



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**PROPIEDADES ÓPTICAS DE CRECIMIENTOS
CRISTALINOS OBTENIDOS A PARTIR DE
FUNDENTES MIXTOS DE HALOGENUROS
ALCALINOS.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO**

P R E S E N T A:

MIGUEL ÁNGEL CAMPOS GONZÁLEZ



DIRECTOR DE TESIS:

DR. ADOLFO ERNESTO CORDERO BORBOA

Ciudad Universitaria, CD. MX.2016.



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.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	5
I. EL ESTADO CRISTALINO.....	7
I.1. Red cristalina ideal.....	7
I.1.1. Introducción.....	7
I.1.2. Módulo mínimo material.....	8
I.1.3. Red puntual.....	10
I.1.4. Celda unidad.....	10
I.1.5. Sistemas cristalinos.....	12
I.1.6. Redes de Bravais.....	12
I.1.7. Planos de red y familias de planos de red.....	14
I.1.8. Índices de familias de planos racionales.....	14
I.1.9. Distancias interplanares.....	15
I.2. Red cristalina real.....	16
I.2.1. Introducción.....	16
I.2.2. Defectos puntuales.....	17
<i>Las vacancias</i>	17
<i>Los intersticiales</i>	19
<i>Los sustitucionales</i>	20
<i>Pares de Frenkel</i>	21
I.2.3. Defectos lineales.....	21
<i>Dislocación de borde</i>	21
<i>Dislocación helicoidal</i>	23
I.2.4. Defectos de área.....	23
<i>Las sub-fronteras de grano</i>	23

I.2.5. Defectos de volumen.....	24
<i>Precipitados secundarios.</i>	24
II. LOS CRISTALES DE HALOGENUROS ALCALINOS.....	26
II.1. El enlace iónico.....	26
II.2. Datos sobre sus propiedades estructurales.....	28
II.3. Soluciones sólidas binarias de halogenuros alcalinos.....	29
III. LOS RAYOS X.....	32
III.1. Naturaleza de los rayos X.....	32
III.2. Producción de rayos X.....	33
III.3 El espectro continuo.....	35
III.4. El espectro característico o discreto.....	38
IV. GEOMETRÍA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR UN CRISTAL.....	42
IV.1. Introducción.....	42
IV.2. El principio de Huygens-Fresnel aplicado a la difracción.....	42
IV.3. Ley de Bragg.....	46
V. EL MÉTODO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR POLVOS.....	48
V.1. El método de polvos.....	48
V.2. Principio general del método de polvos.....	48
V.3. Geometría de difracción.....	49
V.3.1. Arreglo general.....	49
V.3.2. Geometría Bragg-Brentano.....	50
V.3.3. Óptica de los rayos X.....	51
V.4. El Centellador.....	52
V.5. El Tubo Fotomultiplicador.....	54

VI. LOS MÉTODOS DE ESPECTROMETRÍA ÓPTICA DE ABSORCIÓN Y FLUORESCENCIA.	55
VI.1. El método de absorción óptica.....	55
VI.2. Espectrofotómetro de absorción.	59
VI.3. El método de emisión óptica.	62
VI.4. Espectrofotómetro de emisión.	63
VI.4.a. Módulo de la lámpara.	65
VI.4.b. Monocromador de excitación.	65
VI.4.c. Rama y detector de referencia.	66
VI.4.d. Compartimiento de la muestra.....	67
VI.4.e. Monocromador de emisión.	68
VI.4.f. Detector de emisión.	68
VII. EL ION Eu^{2+} COMO IMPUREZA SUSTITUCIONAL EN KBr Y RbBr.	69
VII.1. Introducción.	69
VII.2. Espectros ópticos de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} en KBr y RbBr bajo tratamientos térmicos de templado y añejamiento.	70
VII.3. Origen electrónico de las bandas de absorción y emisión del ion Eu^{2+} en monocristales de KBr y RbBr.	74
VII.4. Estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} en KBr y en RbBr.....	75
VIII. EL EXPERIMENTO.....	77
VIII.1. Resumen.....	77
VIII.2. Objetivo.....	78
VIII.3. Introducción al experimento.	78
VIII.4. Detalles experimentales.	84
VIII.4.1. Crecimiento cristalino.....	84

VIII.4.2. Preparación de muestras cristalinas	85
a) Muestras con forma de placa.....	85
b) Muestras en polvo	85
VIII.4.3. Tratamientos térmicos de calentamiento y templado.....	86
VIII.4.4. Tratamiento térmico de envejecimiento.....	87
VIII.4.5. Difractometría de rayos X.....	87
VIII.4.6. Espectrofotometría de Absorción.	90
VIII.4.7. Espectrofotometría de fluorescencia.....	91
VIII.5. Resultados y discusión.	95
VIII.5.1. Resultados estructurales.....	95
VIII.5.2. Determinación de la composición molar de la solución sólida $K_x Rb_{(1-x)}$: Eu ²⁺ (0.1%).....	100
VIII. 5.3. Resultados ópticos.	101
VIII.6. Conclusiones.....	110
BIBLIOGRAFÍA	112
REFERENCIAS.....	112

INTRODUCCIÓN.

El objetivo del experimento realizado en esta tesis consiste en conocer las propiedades ópticas de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} , una vez incorporado como impureza sustitucional, en muestras recién templadas de un crecimiento cristalino obtenido a partir de un fundente de las sales KBr , RbBr y EuCl_2 en proporciones de 49.95%, 49.95% y 0.1%, respectivamente; y, también, conocer cómo cambian estas propiedades cuando el ion Eu^{2+} adquiere diferentes estados de agregación y precipitación dentro de la matriz cristalina cuando el cristal se temple de 773 K a temperatura ambiente y, después, se añeja a 473 K por diferentes periodos temporales.

Esta tesis está dividida en ocho capítulos. El primer capítulo abarca nociones de cristalografía elemental, exponiéndose los conceptos más importantes para el estudio de redes cristalinas ideales y reales. Entre los primeros se tratan los conceptos de módulo mínimo material, red puntual, celda unidad, sistemas cristalinos, redes de Bravais, planos de red, familias de planos de red, índices de familias de planos racionales y distancias interplanares. Entre los segundos, se explican los correspondientes a defectos puntuales, defectos de área y defectos de volumen. En el capítulo siguiente, se describe brevemente cómo se constituye una molécula de un halogenuro alcalino; además del concepto de enlace iónico también se dan algunos datos de las propiedades estructurales de los halogenuros alcalinos así como un resumen del conocimiento que se tiene de las soluciones sólidas binarias estudiadas hasta antes de los trabajos aquí expuestos. En el tercer capítulo, se menciona la naturaleza y la producción de los rayos X, además de las características de los espectros continuo y discreto. En el cuarto capítulo, se aplica el principio de Huygens-Fresnel al estudio de la difracción de rayos X por cristales y se deduce la Ley de Bragg. A continuación, en el capítulo quinto, se describe el método difractométrico de difracción de rayos X por cristales pulverizados así como la geometría del difractómetro de polvos que se usó para realizar este trabajo y, en particular, se pone énfasis en el funcionamiento de su detector. En el sexto capítulo, se exponen los métodos usados de absorción y fluorescencia óptica y, también, se describen técnicamente los espectrofotómetros correspondientes; detallando algunas de sus partes como los monocromadores y los detectores. En el capítulo séptimo, se muestran los espectros ópticos, ya conocidos, de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} en cristales de KBr y RbBr que han sido sometidos a tratamientos de templado y

añejamiento térmicos; además, se menciona el origen electrónico de las bandas de absorción y emisión del Eu^{2+} en dichos cristales y se resumen los estados de agregación y precipitación de este ion. En el último capítulo, se reporta, en el formato típico de un artículo de investigación científica, el desarrollo y los resultados del experimento cuyos objetivos se mencionaron al inicio de esta introducción.

I. EL ESTADO CRISTALINO.

I.1. Red cristalina ideal.

I.1.1. Introducción.

Es sabido que la naturaleza está constituida por materia en estados diversos; en particular, la materia condensada formada por átomos puede presentarse en estados cristalino o amorfo (sin forma).

La materia es amorfa cuando sus átomos o moléculas no guardan un orden traslacional que se preserva hasta ciertas distancias de recorrido dentro de la materia. Y al no guardar este orden en la estructura, la distancia entre átomos o moléculas en un amorfo, así como también su orientación, es variable conforme se recorre el interior de la materia. Para aclarar mejor lo anterior, abordaremos en la presente sección el concepto de red cristalina ideal, módulo mínimo material, red puntual, planos de red, índices de familias de planos racionales y distancias interplanares, entre otros.

Es común que los científicos, y técnicos al estudiar la naturaleza, se auxilien con modelos. Estos modelos se asemejan a la naturaleza, digo se asemejan porque de eso se trata, es decir, lo que se requiere de un modelo ideal es que nos simplifique el problema real, y esto se logra quitando características, que en la realidad tiene nuestro espécimen de investigación. El estudio de los cristales no es la excepción, es por eso que veremos a continuación algunas características de un modelo llamado “red cristalina ideal” o “cristal ideal”, el cual se emplea para estudiar la “red cristalina real”, también llamada “cristal real” o simplemente “cristal”.

Un cristal periódico ideal puede ser definido como *un sólido compuesto de iones, átomos o moléculas, dispuestos en un patrón infinito traslacional periódico en tres dimensiones*. La red cristalina ideal al igual que la red cristalina real está compuesta de materia, pero la primera se dice que es “ideal” o “perfecta” porque cumple de manera ideal con la definición (es decir, se apega totalmente a ella), mientras que la segunda no cumple enteramente con la definición. De hecho, un cristal real puede alejarse severamente de tal definición, como se verá en la sección titulada Red Cristalina Real de este trabajo. Como un ejemplo, en la figura. I.1 se muestra un esquema de los iones que componen a una pequeñísima porción de cristal ideal de cloruro de sodio (este compuesto químico también

es llamado “halita” o “sal común”), en el que los iones de cloro y sodio están representados por bolitas grises y negras, respectivamente. En esta figura se puede ver que los iones de cloro están colocados en las esquinas y los centros de las caras de un cubo, mientras que los de sodio se encuentran en los centros de las aristas y el centro del cubo. También se hubiera podido dibujar un esquema análogo al de la figura. I.1, pero en el que los iones de sodio y cloro se intercambien posicionalmente en relación al cubo. Con este arreglo cúbico se ejemplifica el orden de los iones en la sal común. El esquema de la figura. I.1 también sirve para ejemplificar que este orden da lugar a un patrón infinito traslacional periódico en tres dimensiones si imaginamos que en vez de representarse una pequeñísima porción de un grano de sal se hubiera representado todo un grano de sal, ya que, como se verá en la subsección titulada Módulo Mínimo Material de este trabajo, un grano de sal está formado por muchísimas porciones como la representada en la figura I.1.

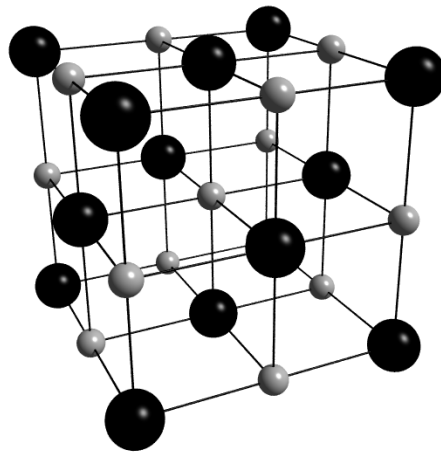


Figura I.1. *Esquema de una porción de la red cristalina ideal del cloruro de sodio. Los iones de sodio en color gris y los iones de cloro en color negro.*

I.1.2. Módulo mínimo material.

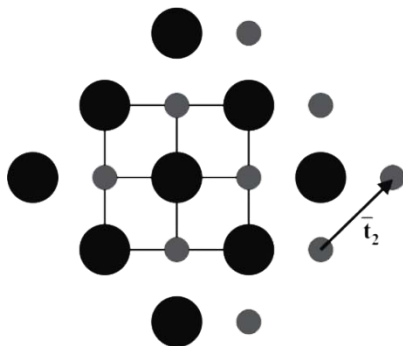
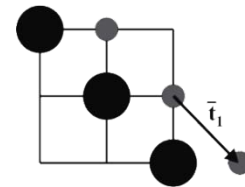
Se le da el nombre de “módulo mínimo material” de un cristal a la porción más pequeña de materia de la que se compone el cristal, tal que por medio de la repetición, traslacional periódica infinita en tres direcciones independientes del espacio, sea posible obtener la totalidad del cristal. En el caso de un cristal de halita, el módulo mínimo material está integrado por una pareja de iones, uno de cloro y otro de sodio (ver figura I.2a). Si tomamos esta pareja y la repetimos de manera sucesiva un número infinito de veces según el vector \mathbf{t}_1 (indicado en la figura I.2b), obtenemos una hilera de parejas de iones de

longitud infinita (un segmento de esta hilera se muestra en la figura I.2b). Ahora, repitiendo la hilera obtenida un número infinito de veces según el vector \vec{t}_2 (indicado en la figura I.2c), se formará un plano de extensión infinita de parejas de iones (un segmento de este plano puede verse en la figura I.2c). Luego, si este plano lo repetimos de manera sucesiva un número infinito de veces según el vector \vec{t}_3 (ilustrado en la figura I.2d), obtendremos un cuerpo de tamaño infinito de parejas de iones (una porción de este cuerpo se dibuja en la figura I.2d). Este cuerpo de parejas de iones es el cristal de halita.

a) *Módulo mínimo material formado por un ión de cloro y un ión de sodio, respectivamente.*



b) *Segmento de hilera de parejas iones, formado por la repetición del módulo mínimo material en dirección del vector \vec{t}_1 .*



c) *Segmento de un plano de extensión infinita. Obtenido por la repetición de un número infinito de veces, de la hilera parejas de iones según el vector \vec{t}_2 .*

d) *Porción de un cuerpo de tamaño infinito, formado por parejas de iones. Generado por la repetición de un número infinito de veces el segmento de plano, en dirección del vector \vec{t}_3 .*

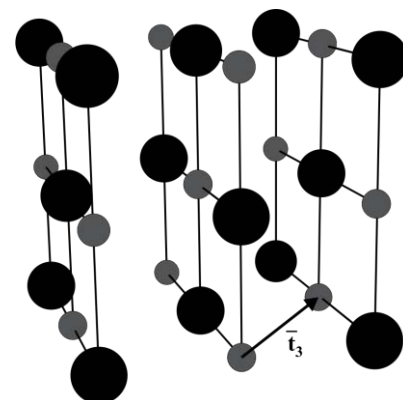


Figura I.2. *Módulo Mínimo Material.*

I.1.3. Red puntual.

A partir del módulo mínimo material, se crea la red puntual. Esto se hace, primero, asignando un punto geométrico, llamado “punto de la red puntual” o, simplemente, “punto de red”, al módulo mínimo material. Y lo mismo se hace en todos los módulos mínimos materiales con la condición de que la regla de correspondencia sea la misma. Y al conjunto de estos puntos se le llama la “red puntual”. En el ejemplo mostrado en la figura I.1, se ha seleccionado como punto de red correspondiente al módulo mínimo material un punto que ocupa el centro, en el ion de cloro. Si sustituyésemos los puntos correspondientes a todos los módulos mínimos materiales mostrados en la figura I.1 entonces obtendríamos la red puntual correspondiente, la cual se vería así:

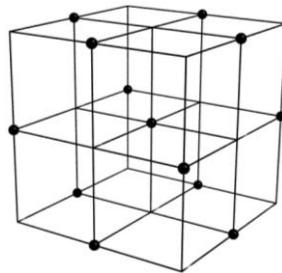


Figura I.3. Red Puntual.

I.1.4. Celda unidad.

