cristales obtenidos fueron cortados en películas delgadas con la forma y medidas deseadas para el experimento ($6 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ aproximadamente)

7.2.2. TRATAMIENTO TÉRMICO

Una vez que el sólido ha sido crecido, los espectros de absorción y fotolumiscencia que presenta son ligeramente diferentes cuando a este se le aplica algún tratamiento térmico. El tratamiento térmico que se usó en este caso es el de templado. Este tratamiento lo que hace es dispersar y "fijar" la impureza dentro del sólido evitando posibles agrupaciones de impurezas (fases). Se ha observado que las temperaturas más convenientes de templado para nuestro caso son aquellas alrededor de los 500°C ; en los cuales se garantiza que los agelados de impureza se han disuelto.

El templado se llevo a cabo en un horno convencional con un tiempo de "horneado" de aproximadamente 30 minutos .a 500°C . El templado se lleva acabo depositando el cristal calentado en un bloque de cobre a temperatura ambiente. La estabilidad del horno utilizado fue de $\pm 5^\circ\text{C}$ aproximadamente. La temperatura se midió con un termopar del tipo K de Cromel-Alumel.

7.2.3. MEDICIONES ÓPTICAS

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin-Elmer modelo 330 que trabaja en un intervalo de longitudes de onda entre 190nm y 2500nm , capaz de medir absorciones entre -1 y 4 densidades ópticas (O.D.). Usualmente la absorción se expresa mediante un coeficiente de absorción α (en cm^{-1}) para hacerla independiente del tamaño de la muestra. En la figura 7.5 se muestra esquemáticamente el dispositivo para la medición de la absorción óptica.

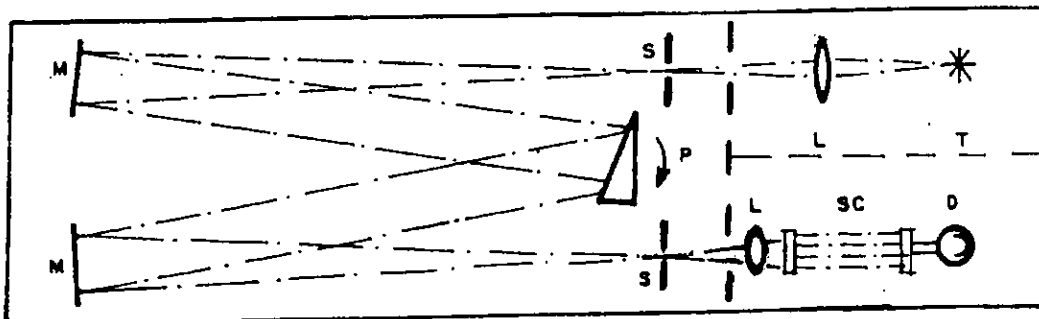


fig. 7.5. Diagrama esquemático del espectrofotómetro

La luz emitida desde la fuente(T) pasa a través de dos rejillas monocromadoras(M) de modo que resulte un haz monocromático que después es separado en dos haces. Después de pasar por el compartimento de la muestra(SP) el haz monocromático se concentra y entonces es convertida en una señal eléctrica por un detector o fotomultiplicador. La señal eléctrica es amplificada e inmediatamente convertida en una señal digital. Posteriormente la señal es procesada por un CPU el cual es mostrado en pantalla.

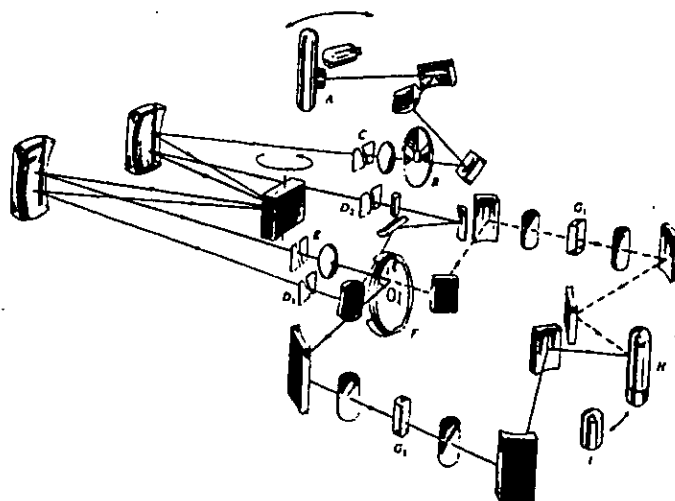


fig. 7.6. Diagrama esquemático del sistema óptico del espectrofotómetro

Los espectrofotómetros miden la relación entre las intensidades de luz que llega y que pasa a través de la muestra, el logaritmo en base 10 de esta relación se conoce como densidad óptica (OD). Usando la relación:

$$OD = \alpha d \log(e)$$

en la que d representa el espesor de la muestra expresado en cm, se calcula el coeficiente de absorción (α).

Para calcular el número de centros absorbentes se utilizó la relación de Smakula⁽¹⁴⁾:

$$Nf = (\text{constante})(10^{17} n / (n^2 + 2)^2 \alpha_m W_{1/2})$$

aquí n es el índice de refracción del medio, α_m es el coeficiente de absorción en el pico de la banda de absorción y $W_{1/2}$ es el "ancho de banda" a la mitad de la altura del pico (figura 7.7).

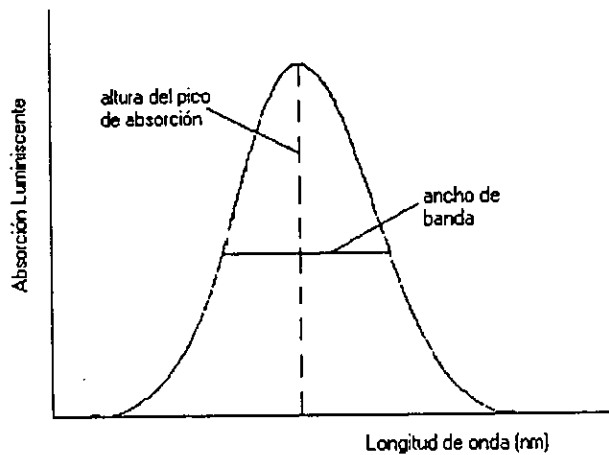


Fig. 7.7. Curva típica de absorción en la cual se indican los parámetros involucrados

7.2.4 FOTOLUMINISCENCIA

Para el procedimiento experimental usado en la fotoluminiscencia⁽¹⁵⁾, se empleó un espectrofluorímetro de luminiscencia Perkin-Elmer modelo 650-10S. Este se encuentra integrado por una fuente de Xenón de 150 watts; un monocromador de excitación, un monocromador de emisión, un fotomultiplicador y una graficadora.

En la figura 7.8 se muestra esquemáticamente el dispositivo experimental utilizado para estudiar la luminiscencia. El monocromador de excitación se mantiene fijo y se selecciona de la luz proveniente de la lámpara de Xe, un haz monocromático que corresponde a la longitud de onda de la excitación.

