

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**ESTUDIO POR MEDIO DE RESONANCIA
PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA DE DEFECTOS
PUNTUALES PRODUCIDOS POR RADIACIÓN
IONIZANTE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)**

P R E S E N T A:

FÍS. JORGE BARRETO RENTERIA

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ LUIS BOLDÚ OLAIZOLA





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.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo agradecimientos a todas las personas que prestaron su valiosa ayuda para la realización de este trabajo.

En primer lugar agradezco al Dr. José Luis Boldú Olaizola por su labor de dirección de esta tesis.

Al Dr. Eduardo Muñoz Picone por su doble labor de asesor de mis estudios de maestría e invaluable aportación para la realización de este trabajo.

Al Dr. Roberto Gleason Villagrán por su consejo, revisión del manuscrito y la elaboración de los espectros de RPE.

Al Dr. Enrique Cabrera Bravo por su ayuda en los problemas cálculo computacional que se presentaron durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Epifanio Cruz y al Fís. Francisco García por el apoyo durante la irradiación de las muestras cristalinas.

A los Doctores: Jorge Rickards Cambell, Guillermo Aguilar Sahagún, Héctor Octavio Murrieta Sánchez, José Manuel Hernández Alcántara y Armando Ortiz Rebollo, miembros del jurado, por la revisión, sus amables comentarios y sugerencias sobre este trabajo.

Al M. en C. Jesús M. Ortega Rueda de León por su ayuda en la presentación de las figuras generadas por computadora, así como su auxilio para superar mi supina ignorancia computacional.

Al Sr. Carlos Sánchez por su valiosa ayuda en el diseño y construcción del portamuestras.

También deseo agradecer a los Licenciados Lucila Martínez Arellano, Marcela Romero Jácome, María de la Luz Vela Rosales y Pablo Carrasco Cañas, personal de la biblioteca del IFUNAM, por todas las facilidades y apoyos bibliográficos proporcionados para la realización de esta tesis.

A todos Ustedes muchas gracias!!!

Jorge Barreto Renteria,

Febrero de 2006

INDICE

Introducción	1
Capítulo cero	3
Decaimiento gamma	4
Capítulo I	
Sobre Defectos Cristalinos	
Sobre Radiaciones	7
Vacancias, Intersticios e impurezas	12
Efecto de la Radiación sobre los Cristales	14
Centros de Color	16
Capítulo II	
El Centro V_k	19
La Resonancia Paramagnética Electrónica	21
El Hamiltoniano de Espín	22
La Matriz de Energía	31
Capítulo III	
Desarrollo Experimental	35
Irradiación	37
El Portamuestras	39
Instrumentación	39
Capítulo IV	
Resultados y discusión	43
Discusión	48
Referencias	55

INTRODUCCIÓN

El estudio y comprensión de la naturaleza y la estructura de los defectos puntuales, y en particular las de los centros de color, presentes en los materiales sólidos cristalinos ha generado un amplio desarrollo de la Física del Estado Sólido, especialmente hacia la ciencia de materiales.

El estudio de los defectos en sólidos cristalinos proporciona mucha información útil, no solo sobre los defectos en si mismos, sino también acerca de las propiedades de la estructura en la que se encuentran. La aplicación de este conocimiento ha provocado un gran desarrollo tecnológico principalmente en la última mitad del siglo pasado haciendo posible la construcción de nuevos y útiles dispositivos que facilitan las tareas diarias del ser humano. Sería muy difícil enumerar todas las aplicaciones que se han desarrollado por estos estudios, baste mencionar el desarrollo de la física de los semiconductores, el cual dió origen a toda una revolución en el campo de la microelectrónica, las telecomunicaciones y la optoelectrónica.

Cada día es más común la síntesis y desarrollo de nuevos materiales en diferentes laboratorios del mundo y es una necesidad el estudiar y conocer sus propiedades físicas, químicas y estructurales, aunque no se tenga a la vista una aplicación rápida. Sería el caso del problema que hoy nos ocupa. El objetivo del presente trabajo es el estudio por medio de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de los defectos causados en monocristales de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ por fotones de muy alta energía (radiación gamma γ).

Como se verá en este trabajo, el centro de color generado en este material se puede modelar como una molécula diatómica con espín electrónico efectivo $S = \frac{1}{2}$ inmersa en una matriz cristalina. El estudio de moléculas paramagnéticas en monocristales por medio de RPE es un campo muy extenso y activo en la actualidad, el cual va desde el estudio de radicales libres en compuestos orgánicos e inorgánicos, la inclusión de impurezas paramagnéticas en cristales y, como se mencionó líneas arriba, la generación de defectos por medio de diferentes tipos de radiaciones.

La gran importancia de estudiar estos centros en monocristales es que, por lo general, la estructura cristalina del cristal huésped es bien conocida y el defecto generado en él tiene una orientación preferencial en la red. Luego, la obtención del espectro de RPE puede llevarse a cabo con la dirección del campo magnético a lo largo de las direcciones principales de la red y obtener los valores de los parámetros del espectro de resonancia del defecto, referidos a las direcciones del cristal conocido y así, determinar la orientación y simetría de los defectos en el cristal.

Este principio es el que hemos aplicado en el presente trabajo y aunque este compuesto se conoce desde la década de los años setentas del siglo pasado, aún no han sido totalmente estudiadas sus propiedades físicas y químicas, quedando mucho por conocer sobre ellas. Desde el punto de vista particular de la RPE, las elpasolitas presentan características muy interesantes como material cristalino huésped de iones paramagnéticos de tierras raras. Por otro lado, la RPE ha demostrado ser la técnica espectroscópica más útil para el estudio de los defectos cristalinos, debido a que puede determinar, no sólo la

estructura y el estado electrónico de los defectos puntuales, sino que además da información sobre la simetría del entorno que rodea a los defectos puntuales en el cristal.

El desarrollo de este trabajo nos lleva a revisar el concepto de defecto cristalino y su generación por medio de radiación ionizante (radiación γ). También se discuten los modelos que describen la formación de estos defectos. Para esto, nos basaremos en el conocimiento adquirido en los halogenuros alcalinos, que son los materiales más estudiados en este campo. La información así obtenida se aplicará a nuestro caso concreto y aunque es cierto que la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ no es un halogenuro alcalino, se espera que la comprensión de un caso relativamente sencillo, una vez más aporte luz para el entendimiento de un problema nuevo más complicado.

CAPÍTULO CERO

En este trabajo se estudian los daños producidos por radiación gamma en cristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. El presente trabajo no intenta profundizar en el estudio de la radiación, sino que solo la ve como un medio para producir una alta concentración de defectos en los cristales arriba mencionados. Por este motivo únicamente se revisan algunas propiedades de las radiaciones, en general, y sobre la radiación gamma, en particular. Además se describirán los efectos que ellas producen en los materiales sólidos.

Como “las radiaciones son un proceso físico que portan energía y constituyen un medio eficaz para transportar energía de un sistema emisor, llamado fuente, a otro, llamado el absorbedor o blanco” [1], estas por ser portadoras de energías altas, producen daños en los materiales con los que interaccionan. Los efectos de la radiación sobre la materia se dividen en efectos primarios y secundarios.

Los efectos primarios consisten en:

- i)** El desprendimiento de electrones de átomos y moléculas del material (ionización).
- ii)** Los desplazamientos de átomos de los sitios de la red cristalina, conocidos como procesos knock-on.
- iii)** La excitación tanto de átomos y electrones, sin desplazamiento de los mismos.
- iv)** Sólo ocasionalmente, si la partícula incidente es muy energética, la transmutación de los núcleos.

Los efectos secundarios son, entre otros: vibraciones de la red, calentamiento local de la red y los centros de color, los cuales trataremos en el siguiente capítulo.

Existen diferentes tipos de radiaciones y la primera clasificación es aquella que las divide en: radiaciones ionizantes y radiaciones no ionizantes.

De las segundas no nos vamos a ocupar y de ellas únicamente diremos que las radiaciones no ionizantes son aquellas que no tienen la suficiente energía como para ionizar la materia, por ejemplo: la luz visible, los rayos infrarrojos, las microondas, las ondas de radio, etc.

Las radiaciones ionizantes son aquellas que portan la energía necesaria para ionizar la materia, esto es, para remover electrones desde átomos y moléculas que conforman el medio. Entre estas están: los rayos γ y los rayos X. También incluyen a las radiaciones α y β emitidas en decaimientos radioactivos y diversas partículas aceleradas como electrones, protones y iones de elementos químicos pesados. A pesar de ser partículas sin carga eléctrica los neutrones también producen efectos de ionización.

Otras clasificaciones de las radiaciones tienen que ver con el tipo de partículas emitidas, su energía, etc., sobre esto no profundizaremos, pero el lector puede consultar la referencia [1].

Las fuentes radiactivas son variadas y entre las más comunes están: el ^{137}Cs , el ^{60}Co , etc. Es precisamente el ^{60}Co la fuente de radiación ionizante más utilizada (junto con los rayos X) para la producción de defectos en sólidos cristalinos, lo cual ha dado un avance muy importante en el estudio de las propiedades físicas y químicas de los materiales.

Decaimiento Gamma

La radiación gamma es la radiación que se ha utilizado en este trabajo para provocar los daños en los cristales de elpasolitas. Esta radiación es de la misma naturaleza que los rayos X, esto es, ambas son radiación electromagnética. La diferencia entre ellas estriba en que los rayos gamma son de origen nuclear y son de energía mayor que los rayos X, los cuales son de mayor longitud de onda y su origen es electrónico.

La mecánica cuántica nos dice que un núcleo atómico es un sistema formado por nucleones que tienen un conjunto de estados cuantizados de energía. Cuando un núcleo se encuentra en un estado excitado, estado de energía inicial E_i , debido a un proceso previo, como puede ser un decaimiento α o β , la desexcitación se lleva a cabo por la transición a un nivel de energía final E_f , donde $E_i > E_f$, mediante la emisión de un fotón, o rayo γ . Estas transiciones espontáneas de desintegración son completamente análogas a las transiciones electrónicas que tienen lugar entre los estados cuantizados de energía de un átomo. Los rayos γ son el extremo del espectro de radiación electromagnética de mayor energía (o menor longitud de onda) y la energía se conserva debido a que la energía del cuanto emitido es:

$$h\nu = E_i - E_f$$

donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia del fotón emitido.

Como los rayos γ no llevan ni carga ni masa, el decaimiento γ no implica transmutación nuclear, sino sólo cambio de estado. Esto es, en el decaimiento γ ocurre el isomerismo nuclear, los núcleos padre e hijo tienen el mismo número de protones y neutrones y ellos difieren, únicamente, por sus energías.

Una de las principales fuentes de radiación gamma es el cobalto 60. El diagrama de decaimiento del ^{60}Co , fig.(1), muestra que realmente el ^{60}Co no emite rayos γ , sino que decae por β^- al ^{60}Ni , el cual queda en uno de dos estados excitados que luego decaen por γ hasta llegar al estado base, que es estable. Casi el 100 % de las veces el ^{60}Co decae al segundo estado excitado del ^{60}Ni , que a su vez decae al primer estado excitado y luego al estado base.

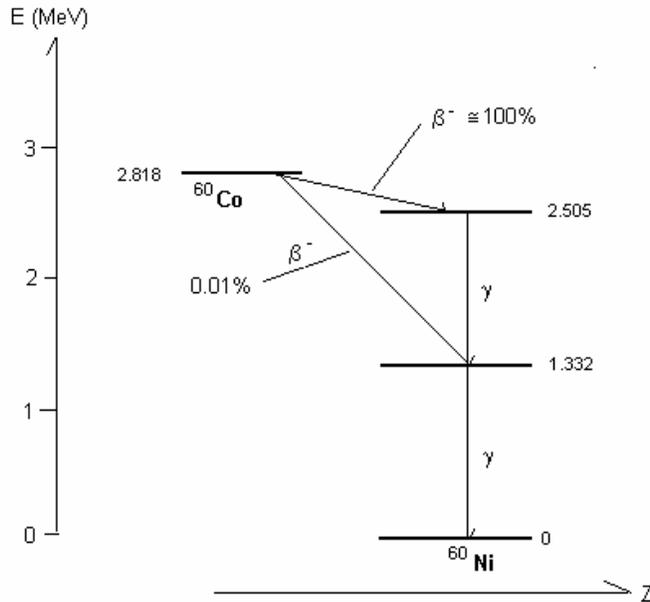


Fig.(1). Diagrama de decaimiento del ^{60}Co .
Tomado de [2].

Hemos dicho que la radiación gamma consiste de fotones de alta energía, pero es muy difícil decir cuando se trata de energía baja y cuando de energía alta, ya que, dependiendo de la cantidad de energía que porten los rayos γ dentro de los materiales se pueden dar tres tipos de procesos distintos en los cuales los fotones depositan su energía.

Como sabemos las radiaciones electromagnéticas están caracterizadas por sus longitudes de onda y que las energías de éstas están relacionadas directamente con aquellas y obviamente longitudes de onda cortas implican energías altas. La luz visible tiene longitud de onda entre 0.6 y 0.4 micrones y energías entre 1.6 y 3.1 electronvolts. Comparando esta energía con la requerida para ionizar un átomo ligero, como el hidrógeno, la cual excede los 13 electronvolts, vemos porque la luz visible no es una radiación ionizante.

Dependiendo de la energía de los fotones de la radiación γ , [3,4], se pueden dar los siguientes eventos:

- Si la energía de los fotones emitidos está en el intervalo $10 \text{ keV} \leq h\nu \leq 100 \text{ keV}$, lo más probable es que toda la energía del rayo gamma se transfiera, en un solo evento, a un electrón de las capas profundas (capa K principalmente) de algún átomo del material absorbedor, causando emisión fotoelectrónica y desapareciendo. Este electrón es promovido a niveles excitados altos y se producen agujeros en los orbitales internos.
- Si la energía del fotón se encuentra entre $100 \text{ keV} \leq h\nu \leq 1 \text{ MeV}$, el efecto Compton es el más probable, obteniéndose un fotón dispersado de menor energía y sólo una fracción de la energía del rayo γ se transfiere a un electrón de niveles electrónicos elevados, esto es, débilmente ligado al átomo, en cada colisión.

- c) Si la energía es $h\nu \geq 1.022 \text{ MeV}$, entonces predomina el proceso de producción de pares. Proceso en el cual un fotón puede transformar su energía en masa, creando un electrón y un positrón.