Una “celda unidad” en una red puntual es un paralelepípedo generado por tres vectores, llamados “vectores unidad” \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 y \mathbf{c}_0 , los cuales deben de elegirse de manera que cumplan con las siguientes condiciones: la primera, que su origen este en un punto de red común; la segunda, que los vectores vayan del origen a otro punto de red, sin que haya un punto de red intermedio; y, la tercera, que formen un marco vectorial derecho algebraicamente. Los vectores unidad pueden ser determinados por medio de seis cantidades denominadas “parámetros de red”, y que son las magnitudes, a_0 , b_0 y c_0 , de los tres vectores, y los ángulos α , β y γ que forman entre sí \mathbf{b}_0 y \mathbf{c}_0 , \mathbf{c}_0 y \mathbf{a}_0 , y \mathbf{a}_0 y \mathbf{b}_0 , respectivamente. Estos tres vectores forman una base vectorial del espacio tridimensional, de tal manera que las coordenadas de cada uno de los puntos de la red puntual en tal base pueden ser generadas como combinaciones lineales de estos tres vectores unidad. En la figura siguiente, se muestra, como ejemplo, una cierta red puntual bidimensional en la cual

se han dibujado tres diferentes bases vectoriales, formadas en todos los casos por vectores unidad \mathbf{a}_0 y \mathbf{b}_0 , y sus correspondientes celdas unidad (A, B y C, en la figura I.4), y un punto de red P(x, y). Las coordenadas de este punto pueden ser obtenidas con las siguientes combinaciones lineales de los vectores base:

para la base A:
$$\begin{aligned} x &= 1\mathbf{a}_0 + 0\mathbf{b}_0 \\ y &= 0\mathbf{a}_0 - 3\mathbf{b}_0 \end{aligned} \quad \text{I. 1}$$

para la base B:
$$\begin{aligned} x &= -2\mathbf{a}_0 + 0\mathbf{b}_0 \\ y &= 0\mathbf{a}_0 - 1\mathbf{b}_0 \end{aligned} \quad \text{I. 2}$$

para la base C:
$$\begin{aligned} x &= -\frac{1}{2}\mathbf{a}_0 + 0\mathbf{b}_0 \\ y &= 0\mathbf{a}_0 - \frac{1}{2}\mathbf{b}_0 \end{aligned} \quad \text{I. 3}$$

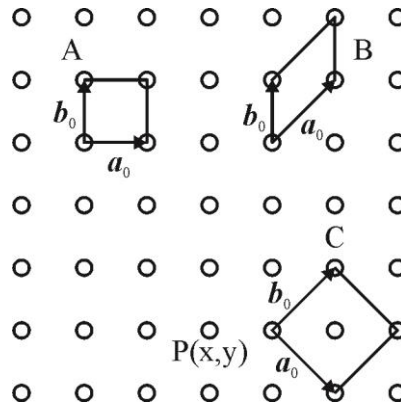


Figura I.4. Red Puntual.

En la figura anterior se encuentran tres celdas unidad A, B y C. Las celdas A y B tienen una área, menor que la celda C, a decir verdad, tienen la mitad de área que la celda C; realmente, estas áreas (la de las celdas A y B) son iguales entre sí e iguales a la mínima área con la que puede contar una celda unidad en la red puntual ejemplificada. Esto se puede hacer corresponder a que la celda C tiene en su interior un punto de red, mientras que las celdas A y B tienen puntos de red solamente en sus vértices. Cuando sucede esto último las celdas unidad se les llaman “celdas unidad primitivas”, y cuando no, se llaman “celdas unidad no primitivas”. Nótese que los coeficientes de las combinaciones lineales que expresan las coordenadas de un punto de la red tendrán coeficientes enteros solo si los vectores unidad escogidos como base vectorial generan una celda unidad primitiva (véanse las Ecs. I.1 a I.3 y figura I.4.)

I.1.5. Sistemas cristalinos.

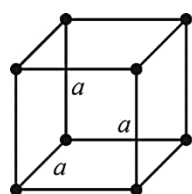
Para describir y clasificar una estructura cristalina, es necesario definir la forma de la celda unidad, relacionado con las posiciones de los átomos dentro de ella. Tomando en cuenta los parámetros de red, se especifican todas las formas posibles de celdas unidad, las que se conocen como los “sistemas cristalinos”. En la tabla I.1 se muestra las características de cada sistema.

Tabla I.1. *Sistemas cristalinos.*

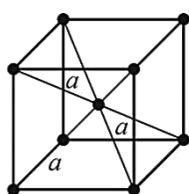
<i>Sistema</i>	<i>Relaciones entre los parámetros longitudinales de la red</i>	<i>Relaciones entre los parámetros angulares de la red</i>
<i>Cúbico</i>	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Tetragonal</i>	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Ortorrómico</i>	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Romboédrico</i>	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
<i>Hexagonal</i>	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
<i>Monoclínico</i>	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
<i>Triclínico</i>	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

I.1.6. Redes de Bravais.

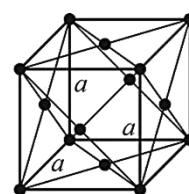
Las “Redes de Bravais” son las redes puntuales diferentes, en las que se pueden clasificar las redes puntuales de todos los cristales del Universo. El cristalógrafo francés August Bravais en 1948 [Bravais, 2005] demostró que solo existen 14 posibles redes y no más; es por esta razón que se usa el término “Redes de Bravais” para indicar las redes puntuales. Estas redes quedan definidas por las siguientes 14 celdas unidad diferentes que se presentan en la figura siguiente:



Cúbico Simple (P)



Cúbico Centrado en el Cuerpo (I)



Cúbico Centrado en las Caras (F)

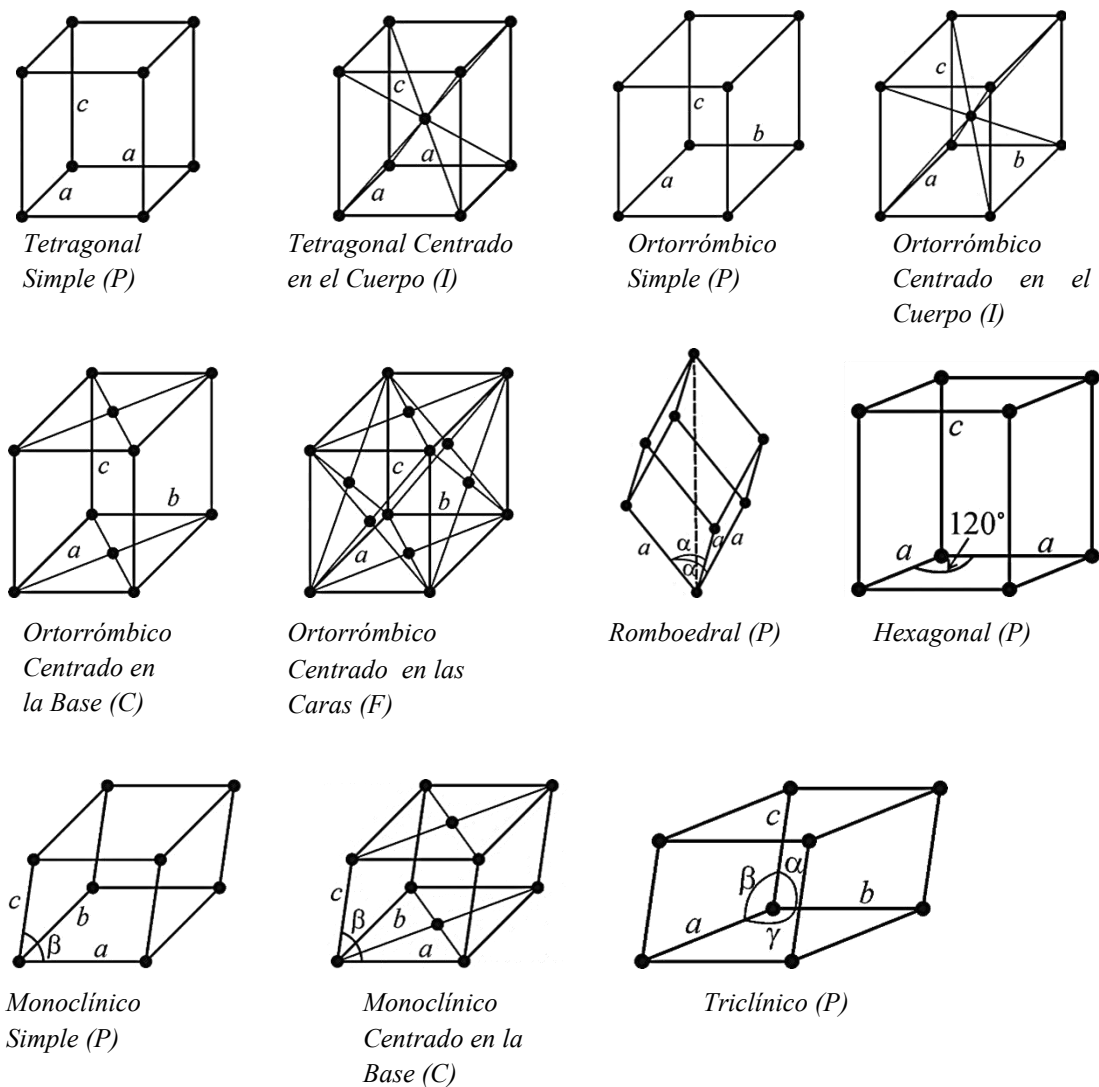


Figura I.6. Las 14 redes de Bravais (basada en [Cullity, 1978; pág. 36]).

Nótese que en la figura anterior, las redes de Bravais están marcadas con las letras *P* o *F* o *I* o *R* o *C*. Estas letras significan lo siguiente:

- P* Celda primitiva: en la que los puntos de red están sólo en los vértices del paralelepípedo.
- F* Celda centrada en las caras: tiene puntos de red en los vértices y en el centro de sus caras.
- I* Celda centrada en el cuerpo: además de tener puntos de red en los vértices, tiene un punto de red en el centro de la celda.
- R* Celda Romboedral: con puntos de red en los vértices y, además, dos

puntos de red repartidos en una de las diagonales de la celda.

- C Celda centrada en la base: tiene un punto de red en los centros de un par de caras opuestas, aparte de tener puntos de red en los vértices.

I.1.7. Planos de red y familias de planos de red.

La red puntual puede cortarse con cualquier plano geométrico. Cuando este plano contiene al menos tres puntos de la red no colineales entre sí se le llama “plano racional de red puntual”. Al conjunto de planos racionales que son paralelo entre sí se les llama “familia de planos racionales”.

I.1.8. Índices de familias de planos racionales.

Para denominar a una familia de planos se utilizan los “índices de familias de planos racionales”. El proceso de asignación de índices de familias de planos racionales es el siguiente:

- Se selecciona el plano más cercano al origen, pero sin pasar por él.
- Se toman los números fraccionarios de las intersecciones del plano con los ejes a_0 , b_0 y c_0 .
- Se toman los recíprocos de los números fraccionarios de las intersecciones. A estos números se les llama índices de familias de planos racionales, y se denotan por hkl .

En la asignación de índices de familias de planos racionales se toman las siguientes convenciones:

- Índices de Familias de planos racionales negativos se denotan con barra superior. Ejemplo: $h\bar{k}l$.
- El recíproco de ∞ es cero ($\frac{1}{\infty} = 0$).
- Un plano se denota por (hkl) , y una familia de planos (hkl) por $\{hkl\}$.

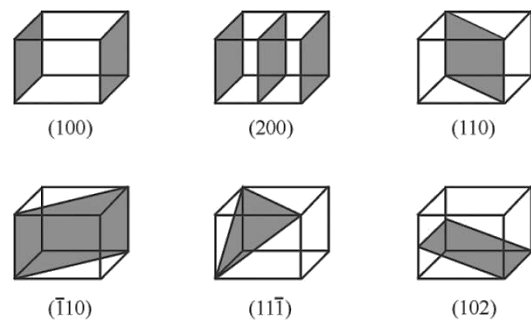


Figura I. 7. Ejemplos de índices de familias de planos racionales (basada en [Cullity, 1978; pág. 43]).

En el sistema hexagonal se utiliza un método ligeramente diferente para la indexación de planos. Como ya se ha comentado, la celda unidad de una red hexagonal está definida por dos vectores coplanares e iguales en magnitud, \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 , a 120° uno del otro, y un tercer vector \mathbf{c} en ángulo recto a los anteriores (figura I.8(a)). La diferencia en este nuevo método es la inserción de un tercer eje \mathbf{a}_3 en el plano basal del prisma hexagonal, el cual es equivalente bajo el eje rotacional de orden 6 a los ejes \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 . Así, los índices de un plano en el sistema hexagonal, llamados “índices de Miller-Bravais”, se refieren a cuatro ejes y se escriben $(hkil)$. El índice i es el recíproco de la intersección fraccional entre el plano de interés y el eje \mathbf{a}_3 . Ya que las intersecciones de un plano con los ejes \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 determinan su intersección con el eje \mathbf{a}_3 , entonces el valor de i depende de los valores de h y k , así: $h + k = -i$.

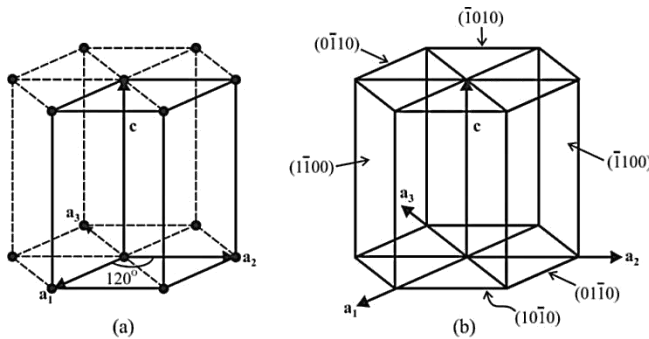


Figura I.8. (a) La celda unidad hexagonal (líneas continuas) y (b) índices Miller-Bravais de algunos planos (basada en [Cullity, 1978; pág. 44]).

Los índices de Miller-Bravais fueron ideados, para asignar índices similares a planos que son equivalentes por simetría. Por ejemplo, los planos laterales del prisma hexagonal en la figura I.8 (b) son equivalentes bajo el eje de simetría rotacional de orden 6, y sus símbolos completos de Miller-Bravais: $(1\bar{1}00)$, $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$, $(\bar{1}100)$, $(\bar{1}010)$ $(0\bar{1}10)$.

I.1.9. Distancias interplanares.

A la distancia entre dos planos adyacentes de una familia $\{hkl\}$ de planos racionales dada se le llama “distancia interplanar” y se le denota por d_{hkl} . Existe una relación muy importante entre la distancia interplanar, d_{hkl} , y los parámetros de red. Esta relación en general es muy complicada pero se simplifica para los sistemas de alta simetría. La distancia d_{hkl} , puede ser calculada por medio de una función que depende del tipo de sistema cristalino que forma la celda unidad de la red puntual. El caso más sencillo es aquel

en donde todos los vectores tienen la misma magnitud a_0 , y sus ángulos interaxiales son todos iguales a 90° ; éste es el sistema cúbico. En este caso se tiene que:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{I. 4}$$

En el caso en que d_{hkl} dependa de cada una de las magnitudes de los ejes cristalográficos, existen dos o hasta tres distintos parámetros de red, a_0 , b_0 y c_0 , que definen la celda unidad del cristal. Las ecuaciones que determinan estas distancias son las siguientes, para cada uno de los sistemas cristalinos [Klug *et al.*, 1974; pág. 37]:

Tetragonal:
$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \right)^{-1/2}$$

exagonal:
$$d_{hkl} = \left(\frac{4}{3a_0^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c_0^2} \right)^{-1/2}$$

Romboedrico:
$$d_{hkl} = a_0 \left[\frac{\text{sen}^2 \alpha (h^2 + k^2 + l^2) + 2(hk + hl + kl)(\text{cos}^2 \alpha - \text{cos} \alpha)}{(1 + 2\text{cos}^3 \alpha - 3\text{cos}^2 \alpha)} \right]^{-1/2}$$

Ortorrómico:
$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \right)^{-1/2}$$

Monoclínico:
$$d_{hkl} = \left[\frac{(h^2/a_0^2) + (l^2/c_0^2) - (2hl/a_0c_0)\text{cos} \beta}{\text{sen}^2 \beta} + \frac{k^2}{b_0^2} \right]^{-1/2}$$

Triclínico:
$$d_{hkl} = \frac{\frac{h}{a_0} \begin{vmatrix} h/a_0 & \text{cos} \gamma & \text{cos} \beta \\ k/b_0 & 1 & \text{cos} \alpha \\ l/c_0 & \text{cos} \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b_0} \begin{vmatrix} 1 & h/a_0 & \text{cos} \beta \\ \text{cos} \gamma & k/b_0 & \text{cos} \alpha \\ \text{cos} \beta & l/c_0 & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c_0} \begin{vmatrix} 1 & \text{cos} \gamma & h/a_0 \\ \text{cos} \gamma & 1 & k/b_0 \\ \text{cos} \beta & \text{cos} \alpha & l/c_0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \text{cos} \gamma & \text{cos} \beta \\ \text{cos} \gamma & 1 & \text{cos} \alpha \\ \text{cos} \beta & \text{cos} \alpha & 1 \end{vmatrix}}$$

I.2. Red cristalina real.