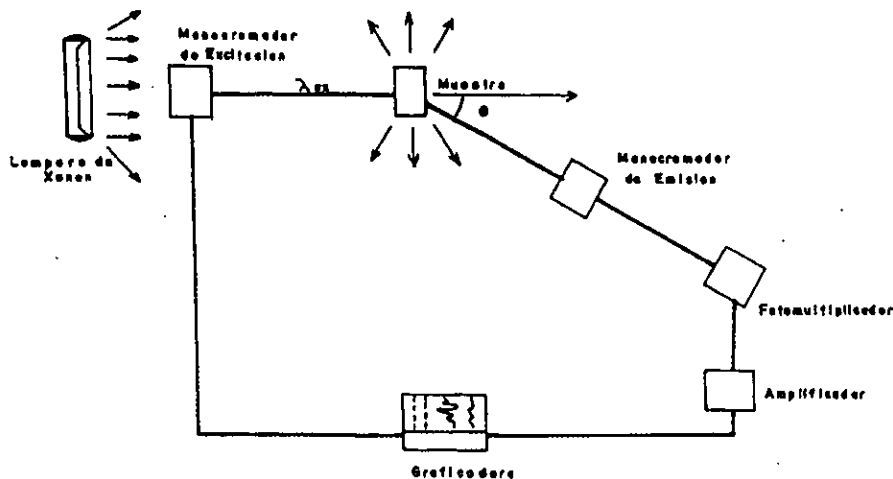


fig. 7.8 Diagrama esquemático del montaje experimental para el estudio de la luminiscencia

Los espectros obtenidos se formaron al excitar las muestras con diferentes longitudes de onda que corresponden a la banda de absorción de baja energía del plomo. La emisión de luz por el cristal es analizada por el monocromador de

emisión que selecciona y barre la longitud de onda dentro de cierto intervalo. El haz de salida pasa al fotomultiplicador después del cual se amplifica y mide su intensidad. Posteriormente se envía a la graficadora una señal proporcional a la intensidad de la luz emitida que se gráfica contra la longitud de onda.

Para la obtención de los espectros de emisión de los cristales en estudio, la muestra se colocó de tal modo que se evitara la luz directa así como la luz del haz reflejado. Se efectuaron mediciones con el cristal sin tratamiento térmico a temperatura ambiente, con tratamiento de templado y a temperatura de nitrógeno líquido (TNL). De este modo pudo estudiarse la dependencia del pico de emisión como una función de la temperatura.

La precisión del equipo en la medición es de 0.5nm y el "ruido" en la escala más sensible no supera al 5% de la señal. En algunos casos fue necesario filtrar la luz recogida por el fotomultiplicador, para evitar la luz directa de la lampara proveniente de los armónicos de la longitud de onda de la luz de excitación. La medición a bajas temperaturas se realizó en un criostato⁽¹⁶⁾ especialmente diseñado para medir, ya sea absorción o fotoluminiscencia sin tener que remover la muestra (figura 7.9)

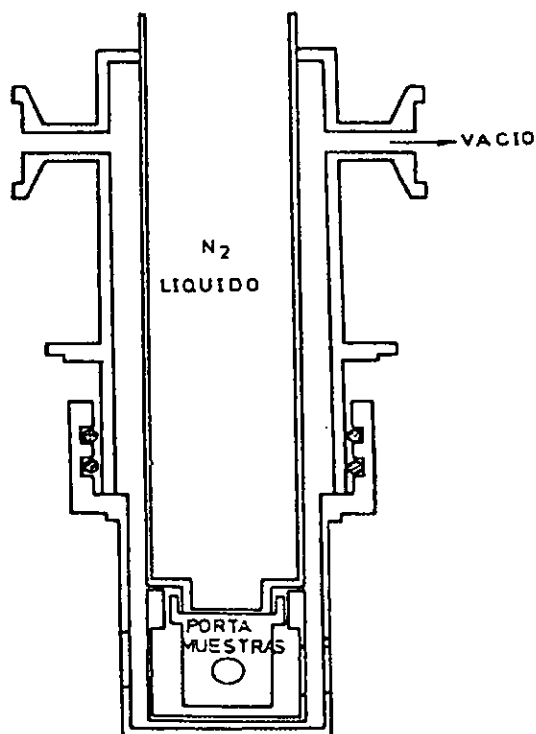


fig. 7.9. Diagrama en corte del "criostato" utilizado para el estudio de la absorción y fotoluminiscencia a TNL.

7.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El estudio de la absorción en mixtos⁽³¹⁾ de $KCl_{1-x}Br_x$ contaminados con Plomo se inicia con los casos extremos $x=0$ y $x=1$, que corresponden con $KCl:Pb$ y $KBr:Pb$ simplemente impurificados respectivamente. Estos casos sirven como referencia por dos razones:

- i) Permite verificar los resultados con relación a otras investigaciones ya realizadas.
- ii) Permite tener una referencia para observar los cambios que ocurren en las posiciones de los niveles electrónicos de Pb divalente cuando no está ligado a un solo tipo de halógeno, como ocurre en la mezclas de $KCl:KBr$.

7.3.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA EL CASO : $KCl_1KBr_0 : Pb^{2+}$

Para este caso se eligieron muestras de cristales de espesores menores a un milímetro con una concentración de impurezas del 0.05% en peso (120 ppm). Al obtener el espectro de absorción de las muestras medida a temperatura ambiente (T.A.), se observaron las bandas **A** y **C**. Para la banda **A** se encontró que el pico de la banda de absorción ocurre en 272 nm. y para la banda **C**, en 197 nm. Los espectros de absorción de plomo divalente en un cristal sin mezcla a temperatura ambiente se mostraron para comparación con aquellos correspondientes a los cristales mixtos de $KCl:KBr:Pb$. Excitando en la región de la banda **A** (272nm) a T.A. se obtiene la banda de emisión A_T en 340 nm, en este caso la banda conocida como A_x no es observable a temperatura ambiente, aunque la banda A_T presenta cierta asimetría (estructura). Cuando se disminuye la temperatura a temperatura de Nitrógeno líquido (TNL.) para los cristales que han sido previamente templados (con el proceso descrito anteriormente), la banda de absorción **A** ahora se observa con un pico en 271 nm (un pequeño desplazamiento a mayor energía). Bajo excitación en 271 nm se observan ahora las dos bandas (A_T y A_x) en las longitudes de onda 341 nm y 412 nm respectivamente. La figura 7.3.1 muestra comparativamente las emisiones antes mencionadas y observadas para el plomo divalente a TNL en las matrices que no tienen impurezas de halógeno.

La intensidad integrada de la banda A_T es cerca de dos ordenes de magnitud más grande que la de la banda A_X y ambas se observan menos anchas que cuando se estudiaron "as grown" (antes del templado) también a TNL.