Es por esto que la irradiación con rayos gamma produce únicamente ionización de la materia, como efecto primario importante y ocasionalmente como resultado secundario, el desplazamiento atómico. Sólo como dato comparativo diremos que las energías de los rayos X son del orden de keV.

CAPÍTULO I

Fundamentos : Sobre Defectos Cristalinos Sobre Radiaciones

En este capítulo revisaremos los conceptos de defectos cristalinos y en particular los defectos puntuales. Para esto nos basaremos en los trabajos realizados, en este campo, en cristales de halogenuros alcalinos. Veremos que las elpasolitas y los halogenuros tienen la propiedad común de que los iones que los forman están inmersos en un ambiente cristalino octahedral natural, siendo ésta la razón de la comparación. Después enumeraremos los diferentes métodos para producir defectos en los cristales, particularizando los efectos de la radiación γ . Daremos un breve resumen sobre radiaciones y sus efectos sobre la materia. Analizaremos los defectos producidos por la radiación ionizante, centros F, centros V, H, etc. En el capítulo siguiente nos concentraremos en los centros V_K y su análisis por RPE.

Clásicamente se define un cristal como un material que está formado por un arreglo tridimensional regular y ordenado de una unidad básica, llamada celda unitaria, compuesta por átomos, moléculas o iones repetida periódicamente a través del volumen del material y son las distintas propiedades físicas de los sólidos cristalinos las que hacen patente la presencia de esta estructura regular y ordenada.

Cambios en las propiedades físicas de los materiales nos indican que la regularidad atómica ha sido alterada y que las nuevas cualidades del sólido son el resultado de haber introducido dentro del material los llamados defectos cristalinos.

Cualquier alteración en la regularidad periódica de los átomos que conforman un cristal constituye un defecto cristalino. Los defectos pueden ser intrínsecos o extrínsecos, esto es, agregados o generados en forma artificial por procesos externos. Los defectos intrínsecos son aquellos que en forma natural se encuentran en los cristales, esto aparentemente es una contradicción con la definición de cristal, pero la termodinámica nos dice que para que un cristal pueda existir necesita contener un cierto número de defectos a una temperatura dada, para que el sistema cristalino minimice su energía libre. Lógicamente, cada material creará el defecto cristalino que requiera la menor cantidad de energía para su formación y así cumplir con el requerimiento termodinámico.

En una primera clasificación los defectos cristalinos se pueden dividir en:

- a) Puntuales o Extendidos
- b) Estáticos o Dinámicos

Los defectos puntuales son aquellos que están localizados en sitios atómicos, como: las vacancias, los intersticios, impurezas, centros de color, etc.

Los defectos extendidos son aquellos cuya influencia se hace notoria en regiones grandes del cristal, como: las dislocaciones, las fronteras de grano, inclusiones de fases distintas, precipitados, etc.

Por otro lado, los defectos estáticos son: las regiones de no estequiometría, defectos de volumen, los mismos defectos puntuales, etc. Y los defectos dinámicos son: las vibraciones de la red cristalina o fonones, los polarones, excitones, etc.

Una vez identificada la relación directa entre defectos cristalinos y nuevas propiedades físicas de los materiales la Física del Estado Sólido procedió a encontrar métodos para crear y aumentar, controladamente, la concentración de defectos en los materiales. Entre los métodos más comunes que existen para la creación de defectos podemos citar:

- a) método de crecimiento y preparación
- b) tratamientos térmicos y termoquímicos
- c) deformación plástica
- d) implantación iónica e irradiación

Este trabajo versa sobre defectos cristalinos creados por radiación ionizante (rayos γ) en cristales de elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Estos materiales son relativamente nuevos y poco hay escrito sobre ellos en la literatura científica. Este trabajo trata de aportar un granito de arena para el mejor conocimiento de los mismos y para poder llevar a cabo esta investigación nos basaremos en los estudios realizados en otros cristales iónicos, en especial en los halogenuros alcalinos.

En halogenuros alcalinos se ha realizado durante mucho tiempo un amplio trabajo, tanto teórico como experimental, y se han publicado sobre ellos infinidad de trabajos en muchas ramas de la física del estado sólido. Esto se debe a que el modelo matemático que describe a los halogenuros alcalinos es relativamente sencillo y sus cristales son fáciles de obtener por diferentes métodos de crecimiento. Pero el atrevimiento de basar nuestro trabajo en las características estudiadas de los halogenuros se centra en que ambas redes cristalinas poseen características afines muy importantes para la RPE, técnica espectroscópica que utilizaremos en este trabajo. Las elpasolitas pueden ser consideradas como compuestos iónicos [5, 6], ya que como los halogenuros alcalinos, estos compuestos cristalizan en estructuras cúbicas a temperatura ambiente y en general conservan esta simetría a temperaturas muy bajas, [7], los halogenuros lo hacen en el grupo espacial O_h y las elpasolitas, del tipo Cs_2NaMX_6 donde M es un ion trivalente de tierra rara (familia al cual pertenece nuestro compuesto) y X es un ion halógeno Cl o F, cristalizan en el grupo O_h^5 , (Fm3m según la notación internacional [8,18]). Esto significa que en los halogenuros alcalinos cada ion está octaédricamente coordinado por seis iones primeros vecinos de carga opuesta. En estos cristales un catión es susceptible de ser substituido por un ion paramagnético (generalmente por un ion divalente) y ser estudiado por RPE.

Idénticamente, en la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ cada ion Y^{3+} se encuentra coordinado por seis iones, primeros vecinos, Cl^- . Esto es, el ion trivalente se encuentra ocupando un sitio de simetría octaédral exacta (O_h) en la red cristalina, fig.(2). Además, su segunda y tercera esferas de coordinación son iones cesio y sodio respectivamente. En la práctica, se sustituye este ion por algún ion de tierra rara

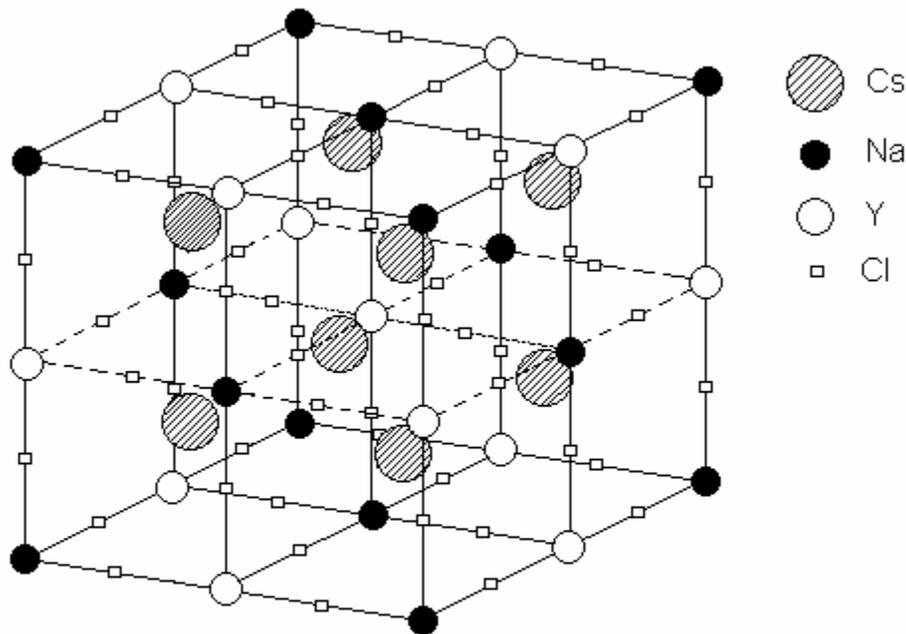


Fig.(2). Estructura cristalina de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$

paramagnético para, de esta forma, estudiar el comportamiento de este tipo de iones en ambientes cristalinos cúbicos naturales. El grupo de trabajo del laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica del Instituto de Física tiene una amplia experiencia en este tipo de sistemas [9]. Por otro lado, de fundamental importancia para el estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de los cristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ resulta el hecho de que estos materiales son transparentes a la radiación electromagnética en un amplio intervalo de frecuencias que incluyen la región del visible además de ser diamagnéticos [10]. Y por último, aunque es verdad que la estructura de las elpasolitas es isomorfa a la estructura de las perovskitas del tipo $\text{A}_x\text{B}'\text{B}''\text{O}_{3x}$, [8] y que hay investigadores que han trabajado con elpasolitas reportándolas como perovskitas [11], también es cierto que todas las elpasolitas hasta hoy estudiadas han resultado ser cúbicas lo que no sucede con las perovskitas. Es por estos motivos que nos basamos en los halogenuros alcalinos para poder comprender los resultados obtenidos en las elpasolitas.

Los cristales iónicos, y en particular los halogenuros alcalinos, son de la forma A^+X^- , donde A^+ es un catión de metal alcalino monovalente (Na, K, Rb, etc.) y X^- es un ion halógeno (Cl, F, Br, etc.). En los cristales de estos materiales los cationes y los aniones van alternados unos con otros, fig.(3). Los modelos que utilizaremos para visualizar a estos cristales son: El modelo de esferas duras, donde cada ion se representa por esferas rígidas y de tamaño proporcional a sus radios iónicos, fig.(3a). Este modelo reproduce el llamado empaquetamiento compacto y los únicos lugares vacíos son los intersticios entre esferas. El otro modelo que será muy utilizado en este trabajo es el modelo de cargas puntuales. En él

se asigna una carga puntual de magnitud igual a la que porta el ion a cada punto de la red cristalina donde esta centrado el ion en cuestión, de esta forma podemos modelar un cristal de halogenuro alcalino como una sucesión de cargas positivas (+) y negativas (-), para los cationes y aniones respectivamente, alternadas unas con otras, fig.(3b).

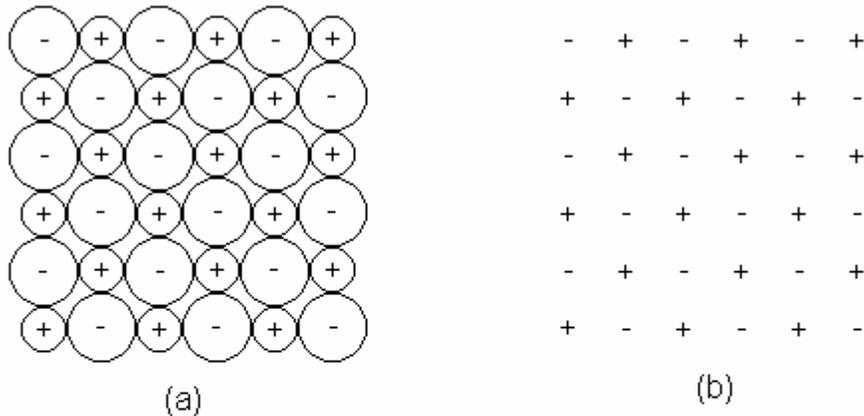


Fig. (3). Modelos de halogenuro alcalino:
a) modelo de esferas duras
b) modelo de cargas puntuales

Desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas y ópticas los halogenuros alcalinos son materiales aislantes y transparentes a la luz visible. Esto se debe a que, según el esquema de bandas de energía, los halogenuros alcalinos tienen una banda de valencia llena de electrones y una banda de conducción vacía, ambas separadas por un gap o banda prohibida de energía E_g del orden de 8 a 13 eV, dependiendo del material, fig. (4). Esto significa que cualquier proceso que quiera promover transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la banda de conducción debe de poseer la suficiente energía como para salvar E_g . La luz visible no tiene la energía suficiente como para hacerlo y pasa a través del material.

Por otro lado, estos materiales son diamagnéticos y cualquier defecto paramagnético producido por radiación de alta energía o generado por trampas electrónicas, son fácilmente detectables por RPE.

En las redes cristalinas y en particular en los cristales iónicos, existen en forma natural tres tipos de defectos puntuales y son: la vacancia, el intersticio y la impureza. A su vez estos defectos simples pueden ser utilizados como unidades básicas para la formación de defectos más complejos, los cuales no vamos a tratar en este trabajo.

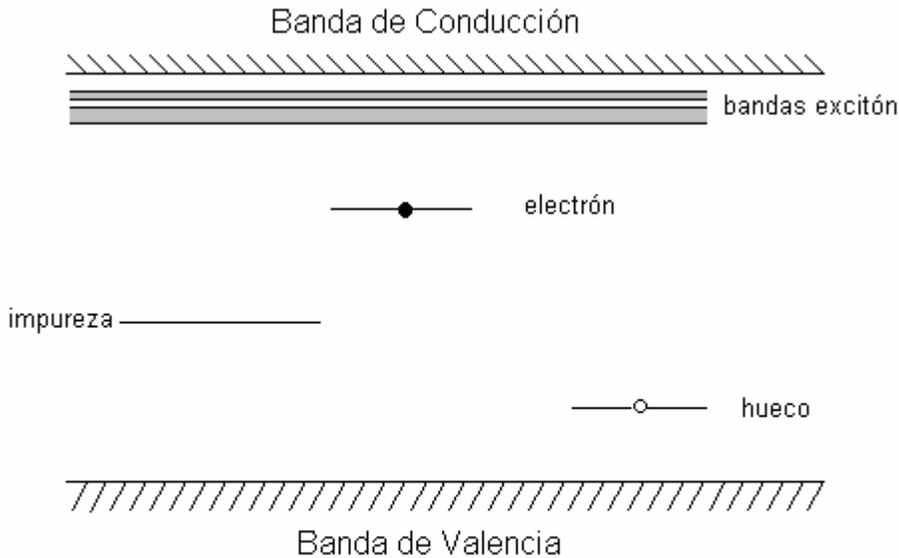


Fig.(4). Representación esquemática de la estructura de bandas de un cristal de halogenuro alcalino.

VACANCIAS, INTERSTICIOS e IMPUREZAS

La vacancia es el defecto puntual más común y se define simplemente como el sitio de la red que está desocupado, esto es, un punto de la red que normalmente debería contener un átomo o ion del cristal y que por alguna causa no se encuentra en ese lugar, fig.(5). A la vacancia algunos autores le llaman defecto de Schottky (por ser uno de los primeros investigadores que lo estudió) o centro α .

El defecto análogo contrario es el intersticial. Se refiere a un átomo o ion que se encuentra ocupando una posición metaestable en el intersticio de la red entre los sitios normales de energía mínima.