I.2.1. Introducción.

Los cristales perfectos no existen realmente, sino que el cristal real contiene diferentes tipos de “defectos”. Consideraremos que el defecto es cualquier desarreglo en la estructura que habíamos considerado como ideal del cristal, es decir, una perturbación con respecto a un patrón infinito traslacional periódico en tres dimensiones, compuesto de iones, átomos o moléculas. Al escuchar la palabra defecto frecuentemente se entiende algo malo o como aquello que se debe enmendar, sin embargo empleada al cristal, se nos

presenta como un atributo, ya que en ocasiones el defecto no es una deficiencia, sino una virtud del cristal. En el cristal se encuentran tanto aquellos defectos que se han alojado en él por la fuerza, como los que adquiere durante su crecimiento, ya sea éste natural o artificial. La influencia de los defectos sobre determinadas propiedades físicas del cristal que los contiene puede ser considerable; unos ejemplos de estas propiedades son: la resistencia, conductividad eléctrica, color, flexibilidad, etc. De aquí la importancia de saber acerca de los defectos. En este capítulo se describen diferentes defectos: los puntuales, lineales, superficiales y de volumen.

I.2.2. Defectos puntuales.

Las vacancias.

Son las imperfecciones más comunes en los cristales y el defecto puntual más simple. La vacancia es el resultado de la ausencia de un átomo o un ion, en otras palabras, es un hueco en la red cristalina. Una vacancia puede producirse por perturbaciones locales durante la solidificación o bien por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado, los cuales son consecuencia de la movilidad de los átomos o iones en el cristal.

Las vacancias pueden trasladarse cambiando su posición con las posiciones de los átomos o iones vecinos. Este proceso es importante en el fenómeno de migración o difusión de los átomos o iones en estructuras cristalinas, sobre todo cuando este fenómeno es causado por la energía térmica de los átomos, como suele ser a altas temperaturas donde la movilidad de los átomos es mayor. La migración de los átomos o iones en un cristal también se ve influenciada por otros factores como lo suelen ser las impurezas en el cristal. En la figura I.9 se presenta un esquema de una red cristalina bidimensional donde los círculos continuos representan átomos o iones, y el círculo discontinuo representa a una vacancia. En el caso de un cristal iónico, en particular de un halogenuro alcalino, si la vacancia es de catión, es decir de un ion de carga positiva, la red cristalina la verá como teniendo una carga negativa, mientras que si es de anión, es decir de un ion de carga negativa, la red cristalina la verá como positiva. En la figura I.10 se muestra el esquema de un cristal de un halogenuro alcalino; mostrando una vacancia (A) de un ion positivo, y una vacancia (B) de un ion negativo, y el acoplamiento (C) de un par de vacancias de signos opuestos.

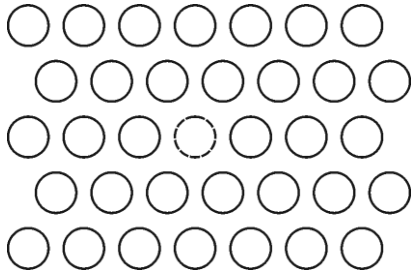
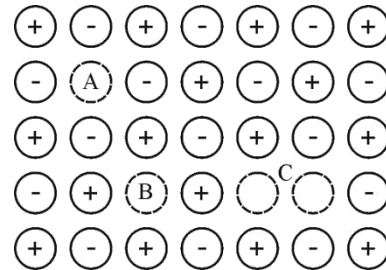


Figura I.9. Esquema de una red cristalina bidimensional en una estructura hexagonal compacta (HCP, por el inglés Hexagonal Close-Packed). Los círculos continuos representan átomos o iones, y el círculo discontinuo representa una vacancia.

Figura I.10. Esquema de un cristal de un halogenuro alcalino; se muestra una vacancia (A) de un ion positivo, y una vacancia (B) de un ion negativo, y el acoplamiento (C) de un par de vacancias de signos opuestos.



Cuando las vacancias en los cristales son producidas por un ion que fue desalojado de su posición en la red hacia la superficie del cristal, se conocen como “defecto Schottky”. En equilibrio térmico está siempre presente un cierto número de vacancias en la red cristalina, la causa es que la entropía aumenta por la existencia de desorden en la estructura. En los metales con una estructura de empaquetamiento compacto, la proporción de vacancias en la red a temperaturas por debajo del punto de fusión es del orden de 10^{-3} a 10^{-4} [Kittel, 1976; pág. 538]. Pero, en algunas aleaciones, en particular las de carburos de metales de transición, las cuales son de alta dureza, como el TiC, la proporción de vacancias de uno de los componentes, puede ser tan alta como del 50%.

La probabilidad (P) de tener vacancias en la red es igual a [Kittel, 1976; pág. 538]:

$$P = e^{-(E_V/k_B T)}$$

donde E_V es la energía requerida para producir una vacancia, es decir, la energía necesaria para sacar a un átomo desde dentro de la red del cristal a un lugar en su superficie; T es la temperatura del cristal en grados kelvin, y k_B es la constante de Boltzmann (1.381×10^{-23} J/K = 8.617343×10^{-5} eV/K [Fishbane *et al.*, 1994; pág. 520]). Si hay N átomos, el número n de vacancias, en el cristal en equilibrio, está dado por:

$$\frac{n}{N-n} = e^{-(E_V/k_B T)} \quad \text{si } n \ll N$$

entonces:
$$\frac{n}{N} \cong e^{-(E_V/k_B T)} \quad \text{I.5}$$

Como ejemplo, si $E_V \cong 1\text{eV}$ y $T \approx 1000\text{K}$, entonces, sustituyendo estos valores en la Ec. I.5 tenemos:

$$\frac{n}{N} \cong e^{-\left(\frac{1\text{eV}}{(8.61 \times 10^{-5} \text{eV/K})(1000\text{K})}\right)} \cong e^{-\left(\frac{1\text{eV}}{(0.0861\text{eV})}\right)} \cong e^{-(11.60)} \cong 9.12 \times 10^{-6} \cong 1 \times 10^{-5} = 10^{-5}$$

es decir, en tales condiciones, habrá aproximadamente una vacancia por cada cien mil átomos presentes. La concentración de vacancias en un cristal en equilibrio disminuye cuando la temperatura decrece. Si el cristal es expuesto a una temperatura elevada y luego enfriado rápidamente, congelando las vacancias en el cristal, la concentración real de vacancias será más alta que la concentración de vacancias calculada para el cristal en equilibrio en la baja temperatura. Comúnmente, en el cristal iónico se forman igualmente vacancias de catión y vacancias de anión. La formación de pares de vacancias, una de catión y una de anión, mantiene al cristal electrostáticamente neutro a una escala local. De un cálculo estadístico obtenemos [Kittel, 1976; pág. 539]:

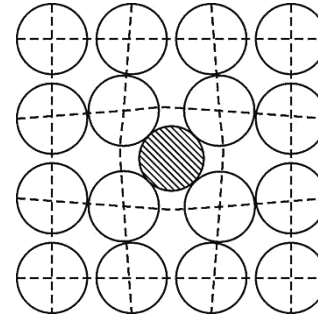
$$n \cong N e^{-(E_P/2k_B T)}$$

donde n es el número de pares de vacancias, una de anión y una de catión, y E_P es la energía de formación de uno de estos pares.

Los intersticiales.

Algunas veces, un átomo extra se inserta dentro de la estructura de la red cristalina en una posición que está entre sus átomos, formando un defecto llamado “intersticial”. Generalmente, este tipo de defecto introduce grandes distorsiones relativas en sus alrededores en la red cristalina. Esto es debido a que el átomo intersticial tiene un tamaño diferente al tamaño del sitio en el que se introduce en la red, o bien, a que el átomo intersticial interacciona químicamente con sus vecinos inmediatos. La distorsión disminuye con la distancia a través del cristal (figura I.11). La formación de este defecto no es muy probable en los materiales iónicos pero se encuentra frecuentemente en ciertas aleaciones metálicas como lo es el carburo de tungsteno y hierro [Wetgren, 1924].

Figura I.11. *Un átomo intersticial produce una gran distorsión a su alrededor en la red, pero tal distorsión disminuye con la distancia.*



Los sustitucionales.

En este defecto, un átomo de la estructura cristalina es sustituido por un átomo diferente (ver figura I.12). El átomo sustituyente puede ser mayor en su radio atómico que el átomo original y en ese caso hará que los átomos vecinos sufran una compresión, por otra parte este átomo puede ser más pequeño y entonces los átomos a su alrededor estarán a tensión. Este defecto puede presentarse como una impureza o como una adición deliberada en una aleación.

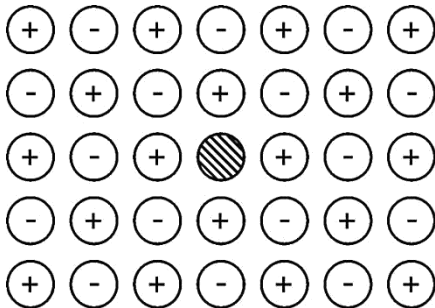
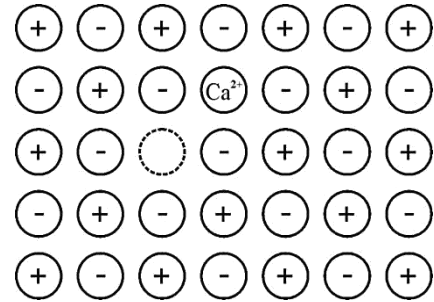


Figura I.12. *Se puede observar que la red cristalina está compuesta por átomos de dos clases de iones (positivos, y negativos), y en ella hay un átomo ajeno a esta red (círculo rayado), este átomo está sustituyendo a un ion negativo de la red cristalina.*

Normalmente en los halogenuros alcalinos además de tener vacancias, también contienen algunos elementos divalentes. Por ejemplo, si se crece un cristal de KCl con cantidades controladas de CaCl_2 o EuCl_2 (está última sal es la que en particular estudiamos en el presente trabajo) se observa que la densidad del cristal varía como si una vacancia de K^+ se formara por cada ion Ca^{2+} en el cristal. El ion Ca^{2+} entra en la red en forma sustitucional en lugares del ion K^+ , y los dos iones Cl^- entran en dos sitios de los iones Cl^- de la red de KCl (figura I.13). Para que el cristal sea eléctricamente neutro, se crea una vacancia catiónica en el cristal en los alrededores del sitio donde se colocó el ion Ca^{2+} . Esto explica la densidad observada. Si estas vacancias no se produjeran se observaría un aumento en la densidad del cristal al aumentar la cantidad de iones Ca^{2+} en el cristal, ya que el ion Ca^{2+} es más pesado y pequeño que el ion de K^+ .

Figura I.13. Para mantener la neutralidad eléctrica en la red, se crea una vacante de un ion positivo por cada catión Ca^{2+} .



Pares de Frenkel.

Un “par de Frenkel” es otro de los defectos puntuales, ya que en él se combinan una vacancia y un intersticial. Se ocasiona cuando un ion deja su lugar dentro de la red cristalina, originando una vacancia (A en figura I.14), posteriormente este átomo se aloja como un intersticial en la red cristalina, dando lugar así al par de Frenkel (el cual consiste de la vacancia y su intersticial correspondiente), como se muestra en la figura I.14.

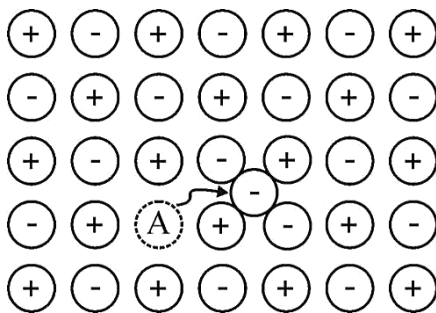


Figura I.14. Un ion negativo deja su lugar dentro de la red, dando lugar a una vacancia A, y se aloja como un intersticial en la red cristalina.

I.2.3. Defectos lineales.

Los defectos lineales son aquellos que dan lugar a una distorsión de la red a lo largo de una línea, es decir, los átomos se desplazan unos respecto a otros de tal manera que su arreglo es distinto al de la red cristalina ideal, sin embargo, fuera de esta dislocación el arreglo puede considerarse como perfecto. Hay dos tipos de dislocaciones, las de “borde” y las “helicoidales” o de “tornillo”. Éstas se tratan enseguida.

Dislocación de borde.

La “dislocación de borde” se puede visualizar si uno se imagina que se introduce un semiplano adicional de átomos dentro de la red (en la figura I.15a se puede observar este semiplano). Los átomos a cada lado del semiplano agregado se encuentran distorsionados (ver figura I.15). Los átomos que en la figura I.15 se encuentran arriba de la línea de dislocación se encuentran comprimidos y los que están debajo de esta línea se encuentran expandidos. Esto se refleja en la leve curvatura, que se observa en la figura citada, de los

planos verticales formados por los átomos más cercanos al semiplano extra. La intensidad de esta distorsión disminuye con la distancia al alejarse del semiplano agregado.

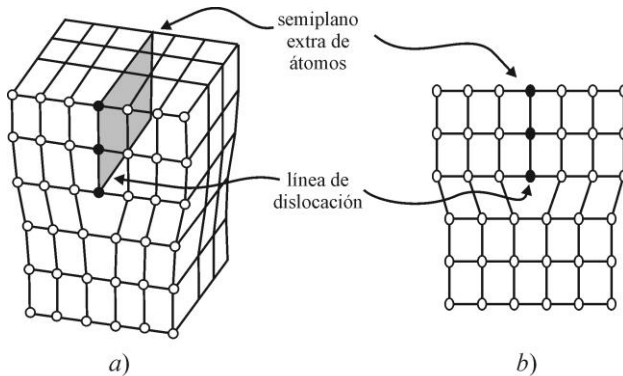
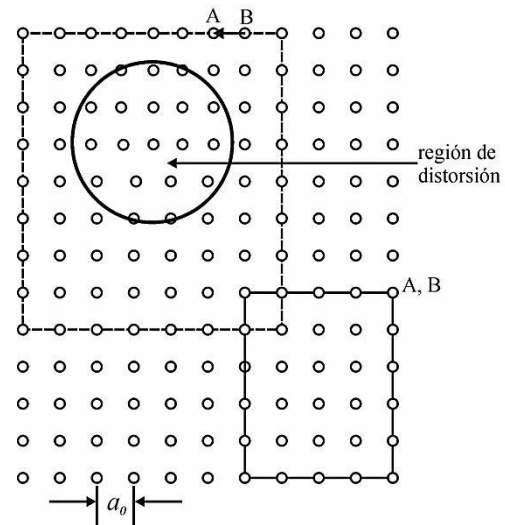


Figura I.15. *Dislocación de Borde. En a) el cristal se encuentra en 3D y en b) vista frontal.*

Si tuviéramos un cristal que fuera perfecto, nosotros podríamos trazar un circuito en su red cristalina, tal que empezara en algún de sus átomos, digamos A (ver circuito de línea continua en la figura I.16, en la cual se ejemplifica con un cristal en cuya celda unidad hay un solo átomo), y luego recorriera el mismo número de átomos en un sentido que en otro, para cada dirección de recorrido, podríamos completar el circuito llegando de nuevo al lugar donde se inició, es decir, al átomo A. Sin embargo, sin tomamos el mismo circuito alrededor de una dislocación (ver circuito de línea discontinua en la figura I.16) veremos que el circuito no termina en A sino en B; en tal caso, un vector que vaya de B a A (vector **BA** en la figura) será necesario para poder cerrar el circuito. Este vector es llamado “vector de Burgers”, es denotado con la letra **b** y es independiente de la forma del circuito que rodea la dislocación. En el ejemplo de la figura se deduce que la magnitud del vector de Burgers es igual al parámetro de red a_0 .