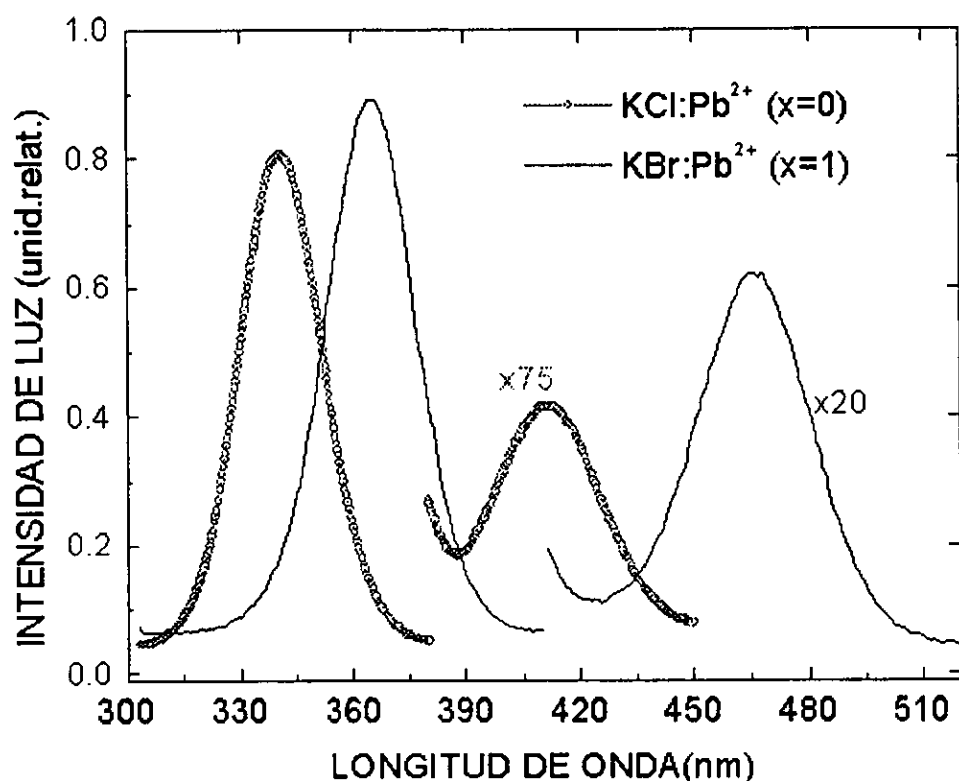


Fig 7.3.1. Las emisiones observadas para el ion plomo a temperatura de Nitrogeno Líquido, cada emisión se ha excitado en la banda **A** de absorción.

Al variar la temperatura en el intervalo de 90 a 300K se observa que la banda A_T conserva aproximadamente constante su intensidad en el intervalo de 90 a 220K, después del cual, la intensidad disminuye progresivamente hasta cierto valor a temperatura ambiente. Este comportamiento puede observarse en la figura 7.3.2(a). En donde se ha medido la intensidad integrada como el área de la banda de emisión (intensidad de luz radiada por unidad de longitud de onda por el ancho en energía de la banda).

No ocurre el mismo comportamiento para la banda A_x la cual después de los 100 K disminuye su intensidad abruptamente, hasta hacerse cero cerca de los 220K. Como se dijo antes a temperatura ambiente ya no se observa. Los resultados anteriores reproducen los ya conocidos para el caso de Pb^{2+} en monocristales de KCl (¹⁶).

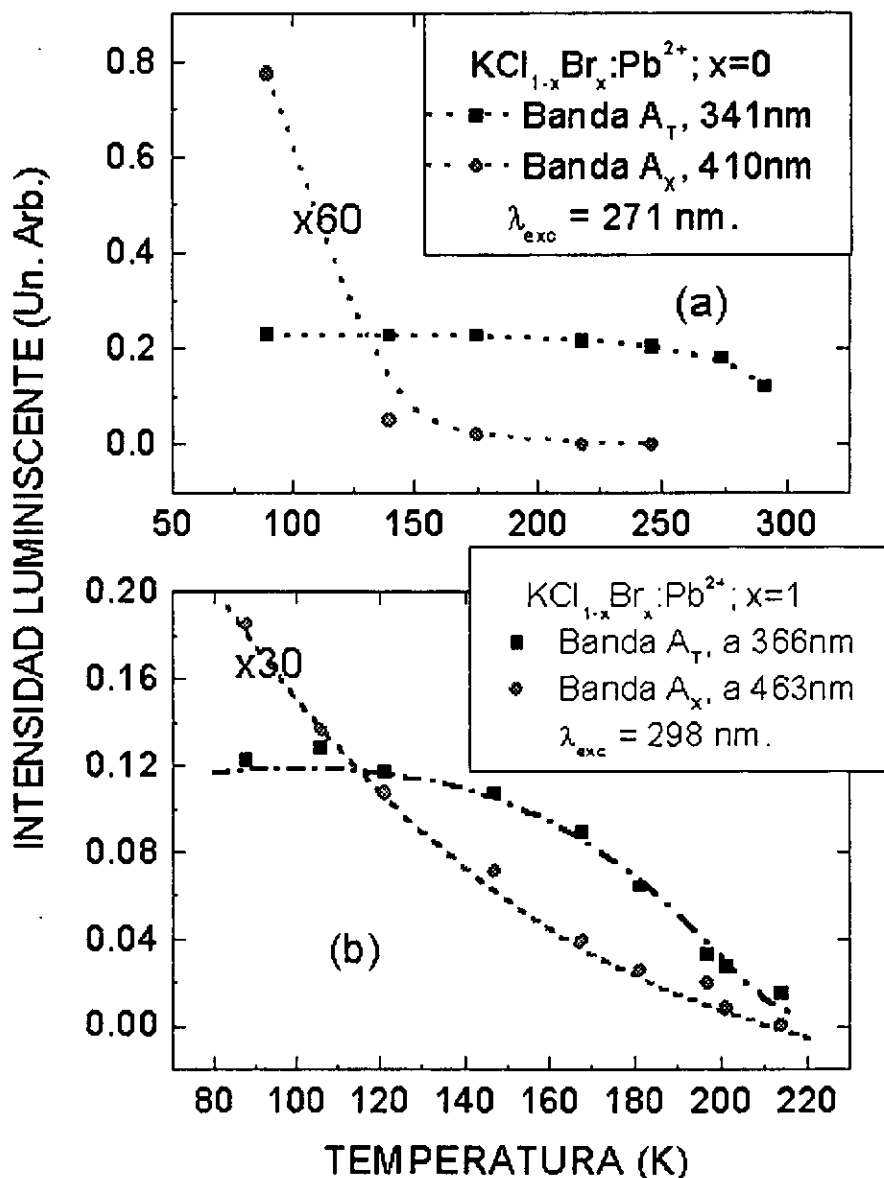
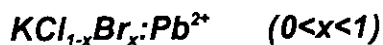


Fig 7.3.2 Variación de la intensidad integrada de luz como función de la temperatura para las dos bandas de emisión de Pb^{2+} en mono cristales sin mezcla con un halógeno distinto.

7.3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA EL CASO :KCl₀KBr₁:Pb

Para el caso del KBr:Pb se presenta una situación similar, ya que a temperatura ambiente se observan las bandas de absorción **A** y **C** con máximos en 298 nm y 225 nm respectivamente. Al excitar en la banda **A** de absorción (298 nm aproximadamente) las muestras con características similares a las del caso anterior, se observaron a temperatura ambiente, dos bandas de emisión A_T a 366 nm y A_X a 463 nm respectivamente. A esta temperatura la relación de intensidades entre las dos bandas de emisión es de 60 a 1 aproximadamente. La relación se hace menor cuando se observan a TNL como se muestra en la Fig 7.3.1. El comportamiento de las bandas A_T y A_X cuando se varió la temperatura desde TNL hasta TA fue similar al presentando por el KCl:Pb (caso anterior), es decir de los 90 a los 120 K la intensidad del pico se mantiene aproximadamente constante, pero la disminución de la intensidad con la temperatura se observa para la banda A_T a partir de los 170 K con un comportamiento de tipo exponencial a partir de ahí hasta un valor cercano a la temperatura ambiente. Para la banda A_X se observa un decaimiento continuo con la temperatura desde los 90K hasta cerca de 220K, a más altas temperaturas la relación entre las bandas A_T y A_X se mantiene hasta llegar a ambiente. La Fig 7.3.2(b) presenta este comportamiento y comparando ambas figuras se notará que las "caídas" de las intensidades de las bandas ocurren a temperaturas diferentes. Estos resultados para el Pb^{2+} en matrices cristalinas de KCl y de KBr respectivamente son una reproducción de los anteriormente conocidos y reportados⁽¹⁶⁾.