Las impurezas son átomos de un elemento distinto a los que intervienen en la constitución del material, pudiendo ser impurezas naturales, que todo material por más puro que sea las contiene o agregadas artificialmente desde el crecimiento cristalino. Los átomos de impureza pueden colocarse en la red cristalina sustitucionalmente en los sitios normales de la red y ser incorporados como "propios" en el cristal huésped u ocupar posiciones intersticiales, siempre y cuando, las dimensiones del átomo de impureza sean compatibles con el tamaño del hueco intersticial.

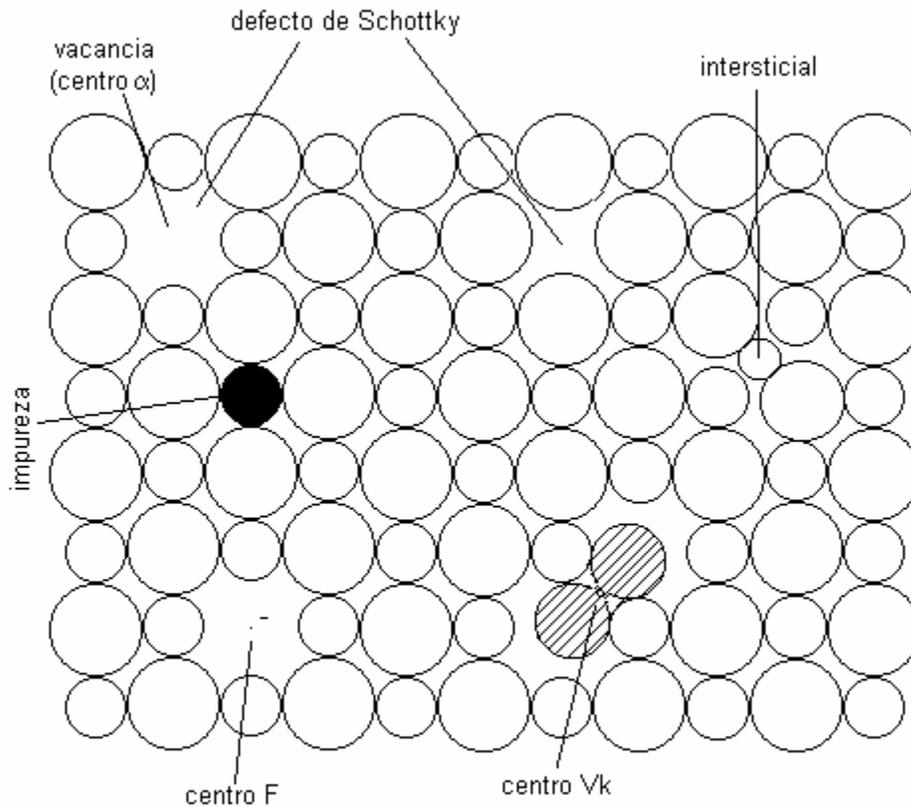


Fig.(5). Defectos puntuales en Halogenuro Alcalino

En este punto debemos revisar algunos conceptos antes de seguir adelante.

En sí la materia es eléctricamente neutra. En toda región dentro de un sólido cristalino hay un balance de carga, por lo tanto, todos los procesos de formación de defectos activan un mecanismo de formación de pares de defectos opuestamente cargados que garantiza el cumplimiento del principio de neutralidad eléctrica. Así por ejemplo, si por fluctuaciones de la energía o por medios externos, un ion cercano a la superficie de un cristal de halogenuro alcalino abandona su posición, migrando hacia ella, dejará tras de sí una vacancia en el sitio de la red que ocupaba originalmente. Lógicamente, este evento, aparte de romper la periodicidad cristalina también destruye el equilibrio eléctrico de la red. Desde el punto de vista de cargas la vacancia puede verse como un hueco en la red con carga neta igual, pero de signo contrario, a la carga del ion que migra. Por lo tanto, existe en el cristal una pequeña región de carga no balanceada y esto a la naturaleza no le gusta.

Para restablecer la neutralidad eléctrica rápidamente se forma una nueva vacancia, vecina a la primera, pero ahora de signo contrario a aquella. Esto es, en un halogenuro alcalino se han formado dos vacancias, una aniónica y otra catiónica, fig (5).

Por ser dos defectos con cargas de signo contrario habrá entre ellos una interacción electrostática, del tipo coulombiano, que los mantendrá unidos. A este ensamble se le

conoce como par de Schottky o defecto de Schottky, el cual restablece la neutralidad eléctrica del cristal.

Por otro lado, cuando un ión ocupa una posición intersticial deja tras de sí una vacancia. Lógicamente, este evento es posible sólo si el ion obtuvo la energía suficiente como para abandonar su sitio de mínima energía en la red e ir a colocarse en una posición donde, inevitablemente, deformará y comprimirá la red cristalina a su alrededor, ya que, como esfera rígida tiene un cierto radio (y masa). Cuando el ion migrante encuentra, por difusión, una posición metaestable establece una interacción electrostática, con la vacancia que originó con su desplazamiento, formándose el llamado el defecto o par de Frenkel. Por sí solo este defecto preserva la neutralidad eléctrica de la red cristalina, fig.(5).

Es de esperarse que en un cristal iónico puedan existir tanto intersticiales catiónicos como intersticiales aniónicos pero, tomando en cuenta únicamente los radios iónicos, la energía requerida para colocar a un anión en posición intersticial es mayor que la energía necesaria para colocar a un catión en una posición equivalente.

De la misma forma, para un cristal dado y en equilibrio térmico, serán diferentes las energías de formación para un par de Schottky y para un par de Frenkel. Schottky y Jost [11] demostraron que en halogenuros alcalinos, a temperaturas elevadas, los pares de Schottky son los defectos predominantes, porque la energía necesaria para formar intersticiales catiónicos o aniónicos es prohibitivamente alta. Sus cálculos demostraron que se necesita aproximadamente 1 eV más de energía para llevar a un ion, de metal alcalino, a una posición intersticial que para formar un par de Schottky. Medidas experimentales modernas muestran que estas diferencias son algo mayores pero del mismo orden de magnitud. Así vemos que se necesitan 2.45 eV para formar un par de vacancias en el NaCl contra 4.62 eV para llevar a un ion Na^+ a un intersticial [12].

Por otro lado, la introducción de un átomo de impureza en un cristal no debe de alterar la neutralidad eléctrica del cristal. Si en un cristal iónico se agrega un catión sustitucional de valencia m , diferente de la valencia n característica del catión normal, el catión impureza ha de reemplazar localmente a m/n cationes iniciales. Por ejemplo, en un cristal de RbCl un catión sustitucional de Mn^{2+} debería de tomar el lugar de 2 Rb^+ cationes, pero la naturaleza toma la solución más sencilla y se observa que en cristales iónicos una impureza divalente siempre está acompañada por una vacancia adyacente [13], para preservar la neutralidad eléctrica. Por otro lado la sustitución de un catión homovalente no conlleva complicaciones electrónicas.

El efecto más notable de la agregación de impurezas en los cristales iónicos es la de introducir niveles energéticos dentro de la región prohibida del cristal. Gracias a esto, en los materiales que las contienen se pueden promover transiciones electrónicas entre bandas con energías menores, fig.(4).

Los tres tipos de defectos puntuales anteriormente descritos son los que en forma natural se encuentran en los sólidos cristalinos. Estos son susceptibles de moverse dentro del cristal tendiendo al equilibrio termodinámico o de recombinarse y desaparecer en poco tiempo (vacancias e intersticiales) o permanecer por tiempos prolongados. Pero también se da el caso que tienden a juntarse y formar di-vacancias, tri- vacancias, agregados y precipitados, etc. Todos ellos sí, defectos cristalinos, pero ya no defectos puntuales.

Hasta ahora sólo hemos discutido los defectos puntuales intrínsecos en cristales iónicos estequiométricos en equilibrio térmico. Sin embargo, como ya lo mencionábamos, también pueden ser creados defectos puntuales en los cristales por medio de otros métodos. De esos métodos únicamente mencionaremos a la radiación ionizante por ejemplo: los rayos gamma, los rayos X, los electrones de alta energía, etc.

EFFECTO DE LA RADIACIÓN SOBRE LOS CRISTALES

Cuando un material, sin tratamiento previo, es bañado con radiación energética se crean en él defectos e imperfecciones de distinto grado y naturaleza dependiendo no solo del tipo de radiación y de la energía de ésta, sino también, del tipo de enlace y estructura cristalina del sólido irradiado. El arreglo espacial de defectos que permanecen después de que la irradiación ha cesado se describen como daños por radiación y cualquier cambio en las propiedades físicas, químicas o biológicas, en el caso de muestras de este tipo, que resulten a partir de la introducción del daño se denomina un efecto de la radiación.

El efecto primario y principal de la radiación gamma sobre la materia es la ionización, esto es, la remoción de electrones de los átomos o moléculas, tanto por el efecto fotoeléctrico como por la dispersión Compton. Esto hace que dentro del material se tenga una gran cantidad de electrones libres de alta energía y fotones dispersados, que a su vez, producen mayor ionización. Como efecto secundario, se llega a tener desplazamiento atómico debido principalmente a los electrones energéticos producidos durante el proceso primario, aunque con una eficiencia muy pobre. Por este motivo es común encontrar defectos Frenkel en los halogenuros alcalinos como un producto de los daños por radiación. Otro evento secundario es la excitación hacia niveles electrónicos elevados de los electrones de los iones que conforman el cristal sin que haya desplazamiento de los mismos.

Por lo tanto, desde el punto de vista del esquema de teoría de bandas, por efecto de la radiación sobre el material se han llevado electrones a la banda de conducción, desde la banda de valencia, generándose huecos en esta última, fig.(4). Habiendo electrones libres, vacancias y huecos cargados en los cristales iónicos es muy alta la probabilidad de combinaciones entre ellos, dando lugar a otro tipo de defectos puntuales en las redes cristalinas conocidos como centros electrónicos.

Tomando en cuenta que los defectos puntuales se comportan como entes con carga eléctrica efectiva tendrán la facultad de atrapar y, aún más, ligar a electrones y agujeros presentes en el cristal. Por este motivo hay dos tipos principales de defectos cristalinos en los que portadores electrónicos (electrones y agujeros), producidos por eventos de ionización, son atrapados. fig.(5).

Los primeros, corresponden a la clase en los que electrones son atrapados en sitios cristalinos con carga neta positiva, esto es, en vacancias de ion negativo. El centro F es el prototipo de este tipo de defectos y su estudio y comprensión ha generado toda una nueva rama en la física del estado sólido, los centros de color.

Los segundos, corresponden a agujeros electrónicos atrapados en las nubes electrónicas de los iones por fuerzas coulombianas o en vacancias de ion positivo. De estos, el centro V_k o hueco auto-atrapado, es uno de los defectos más importantes. Gracias a ellos, se ha

podido identificar y estudiar una amplia gama de centros de color y dentro de este trabajo de tesis se analizarán con cierto detalle estos dos tipos de defectos para poder interpretar los resultados obtenidos.

CENTROS DE COLOR

Originalmente el nombre centros de color fue aplicado a aquellos defectos puntuales intrínsecos de naturaleza electrónica que a los halogenuros alcalinos les conferían un cierto color característico. Actualmente el término se aplica a todos los defectos, incluyendo a los iones impureza, que producen transiciones ópticas en cristales iónicos coloreados. Únicamente nos interesaremos en aquellos centros de color generados por radiación ionizante.

Como ya dijimos, en los halogenuros alcalinos la brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción es del orden de 8 eV a 13 eV. Fotones de alta energía provenientes de una fuente de rayos gamma liberan electrones de los iones halógeno, produciendo al mismo tiempo agujeros positivos o simplemente agujeros, (portadores libres). Desde el punto de vista del esquema de bandas, este proceso corresponde al de remover un electrón de la banda de valencia y llevarlo a la banda de conducción dejando un agujero en la banda de valencia.

Fotones menos energéticos no tienen la energía suficiente para ionizar a los aniones pero en cambio sí los pueden promover a estados excitados altos. Esas excitaciones electrónicas involucran transiciones de los electrones de valencia a estados excitón. Las bandas excitón están justo debajo de la banda de conducción y producen bandas de absorción óptica cercanas al borde de absorción fundamental del cristal, esto es, de la banda de conducción a la banda de valencia. Fig.(4). Por su naturaleza, el excitón es considerado como una partícula, sin carga, consistente de un electrón excitado ligado a un agujero positivo en la banda de valencia.

De igual manera la introducción de impurezas en los cristales crea niveles electrónicos entre la banda de valencia y la de conducción, pudiendo la radiación electromagnética realizar transiciones desde la banda de valencia al nuevo nivel electrónico o desde éste hasta la banda de conducción. El ejemplo más conocido de este mecanismo de coloración es el rubí, un óxido de aluminio contaminado con cromo.

El centro F es, de los centros de color, el más sencillo en su estructura y el más ampliamente estudiado. Este defecto corresponde a los centros que atrapan electrones. El centro se genera cuando cristales iónicos, así como óxidos alcalino-terreos, son irradiados con rayos γ , con rayos X, luz ultravioleta y otra serie de técnicas más. Sobre este defecto se han escrito una gran cantidad de trabajos de investigación, así como excelentes trabajos de revisión [14,15] e incluso libros completos [16].

El centro F se forma cuando una vacancia de ion negativo, centro α , cargada positivamente atrapa a un electrón, fig.(5). Este proceso puede describirse como:



Como se puede apreciar este centro es neutro en carga y su formación mantiene la neutralidad eléctrica de la red cristalina.

En sí una vacancia, de ion negativo, en un halogenuro alcalino no genera color, pero como es capaz de atrapar a un electrón entonces, el conjunto sí genera color ya que las transiciones electrónicas de este electrón desde su estado base al estado excitado ocurren en la región visible del espectro electromagnético y esta absorción la percibimos como un color característico del material. Esto es, el centro F genera niveles electrónicos dentro de la banda prohibida del material. Simplemente, por añadidura, recordemos que en alemán Farbe significa color, lo decimos porque ningún trabajo sobre centros de color estaría completo si no agregamos este vocablo, y de ahí la denominación de centro F.