Figura I.16. *El vector de Burgers de una dislocación. En una red perfecta, todo el circuito consiste en un número igual de pasos entre los de la derecha y los de la izquierda, de igual manera los pasos de arriba y abajo, y el circuito está cerrado: el punto inicial coincide con el punto final (en el circuito —, B coincide con A). Pero si el circuito rodea la dislocación, B no coincide con A (circuito - - -) el vector **BA** es el vector de Burgers el cual caracteriza la dislocación. La región de gran distorsión está dentro del círculo.*



Dislocación helicoidal.

Otro defecto lineal es el conocido como “dislocación helicoidal” o “dislocación de tornillo”. En esta dislocación el vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación L. La dislocación de tornillo se puede visualizar mejor, si imaginamos un cristal cilíndrico, como el de la figura I.17, al cual se le hace un corte paralelo a su eje AB que inicie en este eje y termine en su manto. Por la elaboración de dicho corte se crearán dos bordes o labios C y D. Imaginemos que uno de éstos (D) se mantiene fijo y el otro (C) se jala en dirección paralela al eje del cilindro; por esta acción los planos atómicos perpendiculares al eje del cilindro son convertidos en superficies atómicas con forma de hélices o de tornillos cuyos ejes helicoidales o de tornillo constituirán la línea de dislocación L en el cristal. Nótese que en este caso el vector de Burgers **b** resulta paralelo a la línea de dislocación.

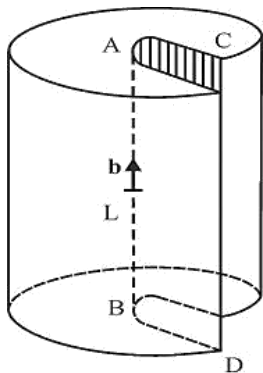


Figura I.17. *Esquema de la dislocación helicoidal o de tornillo.*

I.2.4. Defectos de área.

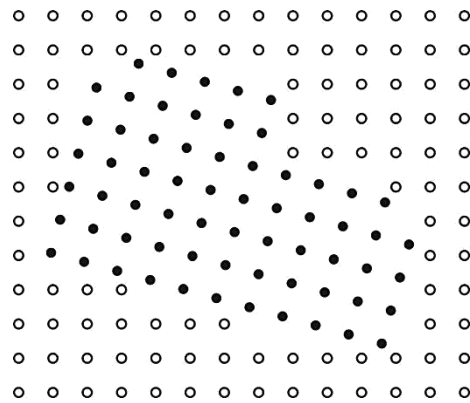
Los defectos de área son superficies dentro del cristal en las que pierde la perfección de la red cristalina. Estos defectos dividen un material en regiones. En esta sección trataremos un defecto de área conocido como “sub-frontera de grano”.

Las sub-fronteras de grano.

Las llamadas “fronteras de grano” son defectos de área que sirven, como su nombre lo sugiere, para separar dos regiones del cristal conocidas como “granos”. Cuando las redes puntuales de los granos separados por una frontera de grano están ligeramente desorientadas entre sí (del orden de unos minutos de arco) se dice que esta frontera es una sub-frontera de grano. Dos granos adyacentes pueden ser o no ser de la misma fase cristalina. En particular, el material que es motivo de estudio en la presente tesis puede

clasificarse dentro del segundo caso. La región de las sub-fronteras de grano es favorable para la nucleación y el crecimiento de precipitados.

Figura I.18. *Dos granos adyacentes de diferentes fases cristalinas, uno de ellos se representa en puntos negros y el otro en puntos blancos (se ha exagerado la desorientación entre estos dos granos para fines ilustrativos).*



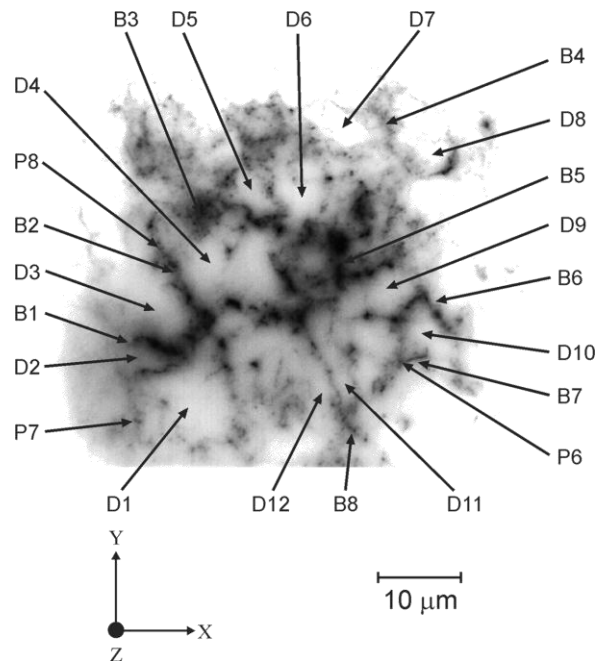
I.2.5. Defectos de volumen.

Precipitados secundarios.

Ya se había tratado en la sección I.2.2, el caso de cristales halogenuros alcalinos impurificados con cationes divalentes; se explicó en ese entonces que estas impurezas producían en el cristal vacancias catiónicas en las cercanías de la impureza sustitucional, para conservar así la neutralidad eléctrica local. Una impureza y su vacancia asociada crean un dipolo llamado “dipolo I-V”. Debido a la movilidad de este dipolo, y a su diferencial de carga eléctrica, bajo ciertos tratamientos térmicos del material (como lo es añejamiento térmico) se llegan a agrupar dipolos I-V, formando agregados más grandes, desde cuádrupolos y múltipolos hasta plateletas y partículas, dependiendo de la temperatura y del tiempo de añejamiento. Por ejemplo, en un cristal de NaCl impurificado con una concentración de 1000 ppm de EuCl_2 , y añejado 380h a una temperatura de 473 K; se comienza a observar, por difracción de rayos X, la precipitación de una fase EuCl_2 , tipo fluorita dentro de la matriz del NaCl [Cordero-Borboa *et al.*, 1986]. Los precipitados formados por esta fase pueden considerarse como un tipo de defectos de volumen, ya que cada uno de estos precipitados posee un volumen que no es despreciable. Otro ejemplo de un defecto de volumen ocurre en las aleaciones Al – Cu, en las cuales después de ser templadas de altas temperaturas (723 K o más) a temperatura ambiente, se forman agrupaciones de átomos de cobre, llamadas “zonas de Guinier-Preston” o “zonas GP”. Estas zonas explican el aumento de su resistencia mecánica de la aleación, por la precipitación de una nueva fase a baja temperatura a partir de una solución sólida sobresaturada [Guinier, 1984; págs. 119-121].

Otra posible acepción que se le puede dar al concepto de “defecto de volumen” es cuando hay dispersos defectos, dentro de todo el volumen del cristal, que individualmente no pudieran considerarse como de volumen. Tal es el caso del conjunto total de fronteras de grano en un material. Cada una de estas fronteras puede pensarse como una pared de dislocaciones. Un ejemplo de defecto de volumen, bajo esta segunda acepción, es la estructura de fronteras de grano que se ha observado recientemente en el Laboratorio de Cristalografía y Rayos X del IFUNAM en un compuesto de soluciones sólidas de halogenuros alcalinos impurificados con el ion Eu^{2+} [Cordero-Borboa *et al.*, 2012].

Figura I.19. *Esta vista muestra que la construcción del compuesto consta de un conglomerado tridimensional de los dominios estructurales (por ejemplo, D1-D11) que están separadas una de la otra por las fronteras de dominio decoradas con europio (por ejemplo B1-B8).*



II. LOS CRISTALES DE HALOGENUROS ALCALINOS.

II.1. El enlace iónico.

Como se planteó al principio de este capítulo, un sólido cristalino periódico está formado por un número infinito de átomos dispuestos en forma regular para formar una estructura periódica (véase la sub-sección I.1.1). Pero surge una pregunta ¿Cómo es que estos átomos están unidos? Pues bien, los cristales que interesan en esta tesis están formados por enlaces químicos de tipo “iónico”. Este enlace se forma de la siguiente manera: a) se tienen dos átomos, uno al que le es muy fácil perder un electrón y, otro, al que le es muy fácil ganar un electrón, b) estos átomos se ionizan efectuando trabajo sobre ellos, ya sea este trabajo positivo o negativo (sí el átomo disminuye o incrementa su energía total, respectivamente), c) los iones se hacen interaccionar entre sí formando un sistema cuya energía potencial total (V) es la suma de la diferencia (ΔE) de los trabajos efectuados para llevar a cabo las ionizaciones más la energía potencial electrostática negativa (V_-) del sistema más la energía potencial de repulsión (V_+) del sistema, las cuales dependen de la distancia (r) de separación de los iones, d) durante esta interacción, el sistema tenderá a disminuir su energía potencial total por medio del acercamiento mutuo de los dos iones, e) cuando el acercamiento iónico sea tal que V_+ sea igual a V_- los iones dejarán de acercarse entre ellos, llegando a un estado ligado de equilibrio, f) si V_- es mayor que ΔE entonces existe un mínimo en la curva de V vs r .

A continuación, describo, a manera de ejemplo, la constitución de una molécula de NaCl [Beiser, 1970; págs. 225-229]. El enlace iónico de esta molécula resulta de la atracción electrostática entre los iones de Na^+ y Cl^- . Ahora, supongamos que se tiene un átomo de Na ($Z=11$) y otro de Cl ($Z=17$) infinitamente separados entre sí. Para poder formar el ion Na^+ a partir del Na, es necesario arrancar el electrón más externo de este átomo. Para lograr esto, se requiere aplicarle al átomo una cantidad de trabajo igual a 5.1eV (este trabajo equivale a la llamada “energía de ionización” del Na). La ionización bajo descripción puede ser simbolizada así:



Para formar el ion Cl^- a partir del Cl, es necesario que este átomo acepte un electrón externo para completar su subcapa externa p , es decir, la subcapa p de la capa M . Para

completar esta subcapa el sistema cede una energía igual a 3.8eV (la cual es llamada “afinidad electrónica” del Cl). Esto es:



re-expresando esta reacción como:



y sumando los miembros izquierdos y los miembros derechos, correspondientemente, de las reacciones II.1 y II.2 obtenemos:



Esta expresión nos dice que para formar los iones Na^{+} y Cl^{-} , a partir de sus correspondientes átomos neutros, se requiere de una energía igual a 1.3eV. O sea:

$$\Delta E = 1.3\text{eV} \quad \text{II. 3}$$

Luego, si aproximamos dichos iones entre sí, desde el infinito hasta una distancia r , la energía potencial electrostática negativa del sistema formado por ambos iones, estará dada por ley de Coulomb, así:

$$V_{-} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{II. 4}$$

Dónde e es la carga del electrón (igual a $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$) y ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío (igual a $8.85 \times 10^{-12}\text{F/m}$).

Sin embargo, la distancia r no podrá ser cero, debido a que a partir de ciertas distancias de acercamiento, las nubes electrónicas de los dos diferentes iones se traslaparán entre sí, originándose entonces una energía potencial repulsiva (V_{+}) que es [Moffatt *et al.*, 1964; pág. 17] inversamente proporcional a una potencia (m) de la distancia interiónica. Esto es:

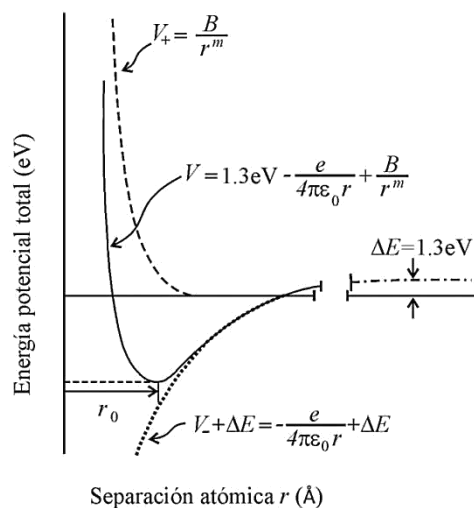
$$V_{+} = \frac{B}{r^m} \quad \text{II. 5}$$

La energía potencial total (V) de los dos iones interactuantes de nuestro ejemplo será entonces la suma de los miembros derechos de las ecuaciones II.3 a II.5:

$$V = 1.3\text{eV} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^m} \quad \text{II. 6}$$

En la gráfica mostrada en la figura II.1 se ven las curvas correspondientes a cada uno de los términos de la ecuación II.6 (líneas punteada, interrumpida y, respectivamente) así como también a su suma V (continua).

Figura II.1. Variación de la energía potencial total del sistema Na^+ y Cl^- con respecto a la separación entre ellos.



En la figura II.1 Se puede observar que la energía potencial total del sistema posee un mínimo a una distancia característica inter-iónica (r_0). En el caso de la molécula NaCl a temperatura ambiente, este mínimo da lugar a una distancia de estabilidad inter-iónica de 2.8201\AA , según la tarjeta número 5-628 del Comité de Estándares de Difracción de Polvos (*Centre for Diffraction Data: ICDD*).

II.2. Datos sobre sus propiedades estructurales.

Los elementos alcalinos forman con los llamados halógenos enlaces químicos tipo iónico. En la tabla II.1, se muestran, para estos enlaces, su estequiometría química, su red de Bravais, su parámetro de red y su número de tarjeta según el ICDD.

Notemos que en las estructuras tipo F la coordinación de un catión o de un anión tiene simetría octaedral mientras que en las estructuras tipo P esta simetría es del tipo cúbica. Estas coordinaciones se ilustran en las Figs. II.2. **a** y **b**, respectivamente.

Figura II.2. *a*) estructura cúbica tipo F con coordinación octaedral (cationes en blanco y aniones en negro) y *b*) estructura cúbica tipo P con coordinación cúbica (cationes en blanco y aniones en negro).

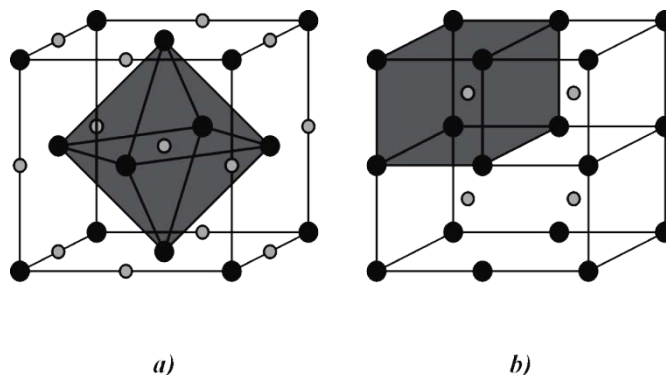


Tabla II.1. *Enlaces iónicos de algunos halogenuros alcalinos.*

<i>Estequiometría Química.</i>	<i>Red de Bravais.</i>	<i>Parámetro de red a_0 (Å)</i>	<i>Número de tarjeta en el PDF.</i>
<i>LiCl</i>	<i>F</i>	<i>5.1396</i>	<i>4-664</i>
<i>LiBr</i>	<i>F</i>	<i>5.5013</i>	<i>6-319</i>
<i>LiI</i>	<i>F</i>	<i>6.00</i>	<i>1-592</i>
<i>NaF</i>	<i>F</i>	<i>4.63329(12)</i>	<i>36-1455</i>
<i>NaCl</i>	<i>F</i>	<i>5.6402</i>	<i>5-628</i>
<i>NaBr</i>	<i>F</i>	<i>5.97353(15)</i>	<i>36-1456</i>
<i>KF</i>	<i>F</i>	<i>5.34758(12)</i>	<i>36-1458</i>
<i>KCl</i>	<i>F</i>	<i>6.2917(3)</i>	<i>41-1476</i>
<i>KBr</i>	<i>F</i>	<i>6.6005(2)</i>	<i>36-1471</i>
<i>KI</i>	<i>F</i>	<i>7.0655</i>	<i>4-471</i>
<i>RbF</i>	<i>F</i>	<i>5.6516</i>	<i>22-886</i>
<i>RbCl</i>	<i>F</i>	<i>6.5810</i>	<i>6-289</i>
<i>RbBr</i>	<i>F</i>	<i>6.889</i>	<i>8-480</i>
<i>RbI</i>	<i>F</i>	<i>7.342</i>	<i>6-218</i>
<i>CsBr</i>	<i>P</i>	<i>4.296</i>	<i>5-588</i>
<i>CsCl</i>	<i>P</i>	<i>4.1230</i>	<i>5-607</i>
<i>CsF</i>	<i>F</i>	<i>6.014</i>	<i>15-759</i>
<i>CsI</i>	<i>P</i>	<i>4.5679</i>	<i>6-311</i>

II.3. Soluciones sólidas binarias de halogenuros alcalinos.