7.3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA CRISTALES MIXTOS:



7.3.3.1 ABSORCIÓN ÓPTICA

En la Tabla VIII se muestran los valores de los picos de las bandas de absorción obtenidas a temperatura ambiente como función de la concentración, en porcentaje x de bromuro de potasio en cloruro de potasio. La razón de intensidades **C/A** se ha calculado midiendo el momento cero de la distribución de intensidades de cada banda, es decir el área bajo la curva. La región del espectro (190-2500nm) en que opera el espectrofotómetro que hemos usado no nos permite evaluar adecuadamente los valores para x cerca de cero. Por lo que estos valores (*) se presentan posiblemente

sobrestimados, dado que fue necesario extrapolar la forma de la banda en ese pequeño intervalo de longitudes de onda.

Tabla VIII

Porcentaje x de KBr en KCl:Pb ²⁺	Banda de absorción A (nm)	Banda de absorción C (nm)	Razón de intensidades C/A
0	272	197	4.5*
2	273	206	2.7*
15	281	220	2.6
35	291	217	3.1
50	295	215	4.4
65	297	217	4.4
85	299	223	4.8
98	300	226	5.0
100	301	225	5.2

En la figura 7.3.3 se muestran una comparación de los correspondientes espectros de absorción obtenidos a temperatura ambiente, para los cristales de las concentraciones de impurezas de plomo que hemos usado (concentraciones < 25ppm), la banda **A** varía en posición entre 270 y 300nm y la banda **C** entre 195 y 230nm. Debe notarse que los anchos de la banda **A** (medido a la mitad de la intensidad) son notoriamente mayores⁽³²⁾ para las concentraciones x de 0.15 y 0.35. El ancho de la banda **C** se comporta de una manera similar aunque las dificultades de observación en el límite del intervalo de medición del espectrofotómetro dificultan la comparación.

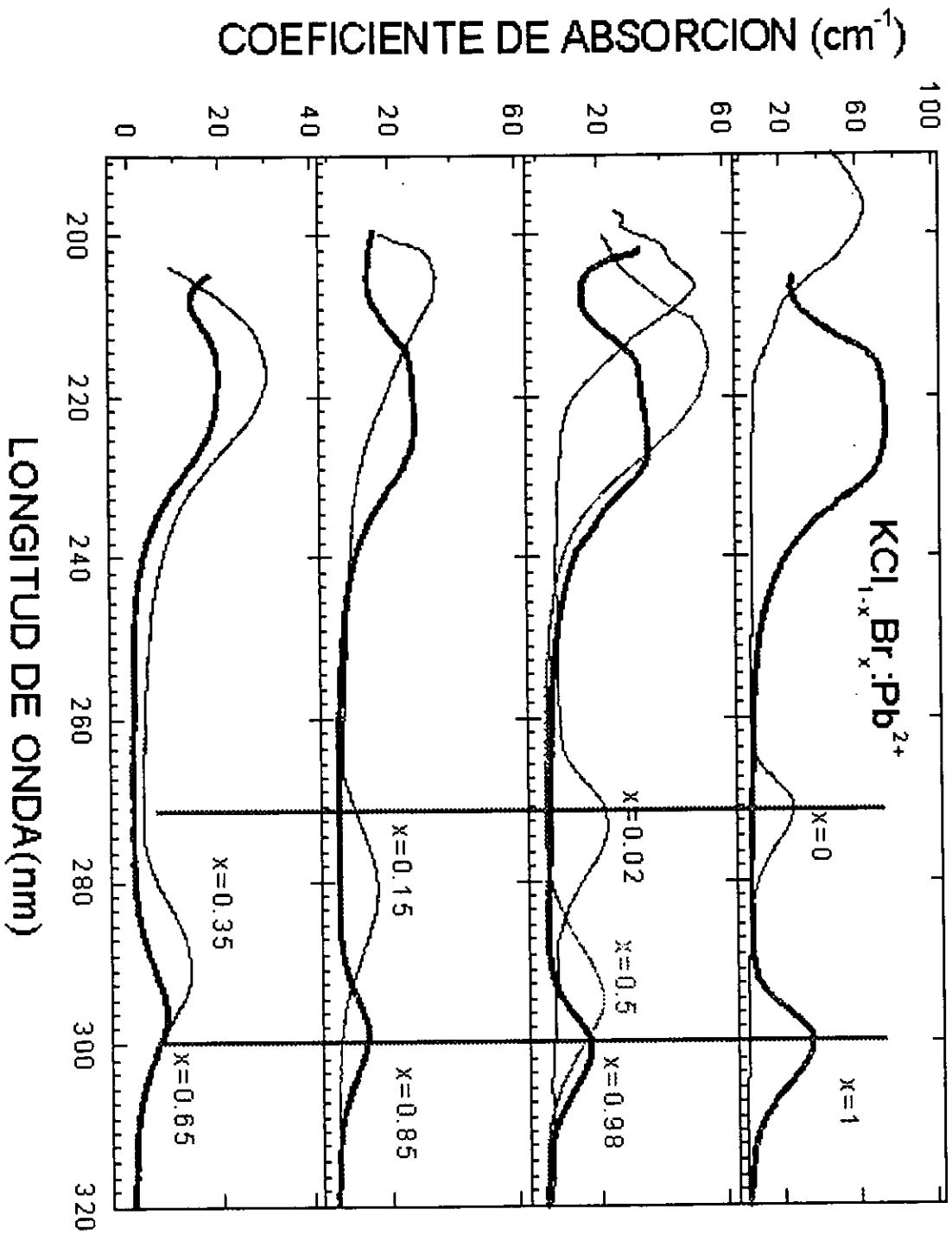


Fig 7.3.3 Espectros de absorción de Pb divalente en los cristales mixtos con diferentes mezclas x de KBr enKCl.

El cambio que se observa en la posición y el ancho de la banda **A** cuando el valor de x es diferente de 0 y 1 es una manifestación de la existencia de iones diferentes de halógeno de la mezcla en posiciones cercanas al ion plomo divalente,. Es evidente la mayor influencia al introducir iones de Br en KCl (x cercanos a 0) que introducir iones de Cl en KBr (x cercanos a 1). Este ensanchamiento adicional producido por la presencia de halógenos diferentes cerca del ion plomo es menor a bajas temperaturas(TNL); aquí la asimetría observada anteriormente y característica del doblete Jahn-Teller de esta banda puede observarse con mas claridad aunque sin resolver completamente el doblete.

Adicionalmente se observan cambios en la razón de intensidades de la banda **C** a la **A**; ésta razón está relacionada con las constantes de acoplamiento de la interacción electrón-red que causan la asimetría de la banda **A** y el desdoblamiento de la banda **C** en el modelo de Fukuda. La disminución es nuevamente notable para los valores de poca concentración de mezcla de KBr en KCl ($x=0.02$, $x=0.15$ y $x=0.35$).

En relación con la variación de la posición del máximo de las bandas **A** y **C** presentados en la Tabla VIII, se ha calculado el primer momento de la energía (centro de gravedad) de la banda **A** (que se presenta en la figura 7.3.4) como una función de la concentración x de la mezcla. Se observa también en este caso un mayor efecto para el caso en que el ion bromo es minoritario en Cl que para el caso en que el ion Cl es introducido minoritariamente en KBr. De hecho la variación en posición de la banda **A** disminuye a medida que vamos aumentando la cantidad de Br en KCl. El efecto sobre la transición que da lugar a la banda **C** es similar.