Sobre este centro existen dos cuestiones que debemos mencionar. Resultados de RPE sobre centros F en halogenuros alcalinos nos dicen que un electrón se encuentra atrapado en una vacancia de ion negativo, esto es, compartido entre seis iones alcalinos primeros vecinos con carga positiva, sin embargo con respecto a la ubicación de este electrón se reporta que el electrón puede estar totalmente confinado dentro de la vacancia o estar compartido entre los seis cationes vecinos o aún más estar compartido hasta con doce iones alcalinos próximos a la vacancia. De aquí se sigue que debido a esta falta de localización, el centro F es ligeramente positivo con respecto a la vacancia y puede atraer a un segundo electrón formando lo que se conoce como un centro F' o F⁻.

Existe toda una familia de centros de color que se pueden explicar con base en las propiedades del centro F, entre ellos podemos mencionar a los centros F_A, M, R, N, etc.

La segunda clase de centros electrónicos que producen color es aquella en las cuales los atrapados son agujeros, esto es, defectos consistentes en una ausencia de electrón y de estos el más representativo es el centro V_k. El centro V_k es un agujero atrapado en un ion halógeno, de hecho esta compartido entre dos iones halógenos vecinos, los cuales son empujados uno hacia el otro debido a la interacción coulombiana producida por la carga faltante, fig. (6). De esta manera se forman "iones moleculares", como Cl₂⁻ o Br₂⁻.

Este centro es nuestra materia de estudio y lo desarrollaremos en el siguiente capítulo.

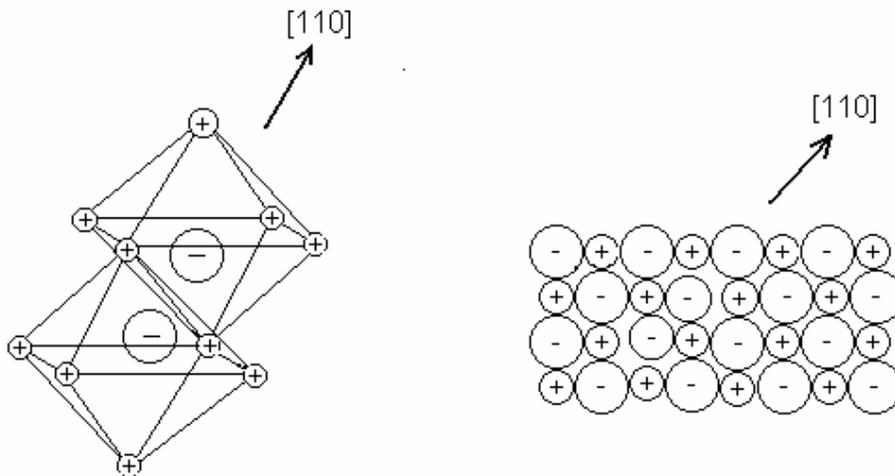


Fig. (6). Modelo de centro V_k en halogenuro alcalino.

CAPÍTULO II

El Centro V_k

En el sentido estricto del término el centro V_k no debe de ser clasificado como un defecto cristalino sino que, más bien, debe de ser considerado como un defecto electrónico del cristal. Esto es debido a que para su formación no necesita de defectos estructurales asociados a él, como sería el caso de los centros F o V que son electrones o agujeros atrapados en vacancias o intersticios del cristal.

Känzig y colaboradores [17] fueron los primeros que estudiaron e identificaron a los centros V_k en halogenuros alcalinos por medio de RPE y es debido a su trabajo pionero en este tema que hoy se identifica a este centro como un agujero auto-atrapado en los orbitales de una molécula X_2^- , donde X es un ion halógeno.

En cristales iónicos, así como en algunos óxidos alcalino terreos y diferentes haluros, los centros V_k se forman cuando radiación ionizante de alta energía, en un proceso de generación de electrones y agujeros, dispersa a un electrón de uno de los orbitales p de un anión en la red cristalina.

Particularmente, en los halogenuros alcalinos los iones se mantienen enlazados por el denominado enlace iónico y en ellos el ion halógeno, que tiene 6 electrones en su “capa” externa, ha minimizado su energía. Generalmente se representa al ion halógeno como X^- y cuando un fotón de alta energía lo ioniza, éste cambia a átomo neutro X^0 . Sin embargo, el halógeno neutro es inestable y no puede permanecer bajo estas condiciones en el cristal. Para salvar la inestabilidad el átomo X^0 se enlaza covalentemente con un ion vecino X^- y compartiendo un electrón reducen la distancia ion-ion, produciendo una molécula-ion X_2^- , y de esta forma puede permanecer estable en el cristal. Los electrones generados por la ionización quedan alojados en el cristal en algún sitio, que por el momento designaremos con el nombre genérico de trampas. En el capítulo IV discutiremos un probable mecanismo con el cual se mantiene la neutralidad eléctrica del sistema.

La molécula X_2^- en estado libre es una molécula lineal del tipo $^2\Sigma$, ($L = 0$), con un estado base $^2\Sigma_u^+$, [18, 19], y una configuración electrónica

$$\dots(\sigma_g)^2(\pi_u)^4(\pi_g)^4(\sigma_u)^1$$

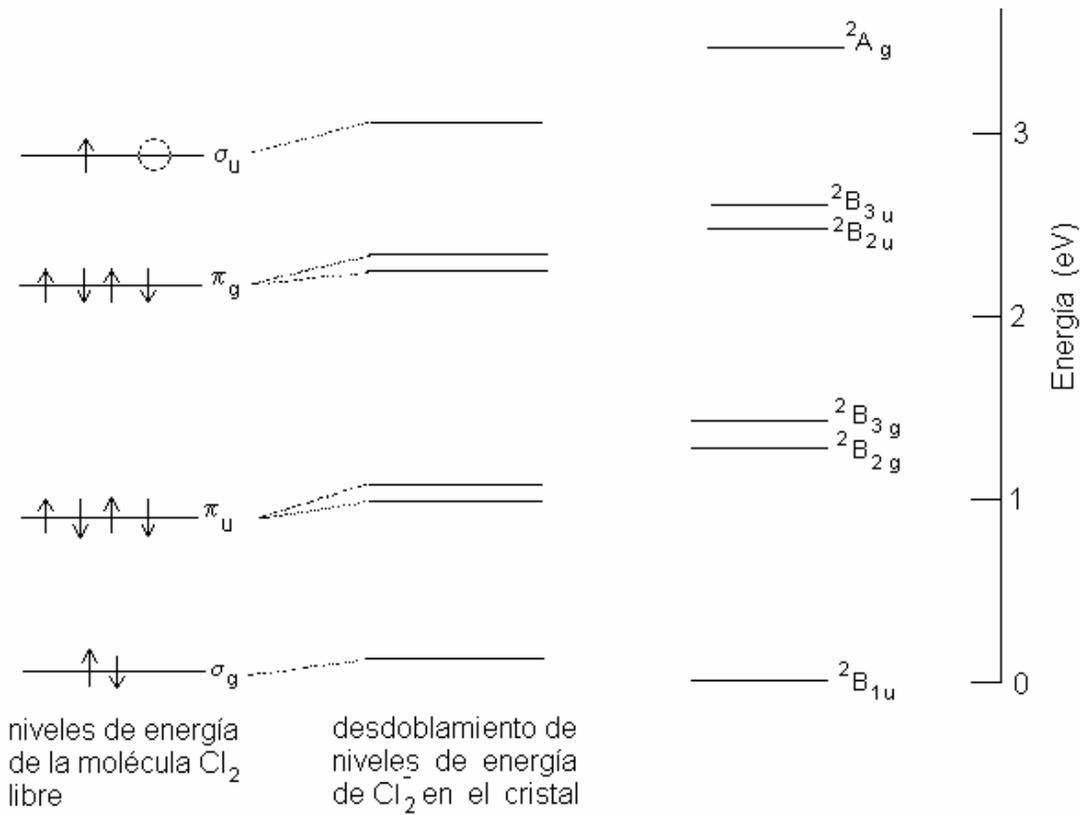


Fig.(7). Niveles de energía del centro V_k en KCl. Tomado de ref. (20).

donde los niveles π_u y π_g están doblemente degenerados. En el cristal esta degeneración es removida por el campo eléctrico cristalino en el cual se encuentra embebido el defecto, y ahora la molécula X_2^- debe de ser considerada como una molécula de simetría D_{2h} con un estado base $^2B_{1u}$ y con los electrones, debido a sus propiedades de simetría molecular [18], en una configuración

$$\dots(a_g)^2(b_{3u})^2(b_{2u})^2(b_{2g})^2(b_{3g})^2(b_{1u})^1$$

Como en el nivel σ_u debería de haber dos electrones y sólo hay uno se dice que ha quedado un agujero atrapado (o un electrón desapareado) en el orbital molecular σ . Por lo tanto, desde el punto de vista de teoría de bandas se dice que el centro V_k es un agujero auto-atrapado en la banda de valencia el cual causa una gran distorsión local, en la red cristalina. Fig(5).

Este defecto se produce en todos los halogenuros alcalinos, se designa como centro V_k o como centro $[X_2^-]$ en la notación de Sonder y Sibley [21]. El defecto se forma gracias a que

la vida media del estado excitado es más larga que el tiempo requerido por los iones para relajarse en la configuración de ión molecular. En casi todos los casos estudiados el defecto tiene simetría $\langle 110 \rangle$ y puede ser orientado por luz polarizada. Impurezas presentes en el cristal pueden actuar como trampas para estos centros, de esta forma se han podido identificar: centros V_{kA} que son centros V_k asociados con alguna impureza monovalente vecina. Si en lugar de una impureza se tiene que dos cationes han sido sustituidos por dos impurezas monovalentes a los lados de un centro V_k entonces se habla de un centro V_{kAA} , etc.

También se ha estudiado la movilidad de estos defectos en diferentes tipos de redes encontrándose que para su difusión, la fuerza del enlace halógeno-halógeno y los tamaños relativos del catión y del anión en la red son los parámetros determinantes. A temperatura baja el defecto no es móvil, sin embargo al aumentar la temperatura tiende a moverse saltando de un sitio de la red a otro sitio vecino, donde queda atrapado nuevamente.

Este trabajo ha encontrado suficiente evidencia experimental como para afirmar que en el $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ la radiación gamma produce, a temperaturas de nitrógeno líquido, centros de color V_k y que el espectro de RPE obtenido se debe a la interacción hiperfina de un espín electrónico efectivo $S = 1/2$ con los dos iones Cl-Cl a los que esta asociado. En este punto debemos hacer un paréntesis para explicar en que consiste la espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, sus principios y campo de aplicación, así como para explicar y definir los términos que se utilizan en esta espectroscopia.

La Resonancia Paramagnética Electrónica

La Resonancia Paramagnética Electrónica es una técnica espectroscópica en la cual un campo electromagnético oscilante induce transiciones dipolares magnéticas entre niveles de espín de un electrón desapareado o de un sistema que contenga varios electrones, cuyo espín electrónico total S sea diferente de cero, (sistema paramagnético), en presencia de un campo magnético externo y estático \mathbf{H} .

Desde que en 1947 Hutchison observó por primera vez centros F por medio de la RPE, esta técnica espectroscópica ha sido la principal herramienta para determinar la estructura y el entorno cristalino alrededor de los centros de color. Por medio de ella se pudieron comprobar los modelos para los centros F propuestos por De Boer en 1937 y la identificación de los centros V_k por Känzing en 1957 en halogenuros alcalinos.

Para comprender los principios de la resonancia paramagnética electrónica consideremos inicialmente a un electrón libre (o en nuestro caso a un hueco con espín efectivo $1/2$). Si colocamos a esta entidad paramagnética en un campo magnético estático \mathbf{H} presentará dos estados de energía caracterizados por el número cuántico magnético de espín $m_s = \pm 1/2$. Un campo electromagnético oscilante de frecuencia ν y perpendicular a \mathbf{H} inducirá transiciones entre los niveles de espín cuando se cumpla la relación

$$h\nu = \Delta E = g\beta H$$

conocida como la condición de resonancia. Aquí h es la constante de Planck, g es la razón giromagnética del electrón, β es el magnetón de Bohr y $\Delta E = E_+ - E_-$ es la diferencia de energías entre los niveles de espín del electrón. Si operamos con una frecuencia de microondas de $\nu = 9.0 \times 10^9$ 1/s. (banda X), entonces la magnitud de la diferencias de energía de las transiciones entre los niveles de espín electrónico en el estado base es de $3.01 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, y este es el orden de energías que podemos observar en RPE.

Ahora, si el electrón desapareado se encuentra en un estado ligado de un centro de color el comportamiento arriba descrito se ve modificado por diferentes interacciones entre el espín del electrón y los alrededores. Estas interacciones son de diferente naturaleza y magnitud y para resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema de este tipo debemos de comenzar por describir el Hamiltoniano del sistema.

La solución de la ecuación de Schrödinger de un centro de color en una red cristalina debe de considerar todas las interacciones entre el centro de color y el ambiente cristalino, así como las interacciones internas que se presentan en su seno, tales como: la interacción espín-órbita, la interacción hiperfina, etc. Resolver este problema, en forma exacta, es demasiado complicado como para ser aplicable a la interpretación de los espectros experimentales de RPE. Para poder atacar el problema se tienen que hacer algunas simplificaciones lo cual nos llevará al concepto del Hamiltoniano de espín.

El Hamiltoniano de Espín

Hemos dicho que el defecto a estudiar es una molécula diatómica lineal compuesta por dos iones cloro con un espín efectivo $S = \frac{1}{2}$. Por su configuración esta molécula tiene una marcada simetría axial alrededor del eje que une los iones haciéndose necesaria para su estudio una variación angular. El Hamiltoniano completo del sistema es

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{Ze} + \mathcal{H}_{SI} + \mathcal{H}_{Zn} + \mathcal{H}_Q$$

donde la magnitud de los términos del lado derecho de la ecuación, por lo general, decrecen de izquierda a derecha.

El término \mathcal{H}_F representa al Hamiltoniano de la molécula en el cual están incluidas las interacciones Coulombianas, como las interacciones electrón-electrón y la interacción electrón-núcleo del ion paramagnético. En la espectroscopia que vamos a utilizar nada tienen que ver las energías rotacionales y vibracionales de la molécula, por lo cual no se toman en cuenta.

\mathcal{H}_{LS} se llama la interacción espín-órbita y es el acoplamiento del momento angular de espín y el momento angular orbital de los electrones, en nuestro caso, en el campo eléctrico axial de la molécula.