Una solución sólida binaria de halogenuros alcalinos es aquel sólido que está compuesto, ya sea por un tipo de ion halogenuro y dos tipos diferentes de iones alcalinos, o por dos tipos diferentes de iones halogenuros y un tipo de ion alcalino, o por dos tipos diferentes de iones halogenuros y dos tipos diferentes de iones alcalinos. En este sólido, cada punto de red está asociado, en el primer caso, por un halógeno y uno de los dos diferentes tipos de álcalis, de tal forma que estos dos tipos están distribuidos de manera aleatoria a través de la red puntual. En el segundo caso, por uno de los dos tipos diferentes de halógeno y un álcali, de tal forma que los dos tipos diferentes de halógenos están distribuidos aleatoriamente en la red puntual. Y, en el tercer caso, por uno de los dos tipos diferentes de halógenos y uno de los dos tipos diferentes de álcalis, de tal forma que los dos

tipos diferentes de álcalis y los dos tipos diferentes de halógenos están distribuidos al azar en la red puntual. Para estos tres casos, algunos ejemplos de soluciones sólidas binarias son: $\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x\text{Br}$, donde $1 - x$ y x son las concentraciones molares relativas de iones de Rb^+ y K^+ , respectivamente (esta solución, en particular, es el objeto de estudio de esta tesis), $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$, donde $1 - x$ y x son las concentraciones molares relativas de los iones Cl^- y Br^- , respectivamente, y $\text{K}_x\text{Rb}_{T^+-x}\text{Br}_y\text{Cl}_{T^--y}$, donde x y $T^+ - x$ son las concentraciones molares relativas de los cationes K^+ y Rb^+ , respectivamente, mientras que, y y $T^- - y$ son las concentraciones molares relativas de los aniones Br^- y Cl^- , respectivamente. El segundo ejemplo, en particular, es el de la primera solución sólida estudiada. Durante tales estudios, Vegard y Schjelderup [Vegard *et al.*, 1917] y Vegard [Vegard, 1921] crecieron tres cristales, uno a partir de un fundente de KCl, otro a partir de un fundente de KBr, y uno más a partir de un fundente preparado mezclando cantidades iguales de KBr y KCl. Luego, ellos obtuvieron los patrones de difracción de rayos X por polvos de estos cristales y los compararon entre sí. Encontraron que el patrón de difracción correspondiente al cristal obtenido del fundente mixto era único. Es decir, que tal patrón se podía explicar con una sola red de Bravais. También encontraron que este patrón era parecido a los patrones de las sales madre. O sea, que las líneas de difracción del patrón del cristal mixto estaban entre las correspondientes líneas de difracción de las sales madre. De esta observación, estos investigadores asignaron al cristal mixto una red de Bravais del mismo tipo que las redes de Bravais asignadas al KCl y al KBr, es decir, una red de Bravais cúbica tipo F. Para el cristal mixto se midió un parámetro de red igual al promedio de los parámetros de red del KCl y del KBr. Los mismos autores explicaron lo que habían observado diciendo que el cristal mixto estudiado era un sólido formado por iones K^+ , Cl^- y Br^- . También explicaron que dichos iones están arreglados en una red puntual cúbica tipo F de tal forma que cada punto de red está asociado a una pareja de iones. Esta pareja estaría constituida por uno de los dos tipos diferentes de halógeno, Cl^- o Br^- , y un álcali, K^+ . Esta asociación es tal que los dos tipos diferentes de halógenos estarían distribuidos aleatoriamente a través de la red puntual. En 1938, esta aleatoriedad se puso en duda por Wasastjerna [Wasastjerna, 1939] quien afirmaba que existía un cierto grado de orden en la distribución de los iones Cl^- y Br^- en la red puntual de la solución sólida. Wasastjerna basó su argumento en que la probabilidad de sustitución de, por ejemplo, un ion Cl^- por un

ion Br^- alrededor de un ion K^+ que está rodeado sólo por iones Cl^- es diferente a tal probabilidad en el caso de que el ion K^+ ya tenga en su alrededor algún ion Br^- . Esta diferencia se debería al desplazamiento local sufrido por el ion K^+ como consecuencia de los diferentes tamaños de los iones Cl^- y Br^- .

Una solución sólida binaria de halogenuros alcalinos se dice que es completa, o que tiene solubilidad continua, si para cualquier combinación molar de sus sales iónicas constituyentes, se forma una solución sólida única. Para este tipo de soluciones, suele cumplirse la llamada “regla de Vegard”, según la cual el parámetro de red a_{ss} de la solución sólida puede expresarse en función de los parámetros de red, a_1 y a_2 , de cada sal componente, así:

$$a_{ss} = a_1x + a_2(1 - x) \quad \text{II.7}$$

donde x y $(1 - x)$ son las fracciones molares de cada componente.

Los datos experimentales obtenidos [Kitaigorodski, 1984; págs. 181-188] de soluciones sólidas de halogenuros alcalinos nos llevan a una observación general: la solubilidad continua se espera cuando la diferencia de tamaños de las celdas unidad de las sales por mezclar (dados en la tabla II.1) no excede el 10%.

III. LOS RAYOS X.

III.1. Naturaleza de los rayos X.

Suele decirse que el descubrimiento de los rayos X, como otros muchos avances de la ciencia se originaron de manera accidental, y en cierto modo es así. Wilhelm Konrad Röntgen, profesor de física de la Universidad de Würzburg, en 1895 descubrió los rayos X, cuando experimentaba en un cuarto oscuro con un tubo de Crookes, al observar casualmente una fluorescencia en cristales de platino-cianuro de bario, al mismo tiempo que enviaba un pulso de rayos catódicos a través de un tubo de Crookes. Los llamó rayos X porque en ese tiempo no sabía qué eran, ni cómo eran producidos; un nombre que les da un sentido histórico, aunque después se conoció la naturaleza del fenómeno, se sigue conservando el nombre.

A diferencia de la luz, los rayos X son invisibles; sin embargo, estos rayos también viajan en línea recta y afectan a las películas fotográficas de un modo similar a como lo hace la luz. Por otro lado, los rayos X son más penetrantes que la luz y pueden pasar a través de, por ejemplo, las partes menos densas del cuerpo, la madera, piezas de metal, y otros objetos opacos a la luz.

Actualmente sabemos que los rayos X son ondas de radiación electromagnética, de la misma naturaleza que la luz visible pero con una longitud de onda mucho más corta, que va desde 0.01 a 100 Å, en contraste con la longitud de onda de la luz visible que tiene un intervalo de 4000 a 7000 Å. La posición de los rayos X en la escala electromagnética se puede dividir en tres partes, la primera comprende de 10^{-2} a 1 Å y son llamados “rayos X duros”, la segunda de entre 10 y 10^2 Å y son nombrados como “rayos X suaves” y la tercera que se ubica entre los rayos X duros y los rayos X suaves, es decir, va de 1 a 10 Å (figura III.1).

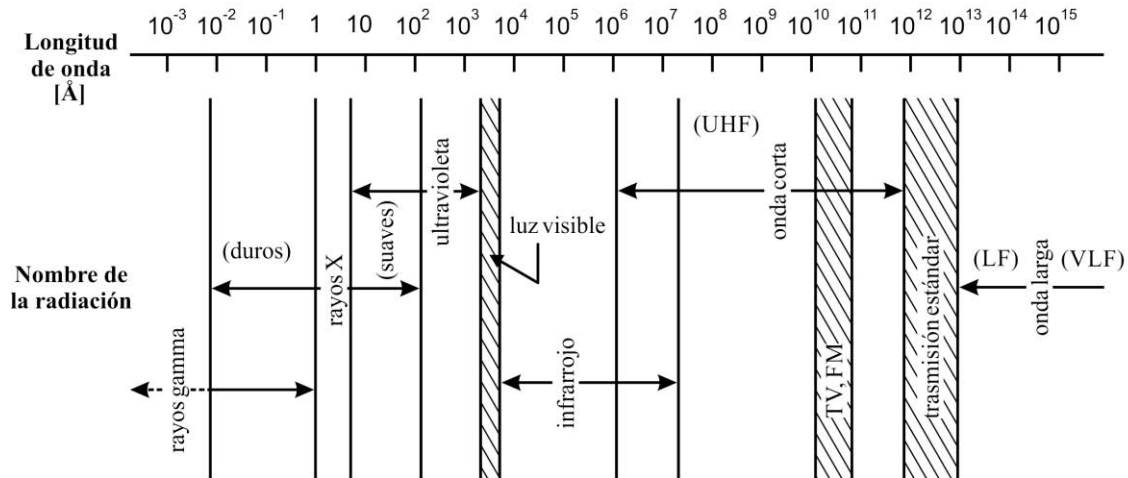


Figura. III.1. El espectro electromagnético. Puesto que las fronteras entre regiones no están bien definidas, son arbitrarias (basada en [Cullity, 1978; pág. 4]).

III.2. Producción de rayos X.

Los rayos X son producidos cuando una partícula con carga eléctrica y con suficiente energía cinética, es acelerada rápidamente al chocar con un metal, estas partículas suelen ser electrones. Los rayos X se producen en un dispositivo conocido como, “tubo de rayos X” (figura III.2), el cual es una ampolla de vidrio al vacío ($\sim 10^{-6}$ mmHg [Amigo, 1981; pág. 134]), con dos electrodos en sus extremos internos, conectados éstos a un transformador de alto voltaje (figura III.3). Uno de estos electrodos, el cátodo, por lo regular es un filamento de tungsteno, mientras que en el otro electrodo, el ánodo, que comúnmente es de fierro, se monta un blanco metálico que puede ser de Cu, W, Co, Fe u otros metales, dependiendo de la calidad de la radiación necesaria. El ánodo generalmente se conecta a tierra eléctrica. Cuando corrientes eléctricas de alrededor de 3 A [Cullity, 1978; pág. 22] se hacen pasar a través del filamento, éste opone una resistencia eléctrica al paso de la corriente. Por ser considerable esta resistencia eléctrica se produce una elevación en la temperatura del filamento hasta que empieza a encandecer, lo que provoca una fuerza electrostática que empuja a los electrones hacia la superficie del filamento. De esta manera se desprendan electrones del filamento. A este proceso de liberación de electrones a causa de la incandescencia se conoce con el nombre de emisión termoiónica.

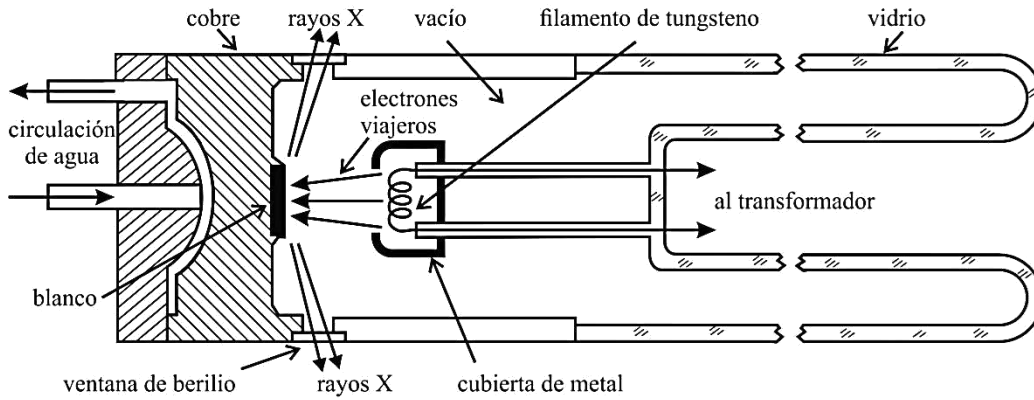


Figura. III.2. sección transversal (esquemática) de un tubo de rayos X (basada en [Cullity, 1978; pág. 23]).

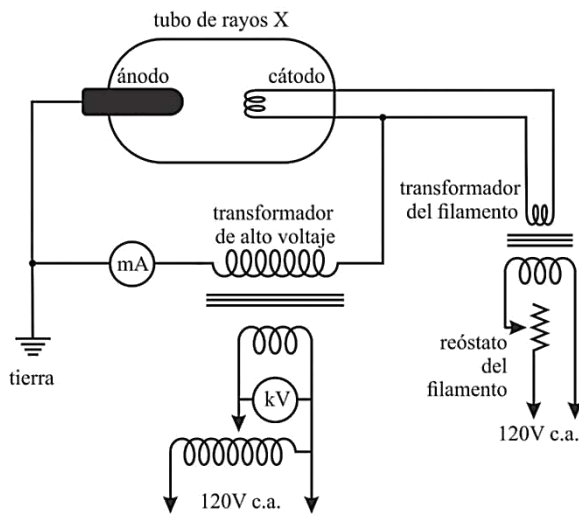


Figura III.3. Diagrama eléctrico de un tubo de rayos X (basada en [Cullity, 1978; pág. 24]).

Los electrones emitidos son fuertemente atraídos al blanco por la diferencia de potencial eléctrico (V) que existe entre el filamento y el ánodo. Esta diferencia también es llamada “voltaje acelerador”, y en tubos de rayos X usados comúnmente en cristalografía, puede variarse, en un intervalo que va desde los 30 a 50 kV. El ánodo es refrigerado mediante circulación de agua, porque la mayor parte de la energía cinética que poseen los electrones viajeros, es transformada en calor, al ser frenados por el blanco; siendo transformada menos del 1% [Cullity, 1978; pág. 6] de la energía cinética en rayos X. Los electrones producidos en el cátodo son enfocados hacia el blanco, por una cubierta de metal alrededor del filamento, la cual se mantiene al mismo voltaje que éste. Y al colisionar los electrones viajeros con el blanco metálico son generados los rayos X. Finalmente, el tubo de rayos X posee ventanas las cuales deben ser transparentes a este tipo de radiación, y

resistentes para conservar el vacío dentro del tubo de rayos X; estas ventanas usualmente son elaboradas en berilio.

La radiación generada por un tubo de rayos X no es monocromática, sino que comprende un amplio rango del espectro. De tal manera, que es conveniente distinguir en el espectro de un tubo de rayos X, entre: el “espectro continuo (o blanco)” y el “espectro característico”. Además de que estos espectros son debidos a dos tipos diferentes de procesos físicos. Por un lado, el espectro continuo es producido por la aceleración de un electrón viajero; mientras que el espectro característico es causado por transiciones cuánticas de un electrón atómico entre dos orbitas electrónicas.

III.3 El espectro continuo.

El espectro continuo se origina cuando electrones con alta energía cinética son frenados al impactar sobre el blanco. ¿Pero qué tan alta es esa energía cinética? Se puede tener una idea de su magnitud comprendiendo la velocidad que tienen los electrones viajeros justo antes del impacto. Para saber esta velocidad, nos auxiliaremos de las ecuaciones de la energía cinética (E_C) en joules (J) y de la energía potencial eléctrica (E_p).