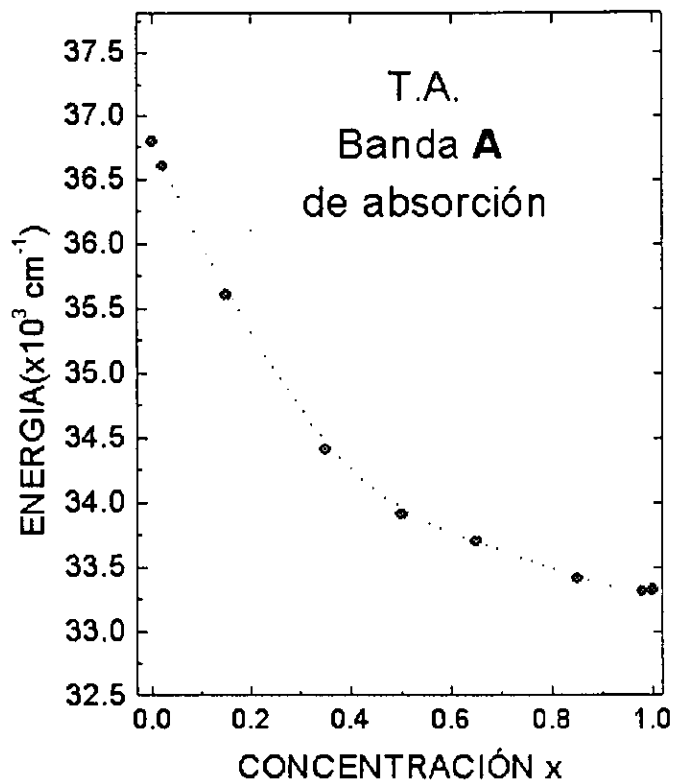


Fig 7.3.4 Primer momento en energía de la banda A de absorción a TA

La posición de los niveles que dan lugar a las bandas **A** y **C** de absorción han sido estudiados⁽³²⁾, aunque el efecto de los ligantes más cercanos deberá evaluarse principalmente por la interacción electrón-red, la influencia del tamaño de los iones ligantes en el apantallamiento de la interacción electrón-electrón y spin-orbita del ion plomo es también notoria. Es decir que más grande el tamaño del ion ligante (mayor parámetro de red) menor energía para las transiciones **A** y **C**.

7.3.3.2 LA EMISIÓN EN LOS MIXTOS

La excitación en diferentes regiones de la banda **A** de absorción produce a las temperaturas del nitrógeno líquido emisiones relacionadas con las bandas A_T y A_X ; Las figuras 7.3.5 y 7.3.6 muestran las emisiones a TNL obtenidas por excitación en la región de más alta energía para cristales seleccionados. Se obtiene la conocida banda A_T (entre 340 y 366nm) variando de manera continua

desde el valor de la emisión del Pb^{2+} en KCl al valor de la emisión en KBr. Ninguna estructura o composición de la banda A_T se observa a esta temperatura. Mientras que la banda A_X es una banda con estructura.

La figura 7.3.5 muestra la emisión obtenida a TNL para las composiciones $x=0.65$ y para los casos $x=0.15$ y 0.85 y en la figura 7.3.6 para el caso de $x=0.5$ en la que cada componente A_X es excitada selectivamente, por lo que puede observarse las emisiones que hemos denominado A_{X1} y A_{X2} independientemente.

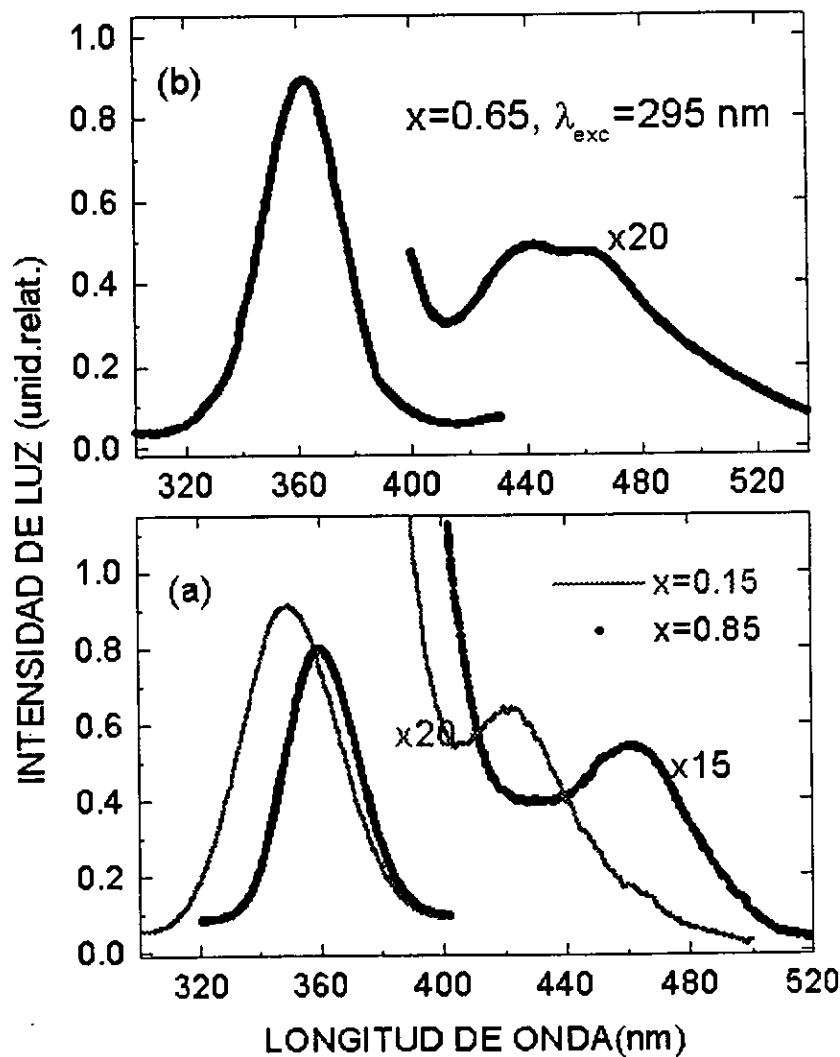


Fig 7.3.5. Emisión de Pb^{2+} en cristales mixtos a TNL.

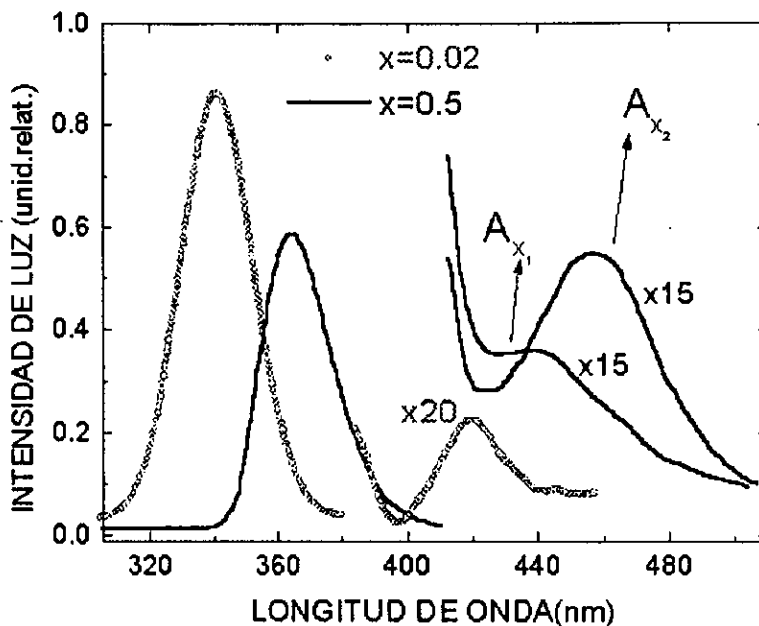


Fig 7.3.6

Un resumen las posiciones de las bandas de emisión para las diferentes concentraciones x en la mezcla se presenta en la Tabla IX. En todos los casos se observa una sola banda del tipo A_T .