\mathcal{H}_{Ze} es el término Zeeman electrónico que nos indica la existencia de una interacción del campo magnético aplicado con el dipolo magnético electrónico.

\mathcal{H}_{SI} es la interacción hiperfina producida por todas las interacciones de los momentos dipolares electrónicos con los momentos dipolares de todos los núcleos que tengan espín I diferente de cero.

\mathcal{H}_{Zn} es el término de interacción Zeeman nuclear.

\mathcal{H}_Q es el término de interacción cuadrupolar.

Dentro del Hamiltoniano de la molécula X_2^- se pueden incluir también las interacciones del campo eléctrico cristalino, de la red huésped sobre ella. En este trabajo no se toman en cuenta por tratarse de un doblete de Kramers, [22]

De estos términos se desprecian aquellos que por su magnitud en energía son pequeños: como el término Zeeman nuclear y los efectos cuadrupolares que son unas 2000 veces menores que el término Zeeman electrónico. También despreciamos la interacción espín-órbita debido a que, como ya lo expusimos, el sistema bajo estudio tiene un momento angular orbital $L = 0$ y aunque efectivamente existe una mezcla de estados excitados, con momentos angulares orbitales diferentes de cero, con el estado base su contribución es muy pequeña, [23]. También suprimiremos el término \mathcal{H}_F por ser varios órdenes de magnitud mayor, en energía, al fenómeno estudiado y por lo tanto fuera de los alcances de la RPE.

Entonces, el Hamiltoniano de espín que explica las características principales del espectro de RPE del centro V_k observado se puede aproximar como:

2

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \sum_{i=1} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}_i \quad \dots(1)$$

donde el primer término es la interacción Zeeman electrónica y el segundo es la interacción hiperfina; la suma corre sobre los dos núcleos halógenos.

Ahora si los núcleos halógenos son equivalentes (homonucleares), entonces el Hamiltoniano de espín puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \quad \dots\dots(2)$$

donde \mathbf{I} es el espín nuclear total ($\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$), β es el magnetón de Bohr, \mathbf{H} es el campo magnético externo, \mathbf{S} es el espín efectivo del hueco, \mathbf{g} y \mathbf{A} son el tensor espectroscópico y el tensor hiperfino respectivamente cuyas propiedades están determinadas por la simetría del sistema, las cuales quedan de manifiesto por medio de una variación angular del campo magnético externo sobre el sistema.

El Hamiltoniano (1) es el que vamos a desarrollar tomando en cuenta que el centro V_k es una molécula diatómica formada por dos iones Cl del cual existen dos isótopos el ^{35}Cl y el ^{37}Cl con abundancias naturales de 75% y 25% respectivamente, esta es la causa de que en nuestros espectros se observe el efecto isotópico, esto es, se pueden formar complejos $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ y $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ y se observará un espectro de RPE para cada uno de estos complejos en forma distinguible.

Para desarrollar el Hamiltoniano de espín debemos llevar al sistema a un sistema de ejes coordenados en el cual los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} sean diagonales. Por lo general \mathbf{g} y \mathbf{A} no son

diagonalizados por el mismo marco de referencia y, es por esto que muchos autores se refieren a ellos como pseudo-tensores. En el sistema podemos identificar tres sistemas coordenados:

- 1) XYZ sistema referido al campo magnético externo H cuya dirección es paralela al eje Z.
- 2) X'Y'Z' sistema referido al eje de enlace molecular, el eje molecular es paralelo a la dirección Z'.
- 3) X''Y''Z'' sistema referido al momento magnético nuclear.

Los sistemas se escogen de tal forma que $Y = Y' = Y''$, esto es, todas las rotaciones se realizan sobre el eje Y. En este sistema, θ es el ángulo que forman el eje molecular (eje Z') con la dirección del campo magnético (eje Z) y ϕ será el ángulo que forman el momento magnético nuclear (eje Z'') con el campo magnético, fig.(8).

En la interacción Zeeman el tensor g tiene su propio marco de referencia y en éste la forma más general del tensor g es

$$g = g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}$$

Para una simetría axial a g_{zz} se le da el nombre de $g_{||}$ y $g_{yy} = g_{xx}$ el de g_{\perp} . Por lo tanto la interacción Zeeman electrónica, en la ec. (2), se puede escribir como

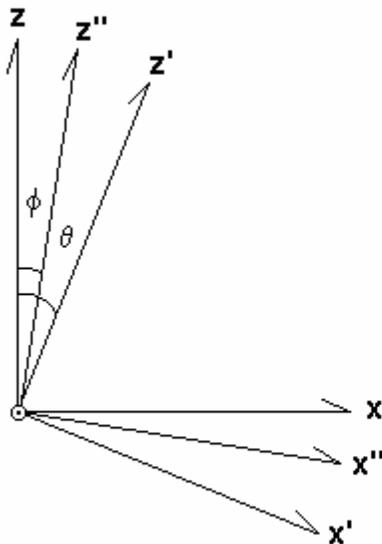


Fig. (8). Sistema coordinado utilizado para el desarrollo del Hamiltoniano de espín.

$$\mathcal{H}_{Ze} = g_{||} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) \dots\dots\dots(3)$$

En la condición de campo magnético externo intenso es conveniente girar el marco de referencia del tensor g de tal forma que el eje de máxima cuantización de la interacción Zeeman sea paralelo al campo magnético externo, llamando a esta dirección el eje z . Esto tiene como ventaja que en este nuevo marco los términos S_x y S_y son cero, por lo tanto, podemos escribir a la interacción Zeeman como:

$$\mathcal{H}_{Ze} = g\beta HS_z \quad \dots\dots(4)$$

Por otro lado, el tensor hiperfino esta formado por dos contribuciones: una parte isotrópica, conocida como el término de contacto de Fermi, denotado en este trabajo como a y otra debida a la interacción magnética entre espines electrónicos y nucleares de un ion o parte anisotrópica denotada en este trabajo por el tensor \mathbf{B} .

El primer término aparece cuando la densidad electrónica en el núcleo es diferente de cero. Su expresión mecánico cuántica completa es

$$a = a_s^2 g\beta g_N \mu_N (8\pi/3) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N)$$

donde el coeficiente a_s^2 es la probabilidad de encontrar al electrón en el estado s , g_N es el factor g nuclear y μ_N es el magnetón nuclear (también conocida como la γ nuclear) y la función delta de Dirac $\delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N)$ es una función del vector de posición del electrón \mathbf{r}_e y del núcleo \mathbf{r}_N .

El término anisotrópico esta dado por

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} = -(1 - a_s^2) g\beta g_N \mu_N \left[\frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} - \frac{3\mathbf{S} \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{I}}{r^5} \right]$$

donde $(1 - a_s^2)$ nos da la probabilidad de que el electrón no este en el núcleo.

En [24] se expresa que la interacción hiperfina para sistemas moleculares con simetría axil y en estado base Σ se trata en forma idéntica al caso de átomos en estado base S y por lo tanto podemos expresar la interacción hiperfina como:

$$\mathcal{H}_{SI} = a_{z'} S_{z'} + b \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad \dots\dots(5)$$

En el marco de referencia propio del tensor hiperfino (el sistema $X'Y'Z'$) se puede escribir la interacción hiperfina, ec. (5), como

$$\mathcal{H}_{SI} = a I_z S_z + b (I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z)$$

Por lo tanto, el tensor hiperfino A esta compuesto por los dos tipos de interacciones ya descritas; la parte isotrópica y la parte anisotrópica. En forma tensorial se describe como

$$A = (a \mathbf{1} + \mathbf{B})$$

donde el término de contacto de Fermi es el escalar a y el tensor anisotrópico \mathbf{B} tiene traza cero, que en su sistema de ejes principales se describe por medio de dos constantes hiperfinas anisotrópicas b y b' las cuales dan una medida de la desviación de la simetría axial del sistema, esto es

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} -b + b' & 0 & 0 \\ 0 & -b - b' & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{pmatrix}$$

donde $b = \frac{1}{2} B_{zz}$ y $b' = \frac{1}{2} (B_{xx} - B_{yy})$, con $\sum_i B_{ii} = 0$.

En el sistema de ejes principales del tensor hiperfino y para una simetría axial la interacción hiperfina se desarrolla como

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} = A_{z'z'} I_z S_z + A_{x'x'} I_x S_x + A_{y'y'} I_y S_y$$

donde se hace la identificación de $A_{z'z'} = A_{\parallel}$ y $A_{x'x'} = A_{y'y'} = A_{\perp}$. Las constantes A_{\parallel} y A_{\perp} son parámetros que se pueden medir directamente de los espectros experimentales.

Por lo tanto se puede escribir la interacción hiperfina como

$$\mathcal{H}_{SI} = A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y)$$

Pero también sabemos que con respecto a los parámetros hiperfinos a y b , las constantes hiperfinas A_{\parallel} y A_{\perp} se expresan como

$$A_{\parallel} = a + B_{\parallel} = a + 2b$$

$$A_{\perp} = a + B_{\perp} = a - b$$

por lo tanto, de los valores experimentales de A_{\parallel} y A_{\perp} obtendremos los valores de a y b los cuales alimentarán a un programa de computadora para generar un espectro teórico del centro V_k .

Por lo tanto, regresando a la ec. (2) y sustituyendo en ella las ecuaciones (4) y (5) y haciendo $a^* = a+2b$, $b^* = a-b$, escribimos el Hamiltoniano de espín para el centro V_k como:

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z + a^* I_z S_z + b^* \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$$

Este es el Hamiltoniano de espín que debemos desarrollar para obtener los niveles de energía del sistema.

Para poder calcular los elementos de matriz se debe de hacer una rotación de ejes para llevar al eje z' a ser paralelo al eje z . Al hacer la rotación obtenemos las nuevas coordenadas:

$$S_{z'} = S_z \cos\theta + S_x \sin\theta$$

$$S_{x'} = S_x \cos\theta - S_z \sin\theta$$

$$S_{y'} = S_y$$

e idénticamente para el operador \mathbf{I} , para este solo escribiremos la ecuación

$$I_{z'} = I_z \cos\theta + I_x \sin\theta$$

Sustituyendo estas ecuaciones en el Hamiltoniano de espín y desarrollando obtenemos:

$$\mathcal{H} = g\beta HS_z + a^*(I_z \cos\theta + I_x \sin\theta)(S_z \cos\theta + S_x \sin\theta) + b^* I_x S_x + b^* I_y S_y + b^* I_z S_z$$

$$\mathcal{H} = \{g\beta H + (b^* + a^* \cos^2\theta)I_z + (a^* \sin\theta \cos\theta)I_x\} S_z + \{(a^* \cos\theta \sin\theta)I_z + (b^* + a^* \sin^2\theta)I_x\} S_x + b^* I_y S_y$$

Introduciendo el marco $x''y''z''$ y haciendo la rotación

$$I_x = I_{z''} \sin\phi + I_{x''} \cos\phi$$

$$I_y = I_{y''}$$

$$I_z = I_{z''} \cos\phi - I_{x''} \sin\phi$$

Y sustituyendo en la última ecuación, obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta HS_z + \{ (b^* + a^* \cos^2 \theta) (I_z'' \cos \phi - I_x'' \sin \phi) + \\ & + (a^* \sin \theta \cos \theta) (I_z'' \sin \phi + I_x'' \cos \phi) \} S_z + \\ & + \{ (a^* \cos \theta \sin \theta) (I_z'' \cos \phi - I_x'' \sin \phi) + \\ & + (b^* + a^* \sin^2 \theta) (I_z'' \sin \phi + I_x'' \cos \phi) \} S_x + b^* I_y'' S_y \end{aligned}$$

desarrollando tenemos que el Hamiltoniano de espín del sistema es:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta HS_z + \{ (b^* \sin \phi + a^* \sin^2 \theta \sin \phi + a^* \sin \theta \cos \theta \cos \phi) I_z'' + \\ & + (b^* \cos \phi + a^* \sin^2 \theta \cos \phi - a^* \sin \theta \cos \theta \sin \phi) I_x'' \} S_x + \\ & + b^* I_y'' S_y + \\ & + \{ (b^* \cos \phi + a^* \cos^2 \theta \cos \phi + a^* \sin \theta \cos \theta \sin \phi) I_z'' + \\ & + (-b^* \sin \phi - a^* \cos^2 \theta \sin \phi + a^* \sin \theta \cos \theta \cos \phi) I_x'' \} S_z \end{aligned}$$

agrupando, tenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta HS_z + \{ (b^* + a^* \sin^2 \theta) \sin \phi + a^* \cos \theta \sin \theta \cos \phi \} I_z'' S_x + \\ & + \{ (b^* + a^* \sin^2 \theta) \cos \phi - a^* \cos \theta \sin \theta \sin \phi \} I_x'' S_x + \\ & + b^* I_y'' S_y + \\ & + \{ (b^* + a^* \cos^2 \theta) \cos \phi + a^* \sin \theta \cos \theta \sin \phi \} I_z'' S_z + \\ & + \{ (-b^* - a^* \cos^2 \theta) \sin \phi + a^* \sin \theta \cos \theta \cos \phi \} I_x'' S_z \end{aligned}$$

haciendo:

$$F = \{ (b^* + a^* \sin^2 \theta) \sin \phi + a^* \cos \theta \sin \theta \cos \phi \}$$

$$K = \{ (b^* + a^* \sin^2 \theta) \cos \phi - a^* \cos \theta \sin \theta \sin \phi \}$$

$$D = \{ (b^* + a^* \cos^2 \theta) \cos \phi + a^* \sin \theta \cos \theta \sin \phi \}$$

$$E = \{ (-b^* - a^* \cos^2 \theta) \sin \phi + a^* \sin \theta \cos \theta \cos \phi \}$$

podemos escribir el Hamiltoniano de espín como:

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z + D I_z S_z + E I_x S_z + F I_z S_x + K I_x S_x + b^* I_y S_y$$

Ahora debemos aplicar los operadores escalera para el operador **S**

$$S_+ = S_x + iS_y$$

$$S_- = S_x - iS_y$$

e idénticamente para el operador **I**

$$I_+ = I_x + iI_y$$

$$I_- = I_x - iI_y$$

a cada uno de los elementos del Hamiltoniano de espín.