Siendo así, la energía cinética de un electrón viajero justo antes del impacto con el blanco está dada por la siguiente expresión:

$$E_C = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad \text{III. 1}$$

donde m_e es la masa del electrón (9.11×10^{-31} kg) y v es la velocidad que posee el electrón justo antes del impacto; y la energía potencial eléctrica asociada a un electrón viajero, justo antes de iniciar su viaje del cátodo al ánodo, es el producto de la carga del electrón e , la cual es igual en magnitud a 1.60×10^{-19} C (Coulomb) y el voltaje acelerador (V) entre el filamento y el blanco, así:

$$E_p = eV \quad \text{III. 2}$$

Puesto que la energía potencial eléctrica es transformada en energía cinética durante el viaje de los electrones del cátodo al ánodo, entonces, justo antes de que los electrones viajeros choquen con el blanco, podemos igualar los miembros derechos de las ecuaciones III.1 y III.2, para obtener la siguiente expresión:

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = eV \quad \text{III. 3}$$

Despejando v de esta última ecuación, obtenemos la velocidad del electrón al momento del impacto, así:

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m_e}} \quad \text{III. 4}$$

Sustituyendo los valores de e y m_e , escritos algunos renglones arriba, en la ecuación III.4, y suponiendo que se aplicaran 30kV, como voltaje acelerador, esta ecuación queda así:

$$v = \sqrt{\frac{2(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(30\text{kV})}{9.11 \times 10^{-31}\text{kg}}}$$

Por otro lado, la unidad de diferencia de potencial es el joule (J) por coulomb (C) [Beiser, 1967; pág. 428]; o sea, 1 volt = 1 joule/coulomb, por lo tanto tenemos que:

$$v = \sqrt{\frac{2(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(30 \text{ k J/C})}{9.11 \times 10^{-31}\text{kg}}}$$

Pero, como un joule es igual a un newton (N) por un metro (m): J = Nm; entonces, la ecuación anterior queda:

$$v = \sqrt{\frac{2(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})(3\text{K Nm/C})}{9.11 \times 10^{-31}\text{kg}}} = \sqrt{\frac{2(4.8 \times 10^{-15} \text{)Nm}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}}}$$

Pero, como un N es igual a Kg m/s²; se obtiene:

$$v = \sqrt{\frac{2(4.8 \times 10^{-15} \text{ kg m}^2/\text{s}^2)}{9.11 \times 10^{-31}\text{kg}}} = 102,654,130 \text{ m/s} \sim 1 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Esta velocidad es la que alcanza el electrón viajero justo antes del impacto con el blanco, y es aproximadamente un tercio de la velocidad de la luz (c), la cual es aproximadamente igual a $2.997\ 924\ 58 \times 10^8$ m/s [Hecht, 2000; pág. 45]. Esta gran velocidad está asociada a una energía cinética, que si toda se transformará en radiación; produciría una radiación X mayor que la que se produce en un tubo de rayos X. Pero como se dijo en la sección III.2, resulta que la mayor parte de la energía cinética de los electrones viajeros se convierte en calor, es decir, menos del 1% se transforma en rayos X.

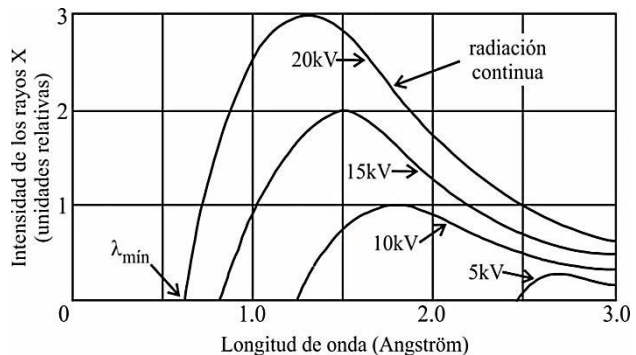
Cuando se analizan los rayos X provenientes del blanco, se observa que su espectro es una mezcla de diferentes longitudes de onda (con referencia a la figura III.4). Cuando se

recorre el eje de las abscisas de este espectro, de menor a mayor longitud de onda, la intensidad es cero hasta una cierta longitud de onda $\lambda_{\text{mín}}$, llamada “límite de onda corta” (SWL por las siglas del inglés “short wave limit”), y luego se incrementa rápidamente hasta un máximo, para después disminuir sin llegar a cero hacia la zona de longitudes de onda larga. Cuando el voltaje acelerador se aumenta, aumenta la intensidad de radiación en todas las longitudes de onda de intensidad observable, y tanto $\lambda_{\text{mín}}$, como también la posición del máximo, se desplazan a longitudes de onda más cortas. La intensidad del espectro continuo es proporcional al área bajo su curva, y depende del número atómico (Z) del metal del que está hecho el blanco, del voltaje acelerador (V) y de la corriente (i) de electrones viajeros, siendo esta última una medida del número de electrones por segundo que se impactan en el blanco. Así, la intensidad total (I) de los rayos X en este espectro está dada por [Cullity, 1978; pág. 8]:

$$I (\text{espectro continuo}) = AiZV^m$$

donde A es la constante de proporcionalidad y m una constante con valor cercano a 2. En general, el rendimiento para la transformación de la energía cinética de los electrones viajeros a radiación X aumenta con el número atómico; así, un blanco hecho de Mo ($Z = 42$) produce una radiación blanca más intensa que un blanco de Cu ($Z = 29$), funcionando ambos con el mismo voltaje acelerador. El espectro tratado en esta sección es llamado “de radiación blanca” o “de radiación continua”, ya que al igual que la luz blanca, se compone de una gama continua de longitudes de onda. Esta radiación blanca es producida al frenarse los electrones viajeros cuando llegan al blanco, por lo que en el idioma alemán se le conoce como “bremsstrahlung”, que significa “radiación de frenado”.

Figura III.4. *Espectros de radiación continua para diferentes voltajes aceleradores. Obsérvese el aumento en la intensidad del espectro y el corrimiento del límite de onda corta hacia longitudes menores cuando se aumenta el voltaje acelerador.*



A continuación, se explica el origen físico tanto de $\lambda_{\text{mín}}$ como de la forma del espectro continuo descrita recientemente. Al llegar al blanco, no todos los electrones viajeros son frenados de la misma forma, algunos se detienen totalmente después de múltiples impactos con los átomos del blanco, perdiendo una fracción de su energía cinética en cada impacto (dando origen al espectro continuo), mientras que otros electrones viajeros se detienen en un solo impacto e inmediatamente pierden toda su energía, dando origen a radiación con una energía máxima $E_{\text{máx}}$ correspondiente a $\lambda_{\text{mín}}$. $E_{\text{máx}}$ y $\lambda_{\text{mín}}$ están relacionados a través de la ecuación de Planck-Einstein [Kaelble, 1967; págs. 1-10], así:

$$E_{\text{máx}} = h\nu_{\text{máx}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{mín}}} \quad \text{III. 5}$$

donde h es la llamada “constante de Planck” (6.626×10^{-34} J s), y $\nu_{\text{máx}}$ es la frecuencia correspondiente a $\lambda_{\text{mín}}$.

Si toda la energía cinética se transforma en radiación X entonces se podría establecer una igualdad entre los miembros derechos de las ecuaciones III.3 y III.5, dada por:

$$eV = \frac{hc}{\lambda_{\text{mín}}} \quad \text{III. 6}$$

Despejando $\lambda_{\text{mín}}$ de esta ecuación, se tiene:

$$\lambda_{\text{mín}} = \frac{hc}{eV}$$

Esta última ecuación nos da el valor del límite de onda corta, el cual es solamente una función del voltaje acelerador; sustituyendo los valores de las constantes h , c y e , nos queda:

$$\lambda_{\text{mín}} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.99 \times 10^8 \text{ m/s})}{(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})V} = \frac{12400}{V} \text{ \AA} \quad \text{III. 7}$$

III.4. El espectro característico o discreto.

La energía cinética de los electrones que chocan contra el ánodo aumentará, según la ecuación III.3, al incrementar la diferencia de potencial aplicada entre el filamento y el blanco. Cuando esta diferencia sobrepase un cierto valor crítico, llamado “voltaje de excitación” (propio del metal del que está hecho el blanco), aparecerán picos de gran intensidad a ciertas longitudes de onda. Estos picos están superpuestos al espectro continuo (figura III.5). Dado que los picos son tan estrechos y que sus longitudes de onda son características del metal del blanco utilizado, son llamados “líneas características”. Estas

líneas se agrupan en varios conjuntos; estos conjuntos se refieren a las capas de electrones atómicos K, L, M, etc. en orden creciente de la longitud de onda; estas líneas forman el espectro característico del metal usado como ánodo.

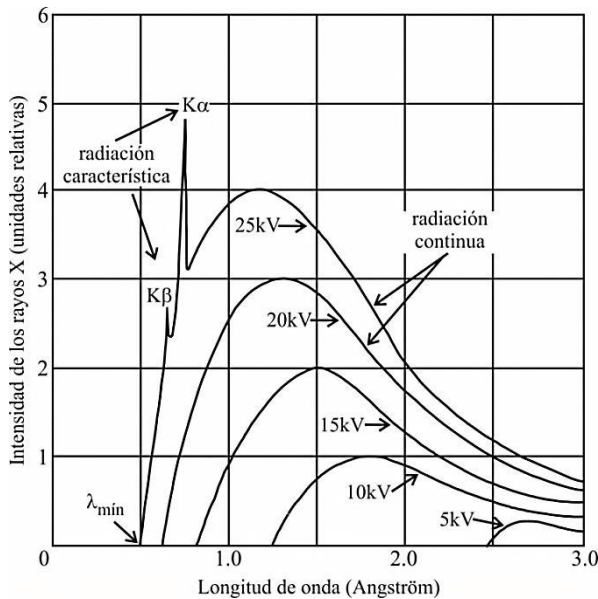
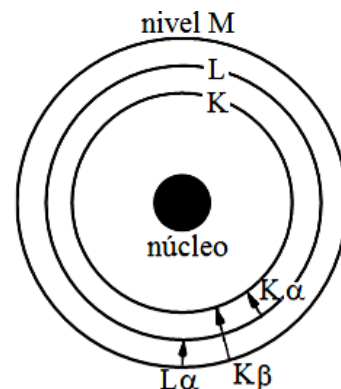


Figura III.5. Espectro característico superpuesto al espectro continuo, producido con un voltaje acelerador de 25 kV, aplicado a un tubo con ánodo de Mo. Nótese que en las curvas correspondientes a un voltaje acelerador en el intervalo de 20 a 5 kV no surge el espectro característico. Para el Mo, $V_K=20.01$ kV (tomada de [Cullity, 1978; pág. 3]).

Los electrones en los átomos están distribuidos alrededor del núcleo en diferentes capas concéntricas o niveles energéticos, cada uno de estos niveles son designados por las letras K (para el nivel más cercano al núcleo), L, M, N, O, P y Q para los niveles siguientes (ver figura III.6). Si uno de los electrones viajeros que se impactan en el blanco tiene suficiente energía cinética, éste podría sacar un electrón fuera del nivel K, dejando al átomo en un estado energéticamente inestable. Inmediatamente, uno de los electrones exteriores caerá en el lugar vacío del nivel K, y esta transición electrónica se manifiesta con el surgimiento de un fotón cuya energía es igual a la diferencia energética del electrón antes y después de la transición, por lo cual el átomo regresa a su estado normal de energía. La energía emitida es en forma de radiación X con una longitud de onda definida.

Figura III.6. Este modelo es una manera simple de indicar como están distribuidos los electrones en los átomos. El proceso de emisión está indicado por flechas. La radiación K_α y K_β resulta de la ocupación de un lugar vacío en el nivel K por un electrón de los niveles L o M, respectivamente (modificada de [Cullity, 1978; pág. 12]).



Por ejemplo, la línea característica llamada “línea K” se produce cuando electrones provenientes de capas electrónicas externas a la capa K ocupan algún sitio vacío de electrón en esta capa. Como este sitio puede ser llenado por un electrón de cualquiera de las capas exteriores, habrá toda una “serie de líneas K”; por ejemplo, las líneas K_α y K_β , resultan de la ocupación del lugar vacío del nivel K por un electrón proveniente de las capas L o M, respectivamente. La energía del fotón emitido en la transición electrónica de la capa L a la capa K viene dada por la expresión:

$$h\nu_{K_\alpha} = E_L - E_K$$

donde E_L y E_K son las energías del electrón en las capas L y K, respectivamente; mientras que una transición electrónica de la capa M a la capa K da lugar a una línea K_β , cuya energía viene dada por la ecuación:

$$h\nu_{K_\beta} = E_M - E_K$$

donde E_M es la energía del electrón en la capa M. Generalmente, sólo las líneas K son útiles en la difracción de rayos X, ya que las líneas de longitud de onda mayor son fácilmente absorbidas. La línea K_α tiene dos componentes, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, los cuales provienen de dos subniveles energéticos, III y II, de los tres en los que se subdivide el nivel energético L. Estos componentes tienen longitudes de onda tan próximas entre sí que dan lugar a líneas de difracción independientes sólo a altos ángulos de Bragg.

Sin embargo, como es más probable que el lugar vacío de la capa K sea ocupado por un electrón de la capa L que por uno de la capa M, entonces resulta que la línea K_α es más intensa que la línea K_β . Puesto que resultaría imposible excitar el nivel K sin excitar todos los demás niveles, radiación perteneciente a las demás series surgirá una vez que surge la serie K. El espectro característico de la capa L se origina de la misma forma; un electrón es sacado fuera del nivel L y su sitio es ocupado por un electrón de los niveles exteriores.

Para propósitos de este trabajo se utilizan rayos X característicos del Cu, cuyas longitudes de onda son [Amigo, 1981; pág. 141]: 1.540Å ($K_{\alpha 1}$), 1.544Å ($K_{\alpha 2}$) y 1.392Å (K_β).

Las líneas K surgen en el espectro atómico a partir de un cierto voltaje acelerador llamado “voltaje de excitación K” (V_K), que es el voltaje mínimo necesario para excitar la radiación característica K, es decir, para quitar electrones de la capa K. El voltaje de

excitación puede ser calculado por una ecuación similar a la Ec. III.6. Por ejemplo, calculemos V_K en un tubo de rayos X con blanco de Cu. Los electrones acelerados con un voltaje acelerador igual al voltaje de excitación de la capa K golpearán en dicho blanco con una energía W_K igual a:

$$W_K = eV_K$$

Pero, suponiendo que toda la energía W_K de los electrones viajeros se utilice para quitar electrones de la capa K de los átomos de Cu del blanco y que el hueco electrónico sea ocupado por un electrón de capa superior a la K y suponiendo también que asociado a esta transición electrónica se emita un fotón, entonces la longitud de onda de este fotón se suele representar como λ_K , y la energía de este fotón es:

$$W_K = \frac{hc}{\lambda_K}$$

Así, de las dos últimas ecuaciones podemos escribir

$$eV_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad \text{y, despejando:} \quad V_K = \frac{hc}{e\lambda_K}$$

Sustituyendo los valores de las constantes físicas de una manera similar a como se hizo para llegar a la Ec. III.7, se tiene

$$V_K = \frac{12400}{\lambda_K} \text{ eV}$$

En esta última ecuación, a λ_K se le llama “arista de absorción K”, y para el Cu es igual a 1.38059 \AA [Cullity, 1978; pág. 509], por lo que obtenemos:

$$V_K = 8.981 \times 10^3 \text{ eV}$$

En general, para cualquier línea característica, un aumento del voltaje acelerador sobre el voltaje de excitación de esa línea, aumenta la intensidad de la línea característica, pero no cambia su longitud de onda. La intensidad de una línea característica, medida a partir del espectro continuo, no solo depende de la diferencia del voltaje aplicado V y el voltaje de excitación para esa línea sino también de la corriente i del tubo. En particular, para una línea K, la intensidad viene dada por la siguiente expresión:

$$I_K (\text{espectro discreto}) = Bi(V - V_K)^n$$

donde B es una constante de proporcionalidad, V_K es el voltaje de excitación de la capa K, y n es una constante con un valor aproximado de 1.5.

IV. GEOMETRÍA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR UN CRISTAL.

IV.1. Introducción.

Me apoyaré en el principio de Huygens–Fresnel con el fin de deducir la Ley de Bragg al final de esta sección. Dicha deducción se hará en dos partes. La primera parte, consistirá en exhibir que cuando incida en un cristal un haz de rayos X de longitud de onda λ , cada uno de los planos de la red cristalina dispersa estos rayos con un ángulo de dispersión θ_{dis} que es igual al ángulo de incidencia θ_{inc} , medidos ambos con respecto al plano mismo. Para esta demostración se usará el principio de Huygens–Fresnel. La segunda parte se basa en el resultado antes dicho pero aplicado simultáneamente a dos planos vecinos de una misma familia de planos (hkl) de distancia interplanar d_{hkl} , y, luego, se deduce la condición geométrica que debe de satisfacerse entre d_{hkl} , λ y θ ($= \theta_{dis} = \theta_{inc}$) para que los haces dispersados por ambos planos se refuercen en un frente de onda común.

IV.2. El principio de Huygens-Fresnel aplicado a la difracción.