Tabla IX

POSICIÓN DE LOS PICOS DE EMISIÓN DEL Pb^{2+} EN CRISTALES DE $KCl_{1-x}Br_x$ OBTENIDOS A TEMPERATURA DE NITRÓGENO LIQUIDO.

x	A_T (nm)	$A_{X(1)}$ (nm)	$A_{X(2)}$ (nm)	Relación $A_{X(1)}/A_{X(2)}$
0	340	418	--	--
0.02	342	421	--	--
0.15	351	423	465	4/1
0.35	354	430	465	1/1
0.50	358	440	463	1/2
0.65	360	440	465	1/5
0.85	362	--	465	--
0.98	364	--	466	--
1.0	366	--	467	--

La intensidad emitida A_T es de uno a dos ordenes de magnitud mayor que la intensidad de las emisiones A_X y esto ocurre en los diferentes valores de la concentración x .

En la Tabla IX se puede observar la relación de las intensidades para estas dos emisiones A_x . En los extremos de las concentraciones de la impureza de halógeno (cerca de 0 y 1) se observa solamente una emisión del tipo A_x y para $x=0.85$ la emisión A_{x_1} es de muy baja intensidad (un orden de magnitud menor que A_{x_2}). La medición de las posiciones de los picos de las bandas A_{x_1} y A_{x_2} se obtuvieron excitando selectivamente en la región de alta energía de la banda A de absorción. Esta excitación selectiva se realiza con ayuda de un espectro de excitación obtenido previamente (Fig 7.3.7).

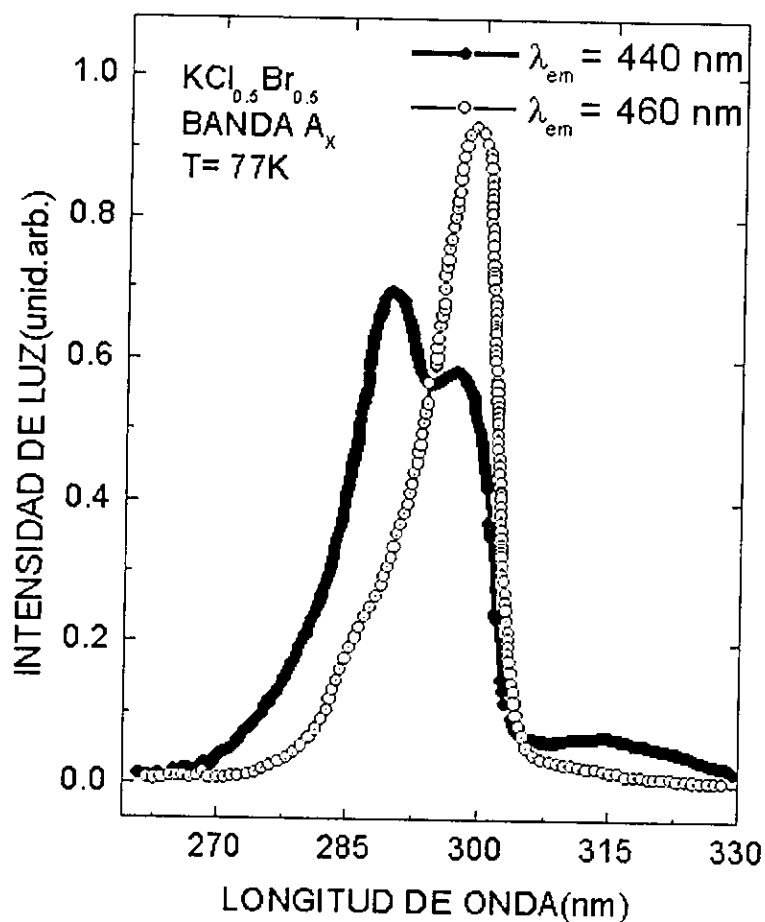


Fig 7.3.7 Espectro de excitación para las emisiones de tipo A_x observadas en el cristal con $x=0.5$

Debe notarse en este espectro, que la emisión correspondiente a 440nm (A_{x_1}) es mayormente excitada en la zona donde absorbe el plomo divalente con ligantes de cloro, mientras que la emisión en 460nm (A_{x_2}) esta preferentemente

relacionada con la emisión de Pb^{2+} en KBr , es decir plomo divalente rodeado preferentemente de bromo.

También se muestra la gráfica (Fig 7.3.8) de la variación de la posición de la banda A_T en emisión a temperatura de nitrógeno líquido como función de la concentración en los cristales mixtos: $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$ nuevamente el mayor efecto de la presencia de Br cercano a la impureza ópticamente activa se manifiesta en la posición de la banda de emisión A_T

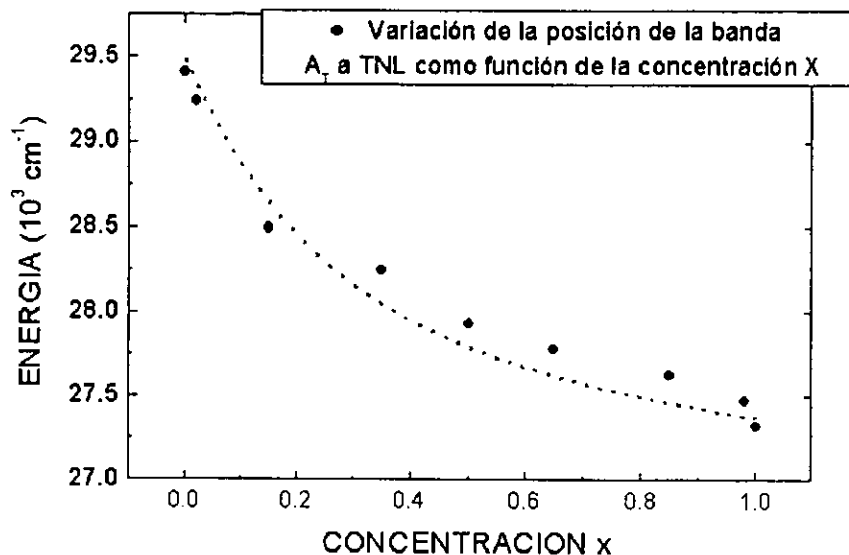


Fig 7.3.8

La razón de intensidades A_{x1}/A_{x2} que se muestra en la Tabla IX refleja nuevamente el hecho de que a pequeñas concentraciones de Br en Cl, la formación de centros emisores de Pb rodeados de una mezcla de Cl y Br sea más probable que la formación de centros que tengan solamente bromo. Mientras que en el extremo opuesto ya a concentraciones de $x=0.65$ empieza a prevalecer el hecho de que se asocian al plomo ligantes de Br en su mayoría.