Para obtener la matriz de energía del sistema debemos de calcular cada uno de los elementos de matriz. Las funciones propias del Hamiltoniano están dadas por:

$$|S, m_s; I, m_I\rangle$$

los elementos de matriz de \mathcal{H} están dados por:

$$\langle S, m_s; I, m_I | \mathcal{H} | S, m_s'; I, m_I' \rangle$$

y las transiciones permitidas serán aquellas que cumplan con las reglas de selección:

$$\Delta m_I = 0 \quad ; \quad \Delta m_s = \pm 1$$

Por lo tanto la matriz de energía es:

donde: $H_z = \frac{1}{2} g\beta h$,

$$O_{1+} = \frac{\sqrt{6}}{4}(K+b); \quad O_{1-} = \frac{\sqrt{6}}{4}(K-b); \quad O_{2+} = \frac{\sqrt{10}}{4}(K+b); \quad O_{2-} = \frac{\sqrt{10}}{4}(K-b)$$

$$O_{3+} = \frac{\sqrt{12}}{4}(K+b); \quad O_{3-} = \frac{\sqrt{12}}{4}(K-b)$$

y todos los demás elementos de la matriz son ceros.

Por teoría de perturbaciones las transiciones entre niveles de energía están dadas por

$$\Delta E_{|1/2,0\rangle \rightarrow |1/2,0\rangle} = g\beta H + 3(K^2 + b^2) \left(\frac{4g\beta H}{4g^2\beta^2 H^2 - D^2} \right)$$

$$\Delta E_{|1/2,1\rangle \rightarrow |1/2,1\rangle} = g\beta H + D + \frac{1}{2} \frac{E^2}{D} + \frac{F^2}{2g\beta H + 2D} + \frac{3(K^2 + b^2)}{2g\beta H + D} + \frac{5(K^2 + b^2)}{4g\beta H + 6D}$$

$$\Delta E_{|1/2,-1\rangle \rightarrow |1/2,-1\rangle} = g\beta H - D - \frac{1}{2} \frac{E^2}{D} + \frac{F^2}{2g\beta H - 2D} + \frac{3(K^2 + b^2)}{2g\beta H - D} + \frac{5(K^2 + b^2)}{4g\beta H - 6D}$$

$$\Delta E_{|1/2,2\rangle \rightarrow |1/2,2\rangle} = g\beta H + 2D + \frac{E^2}{D} + \frac{2F^2}{g\beta H + 2D} + \frac{3(K^2 + b^2)}{4g\beta H + 10D} + \frac{5(K^2 + b^2)}{4g\beta H + 6D}$$

$$\Delta E_{|1/2,-2\rangle \rightarrow |1/2,-2\rangle} = g\beta H - 2D - \frac{E^2}{D} + \frac{2F^2}{g\beta H - 2D} + \frac{3(K^2 + b^2)}{4g\beta H - 10D} + \frac{5(K^2 + b^2)}{4g\beta H - 6D}$$

$$\Delta E_{|1/2,3\rangle \rightarrow |1/2,3\rangle} = g\beta H + 3D + \frac{3}{2} \frac{E^2}{D} + \frac{9F^2}{2g\beta H + 6D} + \frac{3(K^2 + b^2)}{4g\beta H + 10D}$$

$$\Delta E_{|1/2,-3\rangle \rightarrow |1/2,-3\rangle} = g\beta H - 3D - \frac{3}{2} \frac{E^2}{D} + \frac{9F^2}{2g\beta H - 6D} + \frac{3(K^2 + b^2)}{4g\beta H - 10D}$$

Estas ecuaciones son validas tanto para el complejo $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$ como para el complejo $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$, la única diferencia es que en un caso se utiliza la γ nuclear del cloro 35 y en el otro la

del cloro 37, lo que en total nos proporciona 14 transiciones energéticas. Las dieciséis transiciones restantes se obtienen del Hamiltoniano de la ec. (1), para el complejo $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$, debido a que los núcleos de estos iones no son iguales.

Al introducir los elementos de matriz a un programa de computadora obtenemos la variación angular teórica de las transiciones entre niveles de energía del centro V_K en el plano (110). En la gráfica (1) se muestran estos resultados y en el capítulo IV se comparará el espectro simulado con los resultados experimentales obtenidos.

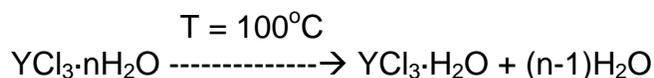
Matriz de Energía para un Sistema con $S = \frac{1}{2}$ y $I = 3$

$ \frac{1}{2}, 3\rangle$	$ \frac{1}{2}, -3\rangle$	$ \frac{1}{2}, 2\rangle$	$ \frac{1}{2}, -2\rangle$	$ \frac{1}{2}, 1\rangle$	$ \frac{1}{2}, -1\rangle$	$ \frac{1}{2}, 0\rangle$	$ \frac{1}{2}, -3\rangle$	$ \frac{1}{2}, 3\rangle$	$ \frac{1}{2}, -2\rangle$	$ \frac{1}{2}, 2\rangle$	$ \frac{1}{2}, -1\rangle$	$ \frac{1}{2}, 1\rangle$	$ \frac{1}{2}, 0\rangle$
$H_z + \frac{3}{2}D$		$\frac{\sqrt{6}}{4}E$						$\frac{3}{2}F$		O_{1-}			
	$H_z - \frac{3}{2}D$		$\frac{\sqrt{6}}{4}E$				$-\frac{3}{2}F$		O_{1+}				
$\frac{\sqrt{6}}{4}E$		$H_z + D$		$\frac{\sqrt{10}}{4}E$				O_{1+}		F		O_{2-}	
	$\frac{\sqrt{6}}{4}E$		$H_z - D$		$\frac{\sqrt{10}}{4}E$		O_{1-}		$-F$		O_{2+}		
		$\frac{\sqrt{10}}{4}E$		$H_z + \frac{1}{2}D$		O_{3-}				O_{2+}		$\frac{1}{2}F$	$\frac{\sqrt{12}}{4}E$
			$\frac{\sqrt{10}}{4}E$		$H_z - \frac{1}{2}D$	O_{3+}				O_{2-}		$-\frac{1}{2}F$	$\frac{\sqrt{12}}{4}E$
				O_{3-}	O_{3+}	$-H_z$						$-\frac{\sqrt{12}}{4}E$	$-\frac{\sqrt{12}}{4}E$
	$-\frac{3}{2}F$		O_{1-}				$-H_z + \frac{3}{2}D$		$-\frac{\sqrt{6}}{4}E$				
$\frac{3}{2}F$		O_{1+}						$-H_z - \frac{3}{2}D$		$-\frac{\sqrt{6}}{4}E$			
	O_{1+}		$-F$		O_{2-}		$-\frac{\sqrt{6}}{4}E$		$-H_z + D$		$-\frac{\sqrt{10}}{4}E$		
O_{1-}		F		O_{2+}				$-\frac{\sqrt{6}}{4}E$		$-H_z - D$		$-\frac{\sqrt{10}}{4}E$	
			O_{2+}		$-\frac{1}{2}F$	$-\frac{\sqrt{12}}{4}E$			$-\frac{\sqrt{10}}{4}E$		$-H_z + \frac{1}{2}D$		O_{3-}
		O_{2-}		$\frac{1}{2}F$		$-\frac{\sqrt{12}}{4}E$				$-\frac{\sqrt{10}}{4}E$		$-H_z - \frac{1}{2}D$	O_{3+}
				$\frac{\sqrt{12}}{4}E$	$\frac{\sqrt{12}}{4}E$						O_{3-}	O_{3+}	H_z

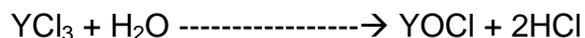
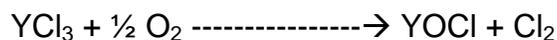
CAPÍTULO III

Desarrollo Experimental

Para poder realizar este trabajo es necesario primeramente obtener el compuesto que da origen a la elpasolita Cs_2NaYCl_6 , para luego crecer los cristales correspondientes. Para llevar a cabo esta tarea nos referimos al trabajo de L. R. Morss et al [25]. El compuesto se obtiene por la mezcla estequiométrica de tres cloruros, $CsCl$, $NaCl$ y YCl_3 . Los cloruros de cesio y sodio que se utilizaron son grado reactivo de 99.99 % de pureza. El cloruro de itrio en forma comercial tiene seis moléculas de agua de cristalización, esto lo hace inapropiado para ser usado, debido a que, en este compuesto al aumentar la temperatura, para deshidratar la muestra, ocurre la siguiente reacción química:

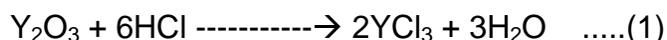


Esto es, el tricloruro de itrio comercial hidratado forma oxicluro de itrio al ser desecado. Esto es inconveniente debido a que los oxicluros contaminan los cristales que se desea obtener, produciendo cristales no transparentes. Aún más, una vez que se obtuvo el YCl_3 anhidro, este experimenta las siguientes descomposiciones bajo contacto atmosférico:



Por lo tanto es muy importante manejar, bajo condiciones adecuadas, el tricloruro de itrio. Existen varios métodos para obtener tricloruro de itrio puro [26], y en especial para salvar, en parte, este problema formamos YCl_3 a partir de Y_2O_3 .

En un vaso de precipitados se disuelve óxido de itrio en ácido clorhídrico, según la siguiente reacción:



Una vez disuelto totalmente el óxido se agregan, a la solución, cantidades estequiométricas de $NaCl$ y $CsCl$, agitándose la solución hasta lograr la disolución total. Si es necesario se puede aumentar un poco la temperatura (menos de $100^\circ C$) para que la reacción química sea completa.

Una vez que los tres compuestos están perfectamente disueltos en el ácido clorhídrico se permite la evaporación del ácido y el agua agregando un poco de calor al vaso de precipitados. El proceso se realiza siempre por debajo de cien grados centígrados, para evitar la formación de oxicluros, hasta dejar un polvo blanco y seco en el fondo del vaso. Se

recoge este material y se lleva a un crisol de sublimación, como el mostrado en la fig.(9). Aquí se realiza un tratamiento térmico, en vacío de 10^{-6} torrs, para eliminar la mayor cantidad posible de agua y oxígeno.

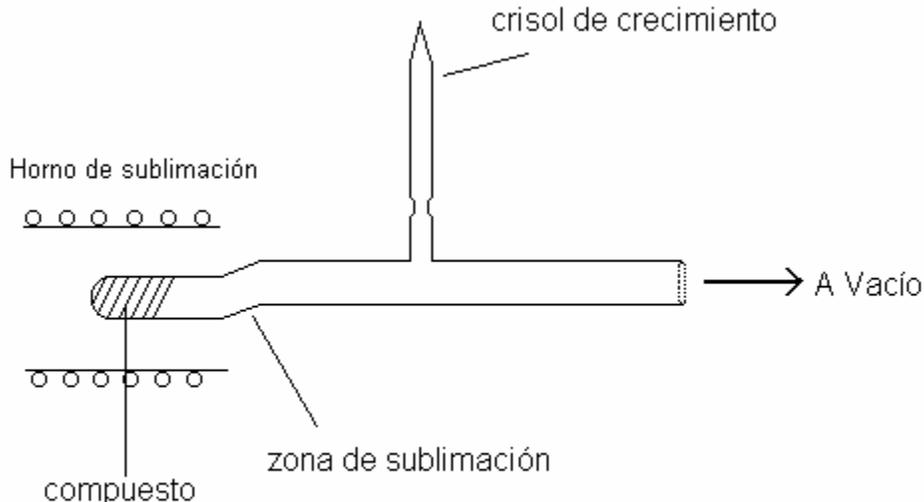


Fig.(9). Esquema del crisol de sublimación.

El siguiente paso es sublimar el compuesto de la elpasolita. Con ello se deja atrás el material que no llega a formarse y que nos causaría problemas durante el crecimiento cristalino. El tratamiento térmico consiste en los siguientes pasos:

- 1) Aumento de temperatura, de temperatura ambiente a 100° centígrados, en 5 horas.
- 2) Se mantiene esta temperatura por 5 horas.
- 3) Se sube la temperatura hasta 200° en 5 horas y se mantiene por otras cinco horas.
- 4) En cinco horas aumentar la temperatura hasta 680° y mantenerla por 99 horas.

Para obtener la mayor cantidad de material posible este proceso se repite tres veces. Durante los primeros tres pasos del tratamiento, se eliminan el agua y el ácido que pudiera haber quedado después del primer secado, evitando de esta forma la formación de oxícloros, el siguiente nos permite sublimar el material.

Una vez sublimado el compuesto éste es llevado al crisol de crecimiento, por medio de una antorcha (o soplete) de hidrógeno-oxígeno, y después se sella el crisol, el cual queda al vacío. Para crecer el cristal el crisol se coloca en un horno vertical, ya que el método de crecimiento apropiado para este tipo de cristales es el método de Bridgman. El crecimiento se realizó a 930° centígrados, con una velocidad de descenso de velocidad de 0.3 cm/hr. El crecimiento duró cinco días.

Al final del crecimiento se obtiene una “vela” cristalina de 4 a 5 cm de largo por 0.8 mm de diámetro. Como el método de Bridgman produce cristales sin planos de clivaje aparentes, se rompe el cristal obteniéndose cristales transparentes de aproximadamente 0.6 cm. de largo por 0.3 a 0.4 cm. de ancho y de formas totalmente irregulares.

El siguiente paso es por medio de técnicas de Resonancia Paramagnética encontrar las direcciones cristalográficas del cristal, a temperatura ambiente. Esto es posible gracias a que el Y_2O_3 tiene como impureza natural al óxido de gadolinio que transforma en cloruro de gadolinio, cuando se lleva a cabo la reacción (1), y se incorpora al cristal sustitucionalmente por un ion de itrio como Gd^{3+} , el cual es un ion paramagnético y gracias a él pueden ser orientados los cristales de elpasolita. Esta técnica de orientar un cristal por medio de un ion paramagnético incorporado como impureza ha sido empleado anteriormente, con buenos resultados,[5]. Una vez encontradas las direcciones cristalográficas de la muestra se le practican cortes adecuados para formar un paralelepípedo de forma regular.

Irradiación

Una vez orientados y cortados los cristales de Cs_2NaYCl_6 estos fueron colocados en un termo y sumergidos en nitrógeno líquido e irradiados con radiación γ en el laboratorio gamma beam del Instituto de Investigaciones Nucleares. En este punto quiero dar un agradecimiento muy especial al Dr. Epifanio Cruz y al Fís. Francisco García, por todo el apoyo brindado durante el proceso de irradiación de las muestras.