El principio de Huygens-Fresnel se basa en una construcción geométrica, la cual es ilustrada en la figura IV.1. Este principio nos dice cómo se propaga en el espacio, conforme transcurre el tiempo, un frente de onda electromagnética. Básicamente, este principio hace mención a lo siguiente: todos los puntos (por ejemplo a, b y c) de un frente de onda (por ejemplo E) se toman como fuentes puntuales para la producción de “ondas secundarias” u “onduletas” (por ejemplo S, T y U), cuya morfología individual depende de las propiedades de anisotropía del medio de propagación. En particular, si el medio es isotrópico las onduletas tienen forma esférica. Éstas se propagan en el medio con la misma rapidez y frecuencia que las ondas que les dieron origen; y después de que ha transcurrido cierto tiempo, la nueva posición del frente de onda (por ejemplo F) está sobre una superficie tangente, y envolvente, a las ondas secundarias.

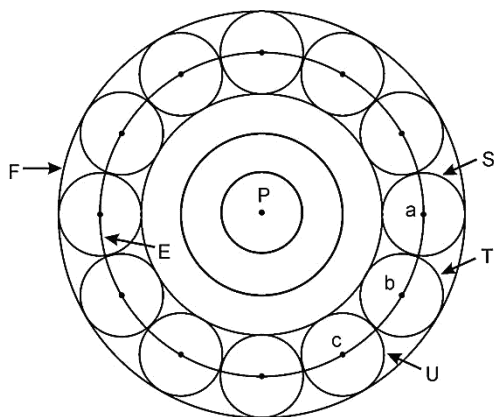
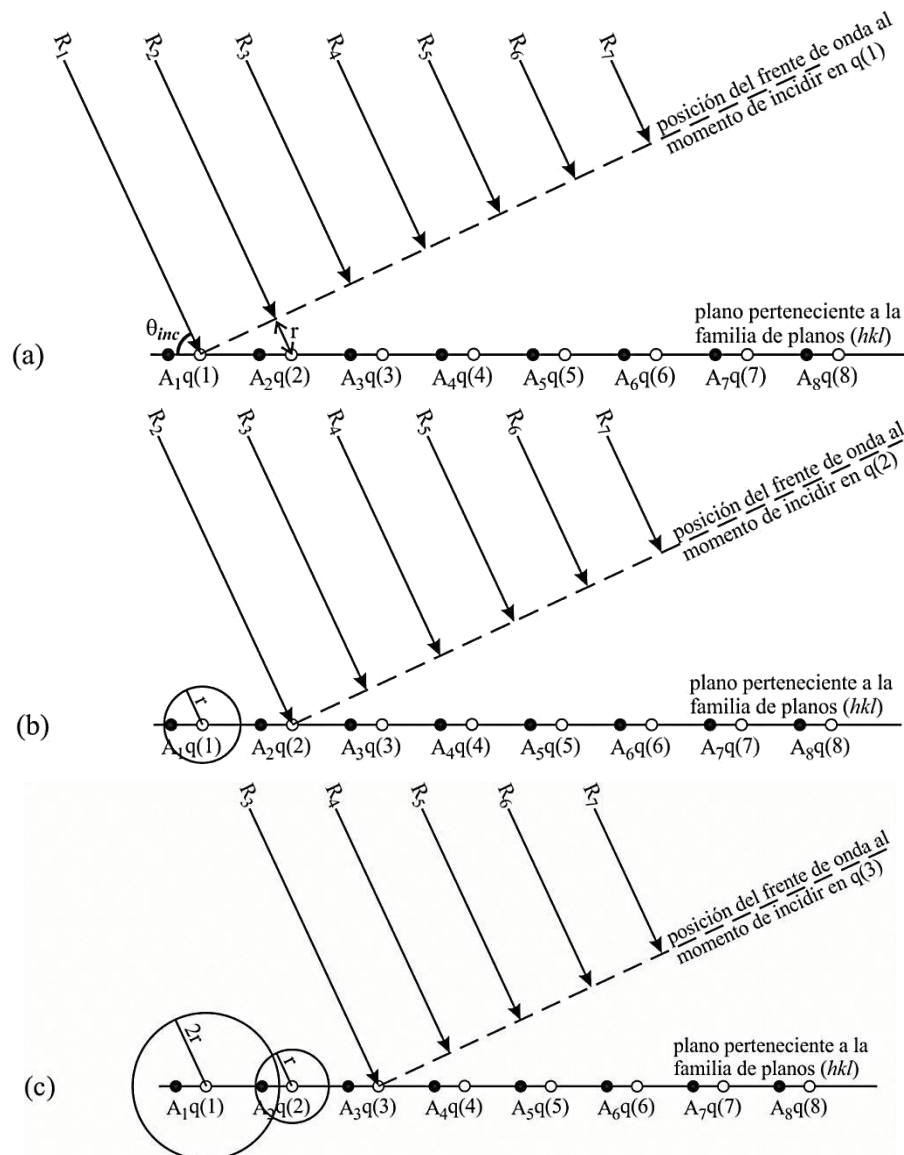


Figura IV.1. El punto P representa una fuente puntual de luz, inmersa en un medio isotrópico, que emite radiación en todas direcciones isotrópicamente. El frente de onda es una esfera; aquí sólo se representan los cortes en dos dimensiones de este frente de onda en diferentes instantes de su propagación. Todos los puntos de un frente de onda E (por simplicidad sólo se dibujan algunos puntos, por ejemplo: a, b y c) se toman como fuentes puntuales para la producción de ondas secundarias, por ejemplo: S, T y U. Un instante después de la producción de estas ondas secundarias, el nuevo frente de onda es la envolvente tangente a todas estas ondas secundarias. Esta envolvente F es otra esfera de tamaño más grande.

Enseguida, se aplicará este principio para analizar la geometría del fenómeno de difracción de rayos X por un cristal; para esto nos referiremos a las Figs. IV.2 (a, b, c y d). Supongamos que se hace incidir sobre un cristal un haz de rayos X, el cual está formado por rayos paralelos (por ejemplo, los rayos R_i en la figura) y en fase unos con otros (es decir, que la contribución senoidal a la magnitud de su vector eléctrico es igual para todos ellos). Este haz formará con los diferentes planos racionales del cristal ángulos distintos, ya que el valor de estos ángulos depende de la familia de planos (hkl) sobre la cual incide el haz de rayos X. En IV.2a, la línea punteada representa un frente de onda del haz de rayos X incidiendo, con un ángulo θ_{inc} , sobre un plano de la familia (hkl). Este plano está representado en la figura por sus correspondientes puntos de red (A_i) y a cada punto de red se le ha asociado un elemento diferencial de carga por ejemplo $q(1), \dots, q(8)$. El elemento diferencial de carga $q(1)$ dispersará isotrópicamente a R_1 . Cuando R_1 incide sobre $q(1)$ el rayo R_2 está a una distancia r de $q(2)$. Cuando R_2 llega a $q(2)$ (ver figura IV.2b), el frente de onda de la radiación dispersada por $q(1)$ habrá viajado una distancia igual a r (debido a que las velocidades de los haces incidente y dispersado son iguales entre sí) y será esférico (ya que estamos suponiendo que el medio tiene propiedades físicas isotrópicas), y el rayo R_3 se

encuentra a una distancia r de $q(3)$. Cuando R_3 llega a $q(3)$ (ver figura IV.2c), el frente de onda de la radiación dispersada por el elemento $q(2)$ habrá viajado una distancia igual a r ; el frente de onda de la radiación dispersada por el elemento diferencial de carga $q(1)$ habrá viajado una distancia igual a $2r$, y el rayo R_4 se encuentra a una distancia r del elemento diferencial de carga $q(4)$. Cuando R_4 llega a $q(4)$ (ver figura IV.2d), el frente de onda de la radiación dispersada por $q(3)$ habrá viajado una distancia r ; el frente de onda de la radiación dispersada por $q(2)$ habrá recorrido una distancia $2r$; el frente de onda de la radiación dispersada por $q(1)$ estará a una distancia $3r$ de $q(1)$, y el rayo R_5 está a una distancia r de $q(5)$. Se puede seguir este procedimiento infinitamente (ya que en un grano de sal se tiene alrededor de 10^{19} átomos).



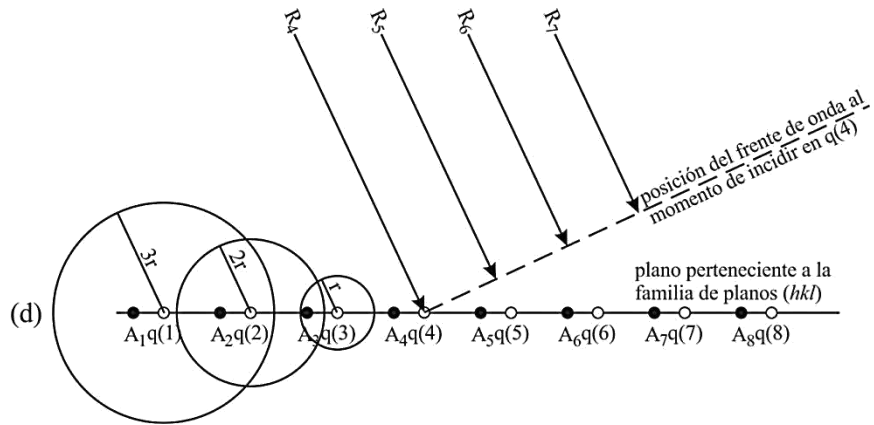


Figura IV.2. Aplicación del principio de Huygens-Fresnel para analizar la geometría del fenómeno de difracción de rayos X por un cristal.

De acuerdo con el principio de Huygens-Fresnel, la posición del nuevo frente de onda está dada por un cono cuyo manto es tangente a las ondas secundarias esféricas salientes. En la figura IV.3, se muestra un corte bidimensional de este cono (líneas de mayor grosor con vértice en el elemento diferencial de carga $q(7)$). Al nuevo frente de onda se le asocian rayos, perpendiculares a sí mismo. En la figura IV.3 se dibuja uno de estos rayos. Tales rayos forman el llamado “haz dispersado”.

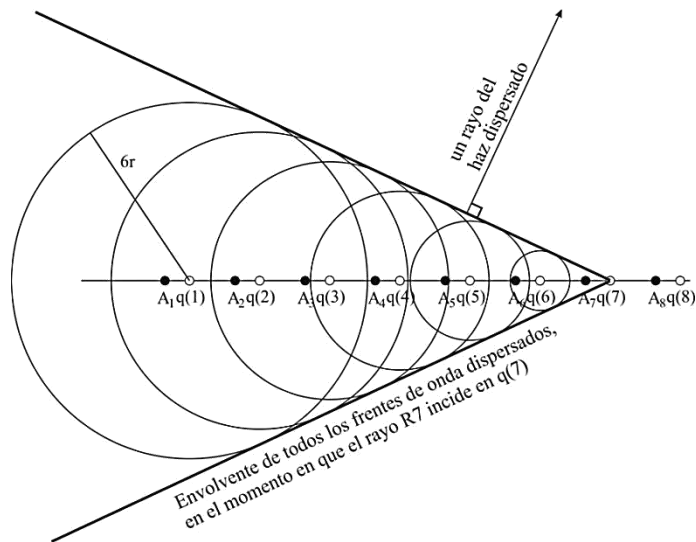


Figura IV.3. Corte bidimensional del frente de onda dispersado (líneas gruesas). Este frente de onda se construye, de acuerdo al principio de Huygens-Fresnel, como la envolvente de las ondulitas dispersadas (líneas delgadas) por todos los elementos dispersores, a un tiempo dado. Se muestra también uno de los rayos correspondientes al haz de rayos asociados al frente de onda dispersado.

Para comparar, en dirección, el haz dispersado con el haz incidente, podemos trasladar uno de los rayos dispersados y uno de los rayos incidentes tal que coincidan en un punto sobre un plano de la familia hkl , y luego, con la ayuda de un transportador, medir los ángulos que forman con respecto a este plano. Esto puede ilustrarse con la ayuda de la figura IV.4. En ésta se puede apreciar que ambos ángulos son iguales:

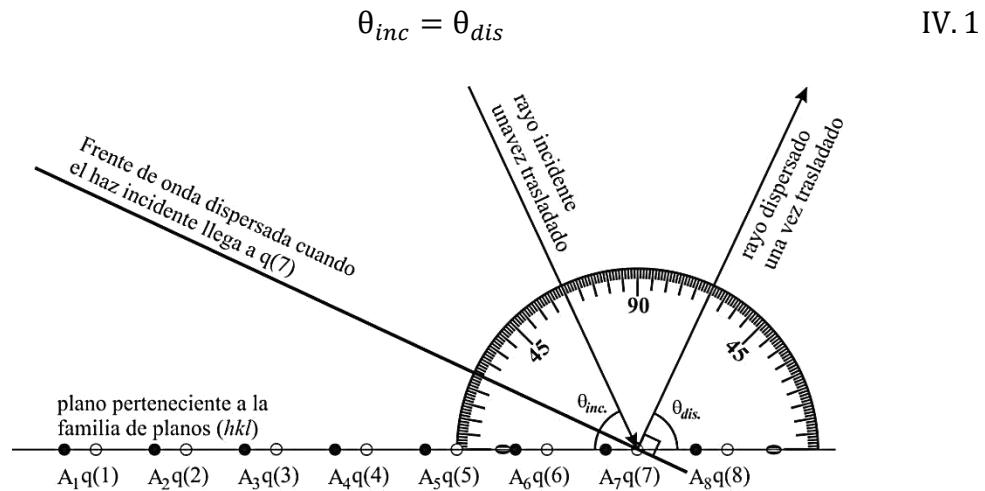


Figura IV.4. En este esquema un rayo del haz incidente y un rayo del haz dispersado se han trasladado con el fin de que pasen por un punto común, en el cual se ha colocado el centro de un transportador con el fin de hacer ver que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de dispersión.

IV.3. Ley de Bragg.

Hasta aquí sólo se ha demostrado que cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ_{inc} , en un plano constituido por puntos de red (cada uno de estos asociados a un elemento diferencial de carga) se forma un nuevo haz a causa de la dispersión. Y el ángulo de este haz dispersado (θ_{dis}) tiene el mismo valor al del ángulo del haz incidente. Otra manera de expresar lo anterior es decir, que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de dispersión ($\theta_{inc} = \theta_{dis}$). A continuación se tomará en cuenta este resultado para deducir la ley de Bragg, que cuando se cumple, origina el fenómeno de difracción.

En la figura IV.5, mostrando una sección plana de una red puntual tridimensional, los puntos de red se representan con puntos negros. En esta figura se han incluido también algunos elementos diferenciales de carga (puntos blancos) asociados a los puntos de red mostrados. Notemos que los puntos de red en la figura corresponden a dos planos paralelos de puntos de red, pertenecientes a la familia de planos hkl , espaciados entre sí por una

distancia d_{hkl} y normales al plano del dibujo. Si hacemos incidir un haz de rayos X, de longitud de onda λ , sobre el cristal, este haz formará un ángulo de incidencia θ_{hkl} con los planos hkl . De este haz, en la figura IV.5 se muestran, por conveniencia,

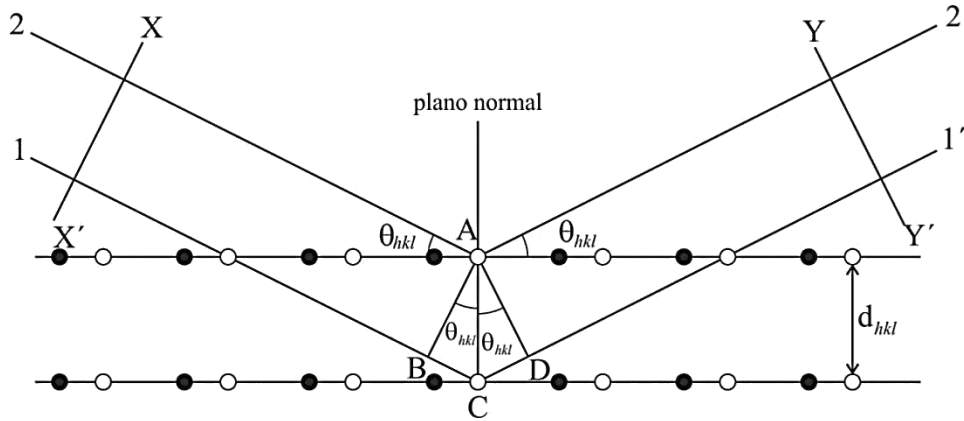


Figura IV.5. La difracción de un haz de rayos X por una familia de planos de red, solo tiene lugar si se cumple la ley de Bragg. Si la longitud de camino de un rayo dispersado en un plano difiere del recorrido por el rayo dispersado en el plano siguiente en un número entero de longitud de onda.

sólo aquellos rayos (1 y 2) que inciden sobre los elementos de carga A y C. Con ayuda de esta figura pasemos a cumplir el objetivo de esta sección. Aplicando lo demostrado en la sección anterior para los rayos 1 y 2, estos rayos serán dispersados por los elementos diferenciales de carga A y C, respectivamente, formando dos rayos (1' y 2'), con un ángulo θ_{hkl} de igual valor al del haz incidente. Dichos rayos estarán completamente en fase si su diferencia de camino entre los frentes de onda XX' y YY' ; es igual a un número entero (n) de longitudes de onda. En otras palabras que se cumpla con la siguiente igualdad:

$$\overline{BC} + \overline{CD} = n\lambda \quad \text{IV. 2}$$

Por otra parte, las distancias \overline{BC} y \overline{CD} , se pueden determinar en función de los ángulos θ_{hkl} , partiendo de la figura IV.5 se deduce que:

$$\overline{BC} = d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl} \quad \text{IV. 3}$$

$$\overline{CD} = d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl} \quad \text{IV. 4}$$

Sustituyendo los miembros derechos de las ecuaciones IV.3 y IV.4 en la ecuación IV.2 obtenemos:

$$\begin{aligned} d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl} + d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl} &= n\lambda \\ 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl} &= n\lambda \end{aligned} \quad \text{IV. 5}$$

Esta última ecuación es conocida como la Ley de Bragg. Nos permite conocer el ángulo de difracción, θ_{hkl} , en términos de la longitud de onda y de la distancia interplanar d_{hkl} de la familia de planos hkl .