7.3.3.3 ESTUDIO DE LOS PICOS LUMINISCENTES A_T Y A_x COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA

Aun cuando no es notoria la presencia de estructura en la banda A de absorción o en la misma banda C de absorción el ensanchamiento de estas bandas para concentraciones de mezcla cercanas a los extremos, así como la existencia de dos diferentes emisiones de tipo A_x nos dan una indicación de la influencia del acoplamiento de los modos vibracionales a los niveles electrónicos de plomo divalente. A fin de tratar de encontrar evidencia experimental de una influencia de la interacción J-T, el comportamiento de las diferentes bandas de emisión para las distintas concentraciones x fue sistemáticamente investigado en el intervalo de temperaturas de 80-300K. Los resultados se muestran en las gráficas siguientes para los diferentes valores de la concentración x (0,0.02,0.15, 0.50, 0.65, 0.85, 0.98 y 1.0). La figura 7.3.9 corresponde al seguimiento de la banda A_T de emisión que se ha excitado preferentemente en el máximo de absorción.

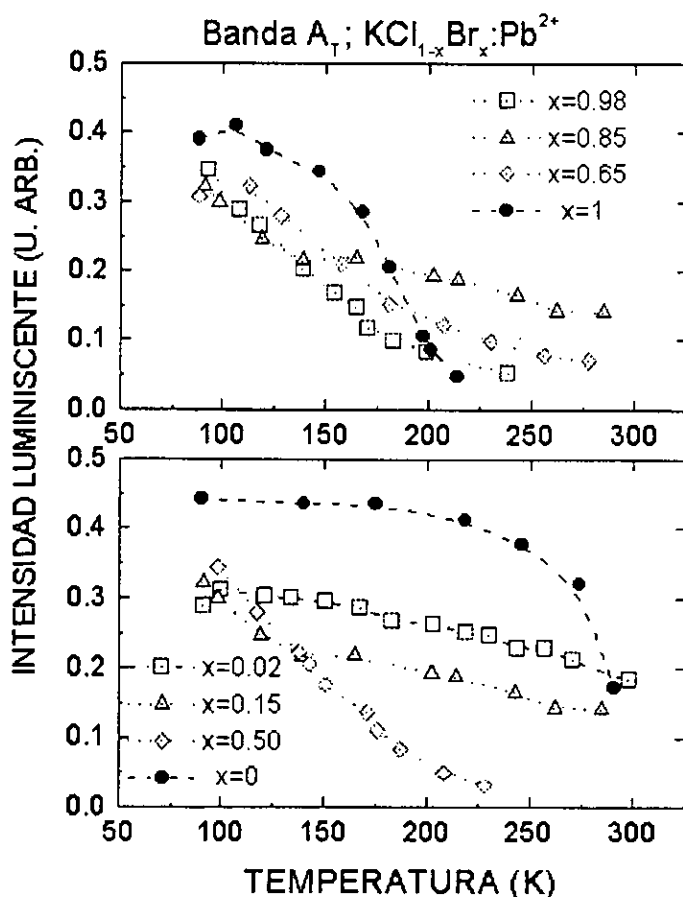


Fig 7.3.9 Variación con la temperatura de la emisión A_T de Pb^{2+} para distintas concentraciones x de la mezcla

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

En ellas se observa un comportamiento regular en el intervalo desde $x=0$ hasta $x=0.5$, en el sentido que al aumentar el porcentaje de bromo se observa la caída de la intensidad de la banda de emisión A_T la cual ocurre con mayor rapidez al aumentar la temperatura a medida que avanzamos de $x=0$ hasta $x=0.5$ esta caída es máxima en $x=0.5$. Adicionalmente se observa poca variación de la intensidad luminiscente al variar la temperatura y esto ocurre en la mayoría de los casos excepto en el de $x=0.98$ el que se asemeja al caso $x=1$ observando además cierto corrimiento en el pico de la banda de emisión A_T desde 360 a 364nm cuando la temperatura aumenta.

En el caso que $x=0.65$ el comportamiento de la intensidad luminiscente de la banda es parecido al de $x=0.5$ en el intervalo de 80 a 170K después del cual la intensidad luminiscente aunque decae siempre permanece por encima del correspondiente al caso $x=0.5$.

Como puede observarse existe una influencia evidente del bromo cuando se introduce en KCl aun en pequeñas concentraciones. Las intensidades obtenidas para las emisiones A_T son severamente afectadas con la temperatura y no es posible definir posiciones regulares de "caída" en la luz emitida para algunas temperaturas. Para los casos de $x>0.5$ la caída no es tan notoria como para $x=0$ y $x=1$.

Para la banda A_x sólo fue posible hacer el seguimiento con la temperatura en los casos en que $x=0.02$ y $x=0.5$. Aun cuando para los casos $x=0.35$ y 0.65 es posible excitar selectivamente cada una de las bandas A_x no fue posible obtener datos reproducibles pues la intensidad de luz emitida es muy baja aun a TNL. La forma de la banda es fuertemente asimétrica y no se define ningún cambio como función de la temperatura, de manera tal que los valores mostrados en la Tabla IX se obtuvieron en forma estimada.

Una evidencia más, que muestra que el efecto Jahn-Teller es importante para explicar el comportamiento en absorción y en emisión del Pb^{2+} en cristales mixtos de halogenuros alcalinos, resulta de observar la tabla siguiente que muestra el calculo del parámetro E_{JT} , determinado a partir del corrimiento de Stokes⁽²¹⁾ para diferentes valores de concentración x del Bromo en KCl (ver Tabla X)

TABLA X
 CORRIMIENTO DE STOKES PARA LOS CRISTALES DE
 $KCl_{1-x}Br_x$ COMO FUNCION DE LA CONCENTRACION x

x	Parámetro E_{JT} , en (eV)
0	0.456
0.02	0.440
0.15	0.440
0.35	0.379
0.50	0.370
0.65	0.365
0.85	0.361
0.98	0.363
1.00	0.366

Si tomamos como referencia la tablas VI y VII podemos ver que el calculo comparativo de la razón del parámetro E_{JT} al parámetro ζ de interacción espín órbita coincide en nuestro caso aproximadamente con los valores obtenidos por Jacobs⁽²¹⁾. Para el caso $x=0$, E_{JT}/ζ se obtiene 0.470 (KCl puro) y para el caso $x=1$, E_{JT}/ζ se obtiene 0.456 (KBr puro). Lo que indica Jacobs que este factor compara la influencia del efecto J-T respecto a la interacción espín órbita. Los valores obtenidos del parámetro E_{JT} de la tabla, para valores de $0 < x < 1$ son todos menores que los correspondientes a los cristales que no tienen presencia de otro halógeno y alcanza un valor mínimo al aumentar la concentración de Br en KCl. Por otro lado, si consideramos que el corrimiento de Stokes permite estimar la energía que se le cede a la red en forma de fonones, entonces vemos que el proceso de transferencia de energía a la red es menos eficiente a medida que aumenta la cantidad de Bromos en KCl lo cual es posiblemente debido la disminución de la simetría y a una mayor dispersión en la frecuencia de los modos normales de vibración de la red. El efecto es mayor cuando el Bromo se introduce en KCl que cuando se introduce el Cl en KBr.

7.4 CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades ópticas del Plomo divalente en matrices de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ desarrolladas en este trabajo permite confirmar para los casos $x=0$ y $x=1$ algunos de los resultados publicados previamente en la literatura⁽¹⁶⁾ y en el caso de $0 < x < 1$, los resultados parecen confirmar la influencia del efecto Jahn-Teller en el comportamiento óptico de la impureza en los sistemas estudiados tanto en absorción como en luminiscencia, por lo menos de forma cualitativa..