La dosis de irradiación fue de 10.0 Mrads/hr. durante 20 horas. La interacción de la radiación ionizante con el cristal, produce, entre otros eventos, electrones y agujeros primordialmente, lo cual dota a los cristales de un color azul fuerte, casi negro.

Si se permite el calentamiento del cristal, este emite luz durante algunos segundos. La luz emitida inicialmente es de color azul marino y al final, cuando la muestra casi alcanza la temperatura ambiente, el color observado es de un azul claro, casi azul-verde. Se debe hacer notar que el cristal no regresa a su transparencia original, sino que adquiere un color verde pálido el cual conserva permanentemente.

El problema principal que se encontró en este trabajo fue el de ¿Cómo colocar en la cavidad resonante del espectrómetro la muestra cristalina, de tal forma que presentara la orientación cristalográfica que se había identificado anteriormente a temperatura ambiente? y más importante aún, ¿Cómo evitar que la muestra aumentará su temperatura al pasar del recipiente de nitrógeno líquido a la cavidad resonante?.

Los dos problemas son de importancia fundamental, porque al orientar la muestra se obtiene el eje de máxima cuantización con el ion Gd^{3+} y sabemos por trabajos anteriores que esto sucede en las direcciones $\langle 100 \rangle$ del Cs_2NaYCl_6 , [7]. En esta dirección el espectro de resonancia paramagnética del ion gadolinio tiene su máximo desdoblamiento, fig.(10). Podemos decir, coloquialmente hablando, es la huella “digital” del Gd^{3+} en la elpasolita de Cs_2NaYCl_6 y todas las observaciones que se hagan serán referidas a este espectro ampliamente conocido.

Por otro lado, colocar la muestra irradiada en el centro de la cavidad resonante requiere, con buena practica, de algunos segundos. Durante este tiempo la muestra pasa de temperatura de N_2 líquido a una región de temperatura ambiente y luego es depositada en la cavidad de resonancia, la cual se encuentra a temperatura de He líquido. El problema estriba en que al calentarse, la muestra emite luz, lo cual indica que la información que contiene la

muestra sé esta perdiendo. Más explícitamente, dentro del cristal se estarán recombinando los defectos cristalinos creados en él destruyéndose los centros de color, por lo tanto, una muestra bajo estas condiciones no nos dará la información correcta y completa de los centros de color creados durante la irradiación.

Para resolver estos problemas se probaron todas las técnicas conocidas en el laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica sin éxito. La solución se encontró con el diseño y construcción de un nuevo portamuestras el cual nos permite colocar al cristal en la cavidad resonante, conservando la orientación cristalográfica y preservando la temperatura deseada en la muestra.

El Portamuestras

El portamuestras desarrollado durante el curso de este trabajo es, por mucho, un valioso dispositivo que nos permite una vez irradiadas las muestras mantenerlas a temperatura baja, hasta que son colocadas dentro de la cavidad de resonancia paramagnética. Este portamuestras se muestra en la fig.(11). Consta de un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro exterior y 3.8 mm de interior y 25.5 cm de largo, con fondo plano. A este tubo se le practica un corte rectangular de 7 mm por 3 mm. Una barra también de cuarzo, de 2.9 mm de diámetro y 25 cm de largo, se coloca dentro del tubo. Un aro sello de neopreno (comúnmente llamado O ring), colocado a media altura, sirve de sello de vacío y mantiene a la barra sin oscilaciones. En la parte superior del tubo se encuentra un mecanismo que nos permite subir y bajar la barra de cuarzo y de esta forma mantener sujeto el cristal en el fondo plano del tubo de cuarzo. Este mecanismo consta de dos soportes metálicos que sujetan, uno al tubo y el otro a la barra de cuarzo. Ambas piezas metálicas están unidas por un resorte que proporciona la fuerza mecánica suficiente para mantener al cristal en posición, fig.(11).

Las ventajas de este portamuestras son las siguientes: al contar con un fondo plano las muestras se pueden “sentar” perfectamente en él. Además, si los cortes practicados en el cristal son de las dimensiones adecuadas las caras laterales del tubo de cuarzo sirven de constricción evitando, de esta forma, movimientos laterales del cristal y por lo tanto, tendremos una muestra totalmente orientada, fig.(11). Además como la inserción del cristal irradiado en el portamuestras se realiza dentro del nitrógeno líquido, una pequeña cantidad de este se queda dentro del tubo del portamuestras, permitiéndonos mantener la muestra a temperatura de nitrógeno líquido por unos segundos, que mostraron ser suficientes, debido a que en ningún momento lumínese la muestra de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.

INSTRUMENTACIÓN

El equipo utilizado para llevar a cabo la parte de registro experimental de este trabajo es un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica JEOL, modelo JES-RE3X el cual consta de tres unidades principales:

- 1) Electroimán, el cual genera un campo magnético uniforme y continuamente variable dentro del intervalo de 50 mT a 1400mT.
- 2) Unidad generadora de microondas y cavidad resonante.
- 3) Unidad de detección, amplificación y registro de la señal de RPE.

Para trabajar a temperaturas bajas a la cavidad resonante se le adapta un sistema Oxford de baja temperatura, capaz de alcanzar temperaturas de hasta 6 K. Este sistema cuenta con

un termo ESR-900, comúnmente llamado gaita, el cual es alimentado con helio líquido a través de un tubo de transferencia modelo GFS-600 Continuous Flow Transfer Tube. El flujo de He se controla por medio de un Gas Flow Controller Oxford VC 40 y la temperatura se varía y controla por medio de la unidad ITC-502 también fabricada por Oxford Instruments.

Todas las mediciones de campos magnéticos que se realizaron en esta serie de experimentos se hicieron con un MNR Field Meter ES-FC5 de JEOL.

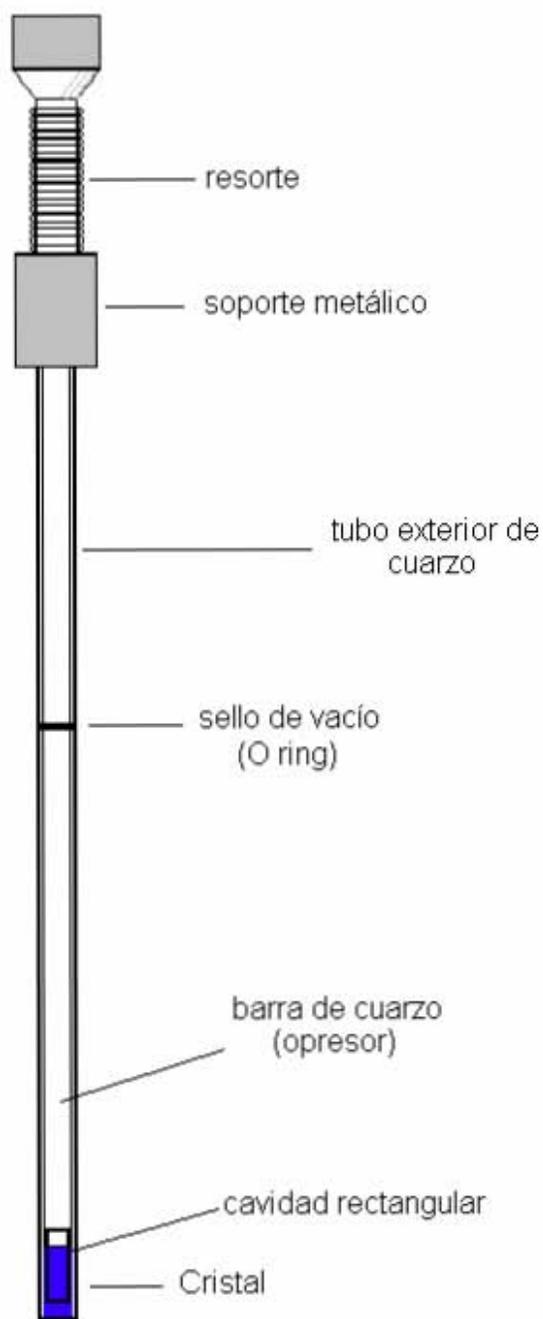


Fig.(11).Portamuestras (no a escala)

CAPÍTULO IV

Resultados y Discusión

En el presente trabajo se ha realizado una variación angular sobre el plano (110) del sistema $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{V}_k$. En la tabla 1 se dan los valores experimentales de los parámetros, tanto del tensor espectroscópico g como los del tensor hiperfino A , obtenidos en nuestro trabajo y en la misma se hace un comparativo con los resultados publicados en trabajos anteriores sobre el mismo centro de color, [27, 28].

Centro V_k en:	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel} (gauss)	A_{\perp} (gauss)
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6^*$	2.008 (1)	2.023 (1)	91.21 (5)	8.38 (5)
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	2.001 (1)	2.036 (1)	96.42 (5)	4.29 Ref.[25]
NaCl	2.0010 (1)	2.0458 (1)	98.71 (5)	9.04 Ref.[26]

(*) Este trabajo

Tabla 1: Valores de los parámetros del Hamiltoniano de espín del centro V_k en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ y su comparación con el mismo centro en NaCl.

Nuestros resultados y los publicados por J. M. Spaeth [27], sobre el mismo sistema, muestran discrepancias importantes las cuales vamos a comentar un poco más adelante.

Los espectros de RPE obtenidos experimentalmente, en las diferentes direcciones cristalográficas, muestran que en éstos hay varios espectros superpuestos, para cualquier dirección arbitraria del campo magnético externo \mathbf{H} , espectros (1,2,3). Esto es debido, tanto al efecto isotópico del ion cloro, como a la distribución homogénea de los centros de color en las otras direcciones $\langle 110 \rangle$ del cristal estudiado y por último la presencia inevitable, pero de gran utilidad, del ion Gd^{3+} .

Como ya lo hemos mencionado el ion Gd^{3+} se encuentra como impureza natural en la red de la elpasolita estudiada, ocupando sustitucionalmente a un ion de tierra rara. El espectro característico de este ion en el $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ (red cúbica), consistente de siete líneas, tiene su máximo desdoblamiento en la dirección [100], éste puede observarse fácilmente en el espectro (2). Análogamente, sabemos que en la dirección [110] el Gd^{3+} tiene su mínimo desdoblamiento, lo cual se observa en el espectro (1). Esta información la hemos utilizado para determinar las direcciones cristalográficas del $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.

Recordemos que previo a la irradiación con gammas el cristal había sido orientado y marcado, la gran utilidad del portamuestras aquí desarrollado nos ha permitido reencontrar estas direcciones sin ningún problema ya que sólo se necesita insertar el cristal en la cavidad del portamuestras para obtener las direcciones previamente identificadas. De esta forma

estamos seguros que al hacer una variación angular sobre el sistema lo haremos sobre un plano cristalino predeterminado, a saber el plano (110).

El espectro (1), es el espectro del centro V_k en la dirección [110]. En este espectro se hace evidente el efecto isotópico ya que está conformado por las contribuciones de los complejos $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ y $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ en la dirección [110], (cero grados con respecto al campo externo \mathbf{H}). Pero también están presentes los espectros de estos centros en sitios orientados en las otras direcciones $\langle 110 \rangle$ del cristal, las cuales forman ángulos de 60 y 90 grados con respecto a la dirección [110], paralela a la dirección del campo magnético \mathbf{H} , fig.(12). En particular el espectro debido a los sitios a 60° es más intenso que los otros, porque hay cuatro contribuciones del sitio en esta dirección, (abundancia 4). El espectro del sitio perpendicular al campo magnético, sitio de 90° y abundancia 1, tiene el mínimo desdoblamiento siendo muy difícil su determinación, debido entre otras cosas, al ancho de línea del espectro (≈ 12 gauss en las líneas menos anchas).

El espectro principal consiste en siete líneas hiperfinas, más o menos equidistantes, con razón de intensidades 1:2:3:4:3:2:1. Estas, son la evidencia de que un espín electrónico $1/2$ interactúa con dos núcleos equivalentes cada uno de espín $3/2$. Este espectro, cuyo desdoblamiento es de 547.29 (2) gauss, en la dirección [110], (donde el dígito entre paréntesis corresponde a la incertidumbre en la última cifra significativa) es debido al complejo molecular $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$. En la misma lamina se puede observar el espectro análogo producido por el complejo $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$, el cual tiene un desdoblamiento de 465.37(2) gauss, en la misma dirección cristalográfica.

Es importante en este punto recordar que la relación entre los momentos magnéticos entre especies isotópicas es una constante. La razón entre los momentos magnéticos del ^{35}Cl y el ^{37}Cl es

$$\frac{\gamma_{37}}{\gamma_{35}} = 0.83$$

se ha observado que el acoplamiento hiperfino es proporcional a la γ nuclear y por lo tanto la razón entre constantes hiperfinas es igual a la misma constante, esto es

$$\frac{A_{35}}{A_{37}} = \frac{\gamma_{37}}{\gamma_{35}} = 0.83$$

En nuestro caso la constante hiperfina del $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$ es $A_{35} = 91.21$ gauss y para el $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ es $A_{37} = 77.56$ gauss, luego

$$\frac{A_{37}}{A_{35}} = 0.82$$

esto es, los máximos desdoblamientos de los espectros de los dos complejos moleculares están en la misma proporción. Por lo tanto hemos identificado los espectros del $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$ y del $^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$.

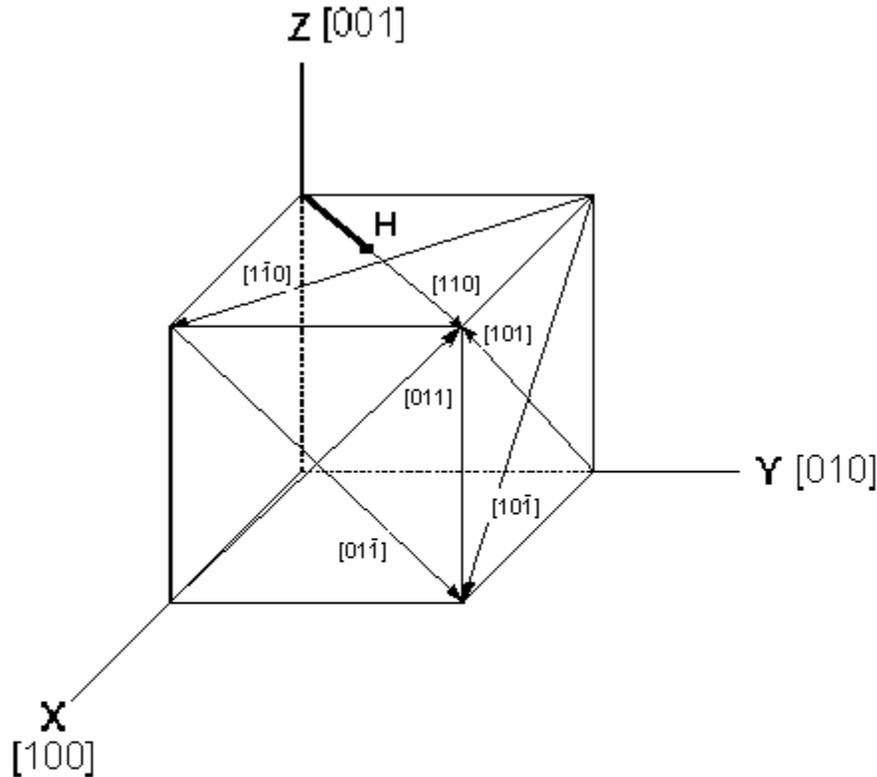


Fig. (12). Diferentes orientaciones de las direcciones $\langle 110 \rangle$ en una red cúbica.

La tercera contribución al espectro de la molécula diatómica, espectro (1), es debido al complejo $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$. Esta molécula está formada por iones cloro no equivalentes, por lo tanto, el hueco de espín efectivo $\frac{1}{2}$ interactúa con dos núcleos de espín nuclear $\frac{3}{2}$ cada uno, pero de diferente momento magnético. Para cada núcleo la multiplicidad de espín será de $2(\frac{3}{2}) + 1 = 4$ y como son dos núcleos serían 8 líneas. Pero existe igual cantidad de moléculas $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ como de moléculas $^{37}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$, por lo tanto hay 16 líneas de estos complejos en el espectro, todas de la misma intensidad.

También, en el espectro (1) se tiene la superposición de los espectros formados por las moléculas-ion de los tres complejos moleculares que se encuentran formando un ángulo de 60° con la dirección $[110]$, este espectro se encuentra entre las flechas en el espectro (1).

El espectro (2) es el espectro de RPE del centro V_k en la dirección $[100]$. Aquí se pueden observar: un sitio de abundancia 4 debido a los sitios que forman un ángulo de 45° con el campo magnético H y otro producido por los sitios perpendiculares al campo, de abundancia 2. Como puede observarse, el sitio de 90° está superpuesto con el espectro de 45° haciendo difícil su cuantificación. También se tiene el espectro del Gd^{3+} , que en esta dirección tiene su máximo desdoblamiento, como ya lo habíamos comentado.

Cuando el campo magnético \mathbf{H} es paralelo a la dirección [111] del cristal se obtiene el espectro (3). Este está formado por la contribución de tres sitios que forman un ángulo de $35^{\circ}44'$ con respecto a \mathbf{H} y otro, también de abundancia tres, a 90° .

En este punto debemos hacer notar que durante el proceso de dirigir el campo magnético de la dirección [110] a la dirección [100] una componente del sitio perpendicular al campo magnético \mathbf{H} , (sitio de 90°), siempre ha permanecido perpendicular a él, espectro (1), y además no muestra una movilidad dentro de los espectros. También se observa que este sitio se ve reforzado por las otras contribuciones al sitio conforme se alcanzan las otras direcciones principales del cristal, espectros (2) y (3), entonces, es sobre este sitio donde se debe de medir el factor espectroscópico g_{\perp} .

Los datos experimentales han sido graficados y se pueden observar en la gráfica (2), estos se comparan con la variación angular teórica del centro V_k obtenida por computadora. Se puede observar que los datos experimentales y los puntos calculados están en una muy buena concordancia y siguen el mismo patrón general. La máxima desviación estándar es de $\sigma = 6.47$ gauss.

Este error experimental se debe principalmente al ancho de línea observado en los espectros. Las líneas tienen un ancho, mínimo, de aproximadamente 12 gauss y es causado principalmente por la superposición de los seis espectros del centro de color generados por los sitios, de éste, en las diferentes direcciones $\langle 110 \rangle$ del cristal, lo cual hace que algunas líneas se sumen y otras se cancelen dificultando la identificación y seguimiento de cada uno de estos espectros. Como se puede ver este error es mayor que el error adjudicable a los instrumentos de medición y es imputable únicamente al experimentador. En la gráfica (1) no se incluyen las barras de error por ser demasiado pequeñas para la magnitud de campos magnéticos a los cuales se trabaja.

DISCUSIÓN

En el presente trabajo se ha realizado un estudio minucioso de la variación angular en el plano (110) del centro V_k en la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Sobre el mismo sistema Th. Pawlik y J. M. Spaeth, [27], hicieron un estudio por técnicas de RPE y ENDOR (Doble Resonancia Núcleo Electrónica). Aunque el título del trabajo nos hace pensar que este será un análisis exhaustivo por RPE del sistema, pronto nos damos cuenta que el interés de los autores se concentra en la identificación de un centro Y^{2+} , generado durante el proceso de irradiación con rayos X a temperatura de 20K, dejando de lado algunos puntos que vamos a remarcar.

Como se ha explicado anteriormente, no existen en la actualidad más reportes en la literatura científica que versen sobre el estudio de los centros de color en las elpasolitas. Probablemente esta deficiencia fue determinante para que Spaeth comparase sus resultados con los reportados por Känzig [17] para el NaCl, aduciendo que la distancia interiónica de la primera esfera de coordinación, formada por iones cloro en disposición octahedral, son muy similares en ambas redes cristalinas.

Desafortunadamente, el reporte de J. M. Spaeth, presenta varias deficiencias, a saber:

1.- Sabiendo que la dirección de máxima cuantización para el centro generado se encuentra a lo largo de la dirección cristalográfica [110], su reporte solo muestra un espectro de RPE alineado en la dirección [100], que representa a un extremal relativo.

2.- La resolución de dicho espectro es deficiente, puesto que las líneas de alto y bajo campo no están bien definidas. Quizá, esta falta de definición en el espectro sea debida a una insuficiente saturación en el proceso de irradiación, dado que 24 minutos de irradiación con rayos X que utilizó Spaeth no se comparan con las 20 horas de irradiación gamma de alta energía que nosotros utilizamos.

3.- Spaeth [27], compara sus resultados experimentales con los obtenidos por Känzig [17], sin embargo, al realizar la transformación de las unidades utilizadas nos damos cuenta que las magnitudes de las mediciones no concuerdan. Spaeth utilizó (MHz) y tanto Känzig como D. Schoemaker [28] y nosotros utilizamos unidades Gauss. Sin embargo, el estudio del centro V_k en halogenuros alcalinos, realizado por D. Schoemaker [28], 18 años después de Känzig, reproduce correctamente los resultados obtenidos por Känzig lo que nos da certeza en el proceso interpretativo empleado por nosotros.

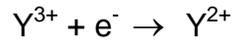
Creemos que el punto más álgido de la discusión de resultados sea el valor obtenido para el factor g_{\perp} . J. M. Spaeth da un valor de $g_{\perp} = 2.036(1)$ mientras que nosotros lo hemos situado en $g_{\perp} = 2.023(1)$. La diferencia estriba en que, probablemente, Spaeth confundió la g del sitio perpendicular con la g del sitio de 45° , que es uno de los dos sitios presentes en la dirección [100].

Como ya se dijo el sitio perpendicular no tiene variación angular. Esto puede observarse en los diferentes espectros (1,2,3), este sitio se ve reforzado en intensidad cuando se alcanzan las otras direcciones principales del cristal, espectros (2 y 3), esto es, la intensidad del sitio varía a lo largo de las diferentes direcciones cristalográficas porque algunas de las direcciones $\langle 110 \rangle$ del cristal formarán un ángulo de 90° conforme se lleva a cabo la variación angular y la abundancia del sitio perpendicular pasará de uno a tres. Por otro lado, nosotros también hemos medido la g del sitio de 45° y el valor que hemos encontrado es $g_{45^{\circ}} = 2.037(1)$.

Los valores obtenidos para las componentes paralela (g_{\parallel}) y perpendicular (g_{\perp}) del tensor espectroscópico g son compatibles con el carácter axil del centro V_k . Pero, la comparación de estos valores con los del centro V_k en NaCl marca evidencia de la sustancial diferencia entre los halogenuros alcalinos y las elpasolitas. Esta diferencia se hace patente al considerar la segunda esfera de coordinación. En el Cs_2NaYCl_6 la segunda esfera está formada por ocho iones Cs en coordinación cúbica, que representan una barrera de potencial positiva y por lo tanto su influencia debe de ser decisiva en las diferencias de los valores aquí reportados para los tensores espectroscópicos. La interpretación teórica queda como problema abierto para futuras investigaciones.

Debemos hacer notar que el valor de A_{\perp} calculado por teoría de perturbaciones a segundo grado nos da un valor de 8.0 gauss y el valor encontrado experimentalmente, en este trabajo, es de 8.38 gauss lo cual está en buena concordancia y difiere del valor para este parámetro reportado por Spaeth, de 4.29 gauss.

Por ultimo haremos la siguiente observación: consideramos lógica la existencia del centro Y^{2+} observado por Spaeth. Durante la irradiación se lleva a cabo la siguiente reacción



donde el electrón es el resultado de la colisión entre un fotón y la nube electrónica del cloro. Como el potencial de ionización para obtener Y^{3+} a partir de un átomo de itrio es de 60.597 eV, [29], esto nos indica que en el Cs_2NaYCl_6 el Y^{3+} es un pozo de potencial de 60.597 eV y para cualquier electrón que se encuentre libre dentro del cristal resulta ser un lugar muy atractivo para ligarse, formando los iones Y^{2+} . Por lo tanto, se puede concluir que, entre otros posibles mecanismos, la elpasolita contiene su propia trampa de electrones en la figura del ion trivalente de tierra rara.

CONCLUSIONES

Nuestro trabajo proporciona nuevas mediciones de los parámetros del Hamiltoniano de espín del centro de color V_k en la elpasolita de Cs_2NaYCl_6 . Estos resultados no están en concordancia con los reportados en la literatura científica existente sobre este centro en el compuesto estudiado, probablemente debido a una mala identificación de los espectros involucrados en las diferentes direcciones cristalográficas.

Aunque en general, el centro V_k se ha modelado como un agujero auto-atrapado en los niveles electrónicos de una molécula-ión halógeno X^{2-} , también estimamos que es importante estudiar la influencia del entorno cristalino alrededor de este tipo de centros de color y que no deben de ser tratados como entes independientes, con lo que decimos que el problema esta abierto para futuras investigaciones que tomen en cuenta este hecho.

El desarrollo del portamuestras, descrito dentro del texto, nos abre una gama amplia de posibilidades para el estudio de daños producidos en materiales irradiados con fuentes muy energéticas a bajas temperaturas por medio de RPE, ya que, podrán ser manipuladas sin riesgo de perder información de los centros, creados por la radiación a baja temperatura, por calentamiento de la muestra.

REFERENCIAS

- [1] Jorge Rickards Cambell
La Física de las Radiaciones
UNAM, 2001.
- [2] James E. Turner
Atoms, Radiation and Radiation Protection
John Wiley & Sons, INC.
2nd edition, 1995.
- [3] Robert M. Eisberg
Fundamentos de Física Moderna
Ed. Limusa, 1974.
- [4] John Gittus
Irradiation Effects in Crystalline Solids
Applied Science Publishers LTD, 1978.
- [5] B. D. Dunlap and G. K. Shenoy, Phys. Rev. **12** (1975) 2716.
- [6] Gregory S. Rohrer
Structure and Bonding in Crystalline Materials
Cambridge University Press, 2001.
- [7] H. Bill, G. Magne, H. U. Güdel and K. Neuenschwander
Chem. Phys. Letters 104 (1984) 258.
- [8] F. S. Galasso
Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds
Sol. State Physics, vol 5, 1969.
- [9] M. A. Mondragón, R. J. Gleason, E. Muñoz P. J. L. Boldú
Journal of Chemical Physics **89** (1988) 7178.
- [10] R. W. Schwartz and P. N. Schatz, Phys. Rev. B, **8** (1973) 3229.
- [11] B. C. Tofiel and H. P. Weber Phys. Rev. B **10** (1974) 4560.
- [12] Frederick Seitz Rev. of Mod. Phys. **18** (1946) 384.
- [13] G. D. Watkins Phys. Rev. **113** (1959) 79.
- [14] W. C. Holton and H. Blum, Phys. Rev. **125** (1962) 89.
- [15] Brian Henderson, Radiation Effects, **64** (1982) 35.

- [16] Jordan J. Markham
Solid State Physics, vol. 8.
Academic Press, 1966.
- [17] Theodore G. Castner and Werner Känzig,
J. Phys. Chem. Solids **3** (1957) 178.
- [18] International Council of Scientific Unions. (UNESCO)
Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules
J. Chem. Phys. **23** (1955) 1997.
- [19] Gerhard Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. I
Ed. D. Van Nostrand, 2nd Edition 1950.
- [20] R. K. Watts
Point Defects in Crystals
John Wiley & sons, 1972.
- [21] E. Sonder, W. A. Sibley
"Point Defects in Ionic Solids"
vol. **1**, p 201,
(J. H. Crawford, L. M. Slifkin, Eds.) Plenum Press. (1972).
- [22] A. Abragam and B. Bleaney
Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions
Clarendon Press – Oxford, 1970.
- [23] John E. Wertz & James R. Bolton
Electron Spin Resonance
McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry, 1972.
- [24] R. A. Frosch and H. M. Foley, Phys. Rev. **88** (1952) 1337.
- [25] L. R. Morss, M. Siegal, L. Stenger, and N. Edelstein
Inorganic Chemistry, **9** (1970) 1771.
- [26] Daniel E. Cox and Francis K. Fong;
Journal of Crystal Growth **20** (1973) 233.
- [27] Th. Pawlik and J. M. Spaeth
J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 8737.
- [28] Dirk Schoemaker, Phys. Rev. B, **7** (1973) 786.
- [29] CRC, Handbook of Chemistry and Physics
76th edition 1995-1996.