De los resultados presentados se desprende que al introducir iones de Br en matrices de KCl:Pb la perturbación producida influye en las propiedades ópticas del ion Plomo, en mayor magnitud que cuando se introduce Cl en KBr:Pb indicando, en el primer caso, que existen mas sitios de Plomo rodeados de Cl y algunos Br y sitios donde el Plomo tiene como ligantes preferentemente al Bromo ; en el otro extremo se observa una mayor dificultad para la formación de sitios rodeados solamente de Cl existiendo poca probabilidad de que el Cloro se coloque cerca del Plomo rodeado de Bromo o que su influencia sea de menor magnitud. Lo anterior explica el mayor efecto que existe sobre la banda A de absorción para $0 < x < 0.35$ que para $0.5 < x < 1$ así como la existencia de dos diferentes emisiones del tipo A (A_T y A_x).

Para los resultados del calculo de la razón de intensidades C/A se obtienen valores cercanos a los reportados en la literatura⁽²¹⁾ por lo menos para KCl:Pb y KBr:Pb puros, los cuales son 4.2 y 3.63 respectivamente de acuerdo con Jacobs⁽²¹⁾ y que dan idea del fuerte acoplamiento electrón - red ; En nuestro caso los valores obtenidos son 4.5 y 5.2 para KCl:Pb y KBr:Pb respectivamente siendo mayor el error en el caso del KBr .

Las variaciones del parámetro C/A , E_{JT} , con la mezcla se encuentran mayormente afectadas cuando el Bromo se esta introduciendo en KCl , lo que indica para estos casos que el Bromo tiende a situarse rápidamente cerca del Plomo.

Aún cuando el rompimiento de la simetría del cristal es mucho mayor cuando se introducen las impurezas de halógeno en el cristal de halogenuro alcalino con impurezas de plomo divalente, el comportamiento es muy parecido al reportado en la literatura para los casos de los iones pesados tipo Talio, en el rango de temperaturas estudiado, de tal manera que los modelos presentados en este trabajo permiten comprender, por lo menos cualitativamente el comportamiento de la absorción y la emisión luminiscente del Plomo en los cristales mixtos estudiados.

De los resultados obtenidos en este trabajo se puede afirmar que el acoplamiento electrón red es realizado principalmente con los modos locales influenciados por los vecinos de halógeno, y se efectúa preferentemente con los diferentes sitios de Plomo que están atrapando, en sitios cercanos al ion ópticamente activo, la impureza de halógeno que se agrega.

El comportamiento que se presenta al variar la temperatura desde la temperatura de Nitrógeno líquido es muy parecido al mostrado por el Talio y que se ha presentado en el apartado 5.1-- de tal manera que la explicación que se presenta para el comportamiento del plomo en los cristales considerados en este trabajo en el rango de 90 a 300K, se puede considerar como cualitativamente correcta. Es importante mencionar que existe poca información en la literatura relativa al sistema estudiado de tal manera que es difícil dar mas elementos para comparar con los resultados obtenidos. Además es posibles verificar lo que algunos autores mencionan ⁽³¹⁻³⁴⁾ para los casos KBr:Pb y KCl:Pb, así como la validez del modelo de Fukuda en esos casos y soportado por otras mediciones, por ejemplo el comportamiento con la concentración, la diferencia del comportamiento de la luminiscencia en absorción y emisión cuando existen agregados y cuando no los hay⁽³¹⁾, el comportamiento de los tiempos de decaimiento de la luminiscencia que permiten identificar las bandas⁽³⁴⁾.

7.5 BIBLIOGRAFIA

- (1) Rubio O. Julio, **Ciencia 37**, 169-184 (1986)
- (2) Aschcroft N. W.y Mermin D.; **Solid State Physics**, Ed. Rinehart - Winston. N.Y., 1976
- (3) Phillips L. F. **Química Cuántica Básica**, Edit. Alhambra.
- (4) Kitaigorodsky A.I. **Mixed Crystals**, Springer-Berlin 1984
- (5) M.L. Dalal, S Sivaraman; **Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 13**, y V. G. S. Murti - 65-69 (1986)
- (6) P. Veresham, **Journal of Cristal Growth 52**, 983-948(1981)
- (7) P. Veresham et. al. **Crystal Lattice Defects 9**, 23-29(1980)
- (8) V. H. Ritz y **The Physical Review, 177**, S. Mascarenhas 1241-1233,(1969).
- (9) K Kamiyoshi y **Physics Stat. Sol.(a) 6**,223(1971) Y. Nigara
- (10) A. V. Tobolsky, **Journal of Chemical Physics 10**, 187-192(1942)
- (11) A Clark, J. Hernandez A. **Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 14**, y J. Rubio O., 91-104(1987)
- (12) P.V. Pavlov y A. F. Jojlov; **Física del Estado Sólido**. Editorial Mir, Moscú, 1987
- (13) Kittel Ch. **Introducción a la Física del Estado Sólido**. Editorial Reverté, 3ra. Ed. 1998
- (14) Brown F.C. **Física de los Sólidos**, Ed. Reverté, Barcelona 1970
- (15) Lopez Escalera R.E. **Tesis de Licenciatura**, Facultad de Ciencias, UNAM (1984)
- (16) Zaldo C. **Tesis Doctoral**, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid (1981)
- (17) Fowler W. B. **Physics of Color Centers**, Academic N.Y. 1968

- (18) Ruiz Mejía C. **Trampas de Luz**, colección La Ciencia desde México No. 27
- (19) R. J. Elliott y A. F. Gibson **An introduction to Solid State Physics: Theory and Applications** (Macmillan Press, Londres 1974)
- A. F. Gibson
- (20) A Ranfagni et al. **Adv. Phys.** 32, 823(1983)
- (21). P. W. M. Jacobs **J. Phys. Chem. Solids** Vol. 52, No. 1, pp. 35-67, 1991
- (22) A. Fukuda **Physical Review B** Vol.1, No.10 may 1970
- (23) Frederick Seitz **Journal of Chemical Physics** vol.6 pp150-162 marzo de 1938.
- (24) F. E. Williams **The Journal of Chemical Physics** vol. 19, No. 4 abril de 1951
- (25) Y. Toyozawa y M. Inohue **Jornal of the Physical Society of Japan**, vol., 21, No. 9 septiembre de 1966.
- (26) H. A. Jahn y, E. Teller **Proc. Roy. Soc.** 161, 220(1937)
- (27) Bersuker **The Jahn-Teller Efect and Vibronics Interactions in Modern Physics** , Plenum N.Y. 1984
- (28) H. Kamimura y S. Sugano **J. Phys. Soc. Jap.** vol 14, No11 nov. 1959
- (29) Agulló-López, *et. al.* **Progress in material Science** vol. 30. pp. 187-286,1986;
- (30) P.R. Collins y W.J. Frederics **J. Phys. Chem. Solids** Vol. 47. No.5, pp529-532, 1986
- (31) C. Zaldo y F Agulló L. **J. Phys. Chem. Solids** vol.44, No. 12 pp1099-1102;1983
- (32) Bohun A. et. al. **Czech. Journal of Phys. B** 16 (1966)
- (33) D. M. G. Pinatti et. al. **Phys. Stat. Sol(b)** 94,749(1979)
- (34) F. Cussó et. al. **Physical review B** vol. 31, No. 8 15 abril 1985