V. EL MÉTODO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR POLVOS.

V.1. El método de polvos.

El método de polvos consiste en irradiar con un haz de rayos X un cristal reducido a polvo y detectar los haces difractados provenientes del polvo. Este método suele seguirse con la ayuda de cámaras de difracción de rayos X o de un difractómetro de rayos X. En este capítulo se explicará este último enfoque. En particular, se tratará la geometría del fenómeno de difracción de rayos X por un cristal pulverizado montado éste en un difractómetro marca Siemens modelo D5000.

V.2. Principio general del método de polvos.

El principio general del método de polvos se basa en el hecho de que la muestra está pulverizada y que al depositarla en el portamuestras los granos del polvo quedan, en principio, acomodados de manera azarosa. Estos granos están formados por cristalitos y, entonces, las diferentes familias de planos (hkl) en estos cristalitos quedan también orientadas al azar en el espacio dentro del portamuestras. Por tal azaridad, todas las familias de planos cuyas distancias interplanares sean tales que puedan satisfacer la Ley de Bragg, para rayos X de una longitud de onda dada, tendrán la misma probabilidad de difractar. Las Figs. V.1 (a) y (b) representan sólo dos orientaciones de una infinidad de orientaciones posibles, en las que una familia de planos A(hkl) y una familia de planos idéntica B(hkl) en otro cristalito pueden estar orientadas formando el mismo ángulo θ con el haz incidente. En la figura V.1 (c), se ve que los haces difractados correspondientes a estas orientaciones definen un cono coaxial con el haz incidente y de ángulo semiápico igual a 2θ .

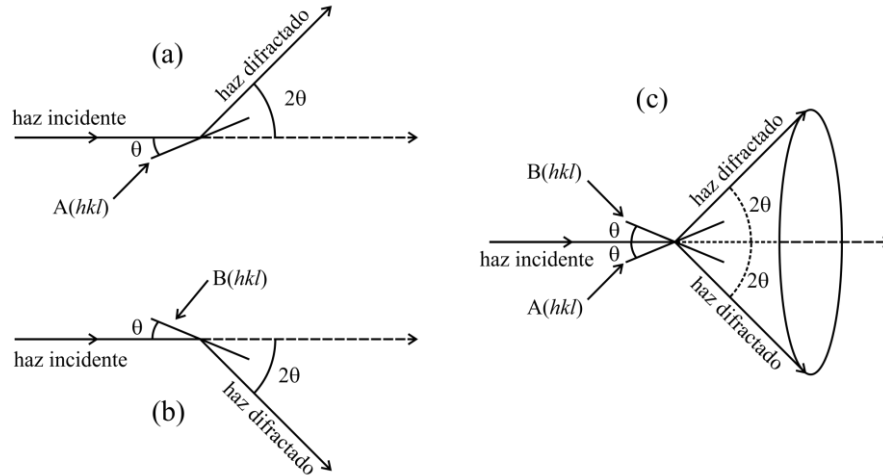


Figura V.1. (a) y (b) muestran familias de planos $A(hkl)$ y $B(hkl)$, respectivamente, que forman un ángulo de Bragg θ con respecto al haz incidente, de tal manera que los haces difractados por la familia de planos (hkl) forman un ángulo 2θ con respecto al haz incidente. En (c), los haces difractados por $A(hkl)$ y $B(hkl)$ se ve que delimitan un cono coaxial con el haz incidente y de ángulo semiápico igual a 2θ .

V.3. Geometría de difracción.

V.3.1. Arreglo general.

En esta sección nos ayudaremos de la nomenclatura mostrada en la figura V.2 para especificar las partes del difractómetro. Se le llama “brazo primario” del difractómetro al conjunto formado por la torreta (A) del tubo de rayos X (B), la cual da soporte y protege a este tubo, y la rendija fija de divergencia (C). En el llamado “brazo secundario” están las rendijas de dispersión (D), la rendija Soller (E), la de entrada al monocromador (F) y la de entrada al detector (G). En este brazo también están el monocromador (H) y el contador (I), cuya posición en 2θ puede ser leída en la escala graduada (J) del goniómetro. El sujetador (K) del portamuestras (L) está acoplado mecánicamente al brazo secundario de manera tal que un giro de K por θ grados se lleva a cabo, simultáneamente, con un giro del brazo secundario por 2θ grados. Este acoplamiento asegura que los ángulos de incidencia y de difracción, en caso de haberla, sean siempre iguales entre sí, con respecto al plano de trabajo de L y, por lo tanto, a la superficie expuesta del espécimen (M).

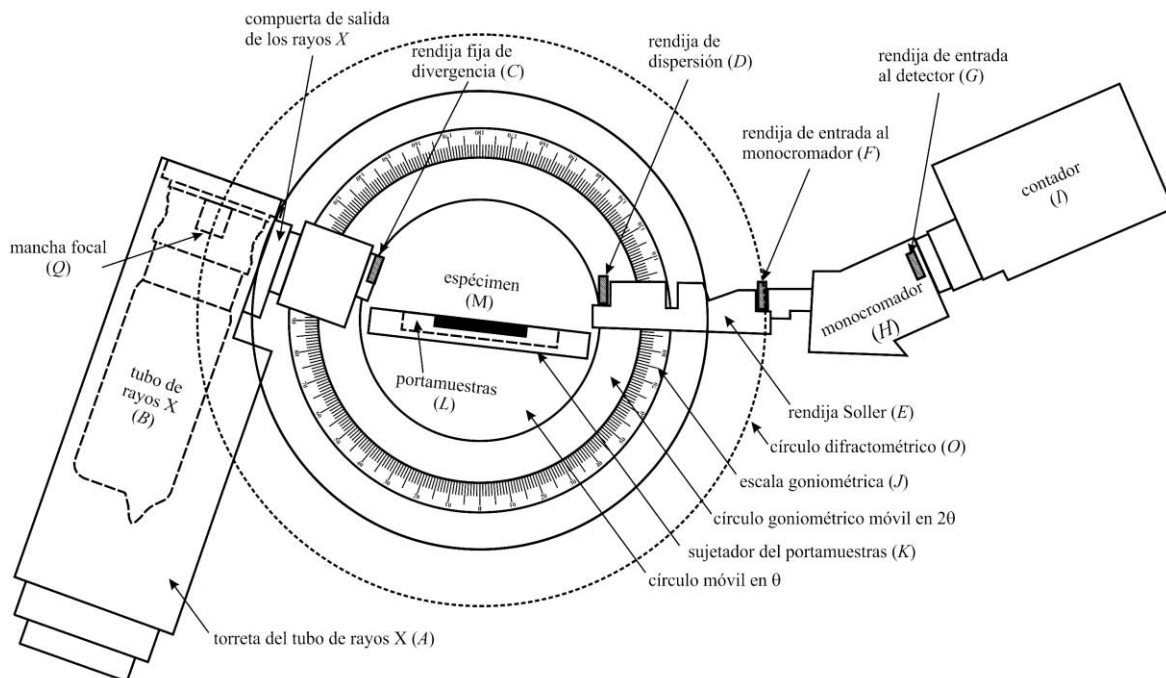


Figura V.2. Esquema del difractómetro de polvos Siemens D5000 de Laboratorio de Cristalografía y Rayos X del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México (la nomenclatura se cita en el texto [Siemens, 1989]).

V.3.2. Geometría Bragg-Brentano.

Otro acoplamiento mecánico interesante, en el difractómetro de polvos, es aquel en el que la línea focal (Q) del tubo de rayos X y la rendija F (en nuestro caso, o bien, al detector en caso de que no se cuente con un monocromador) son siempre tangentes y perpendiculares a un mismo círculo, llamado “círculo difractométrico” (O), cuyo centro está en el eje del goniómetro. Este acoplamiento, que da lugar a la llamada “geometría de Bragg-Brentano”, se ilustra en la figura V.3. Inicialmente, hay que darnos cuenta que F y Q estarán sobre O para cualquier posición de G . Debido a su acoplamiento mecánico con I , la superficie expuesta de M siempre será tangente a un círculo, llamado de “focalización” (P), cuyo centro está en la normal a tal superficie. El uso de un espécimen plano causa ensanchamiento en el haz difractado y, además, un pequeño corrimiento angular, particularmente en ángulos 2θ menores a 60° ; ambos efectos se pueden reducir al disminuir la apertura de C pero, entonces, habrá también una reducción en la intensidad del haz que incide sobre la muestra. Para obtener una perfecta focalización en F , se requeriría que M fuera curva para acoplarse perfectamente a P .

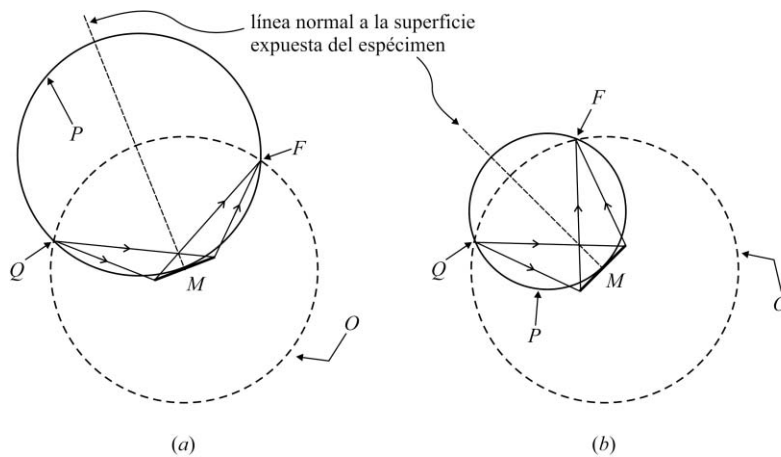


Figura V.3. El círculo de focalización es de tamaño variable. Su radio es mayor cuando el ángulo 2θ disminuye (a) y menor cuando el ángulo 2θ aumenta (b).

V.3.3. Óptica de los rayos X.

A continuación, describo la trayectoria que sigue el haz de rayos X en un difractor de polvos y, también, cómo modifican a este haz los diferentes componentes del difractor. El tubo de rayos X, el cual está fijo, tiene en su ánodo una placa de cobre o “blanco” sobre el cual inciden los electrones viajeros dentro del tubo (ver sección III.2). El área de incidencia o “área focal” es rectangular. Los rayos X son generados omnidireccionalmente en el área focal de tal forma que esta área es vista como una “línea focal” por el espécimen. Aquellos rayos cuyas direcciones sean tales que atraviesen la ventana del tubo para salir por la compuerta de la torreta llegarán a la rendija de divergencia. Ésta restringe el área que es irradiada en el espécimen. El portamuestras se coloca en el sujetador del difractor de tal manera que la superficie expuesta del espécimen sea coplanar al plano principal del sujetador. Éste y por lo tanto, también, el portamuestras con el espécimen, gira con respecto al eje goniométrico conforme el difractograma avanza. Los haces difractados por el espécimen se encuentran con la rendija de dispersión, la cual suprime la dispersión no deseada en las direcciones perpendiculares (llamadas “direcciones horizontales”) al eje goniométrico. Enseguida, el haz se dirige a la rendija Soller, la cual delimita la divergencia del haz en la dirección paralela al eje goniométrico (llamada “dirección vertical”). Posteriormente, el haz atraviesa la rendija de entrada al monocromador, de cuya abertura depende la resolución angular del difractor. Después, el haz llega al monocromador (un monocristal de grafito), el cual separa por difracción la radiación k_β de la radiación k_α . Ésta última es dirigida a la rendija

de entrada al detector, que en nuestro caso es de centelleo. Este detector está formado básicamente por un cristal llamado “centellador”, el cual en nuestro caso es NaI, y un tubo fotomultiplicador (ver figura V.4).

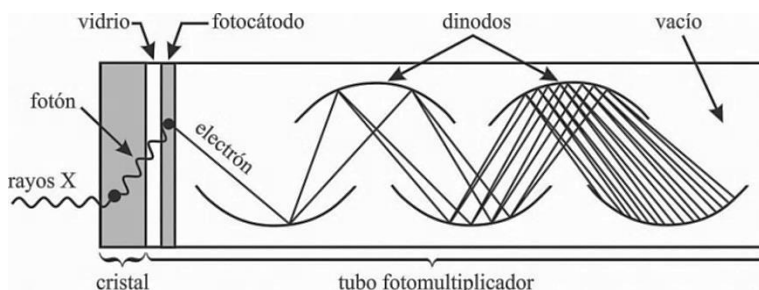


Figura V.4. Esquema de un detector de centelleo.

V.4. El Centellador.

El fenómeno de centelleo en los materiales inorgánicos depende de los estados de energía electrónica de la impureza dentro de la red cristalina anfitriona. Estos estados están determinados por la configuración electrónica de la impureza y por la estructura cristalina del centellador, es decir, el entorno electrónico de la impureza dentro del centellador. Como se muestra en la figura V.5, los electrones en materiales aislantes o semiconductores sólo pueden ocupar bandas discretas de energía. La banda inferior, llamada “banda de valencia”, representa a los electrones que están esencialmente vinculados a los sitios de red mientras que la banda superior, llamada “banda de conducción”, representa a los electrones que tienen energía suficiente para desplazarse libres a través del cristal. La separación entre estas bandas suele llamarse “banda prohibida”. En un cristal puro de NaI no hay electrones en la banda prohibida. La absorción de energía por un cristal puro de NaI puede dar como resultado la excitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. El regreso de los electrones a la banda de valencia, seguido por la emisión de un fotón, es un proceso de desexcitación del sistema NaI. Este proceso es muy ineficiente. Además, como la diferencia de energía entre las bandas de conducción y de valencia es considerable, entonces el fotón emitido no entraría en el espectro visible.



Figura V.5. Estructura de bandas de energía de un centellador cristalino activado.

Al cristal de NaI se le añade [Curran, 1953; pág. 83], como impureza, una pequeña cantidad de iones Tl^+ ($Z=81$), para aumentar la probabilidad de emisión de fotones visibles durante la desexcitación. A las impurezas Tl^+ se les llama “activadores”. Los activadores crean sitios especiales en la red del NaI ya que se introducen sustitucionalmente en los lugares del Na^+ ($Z=11$). Puesto que el radio del ion Tl^+ es mayor que el radio del ion Na^+ (1.44\AA y 0.95\AA , respectivamente [Cotton, 1976; pág. 59]) entonces el entorno iónico de la impureza sustitucional se modifica radialmente con respecto al entorno iónico del ion Na^+ en un cristal anfitrión puro. Esta modificación origina que el campo cristalino local en el sitio de la impureza tenga una intensidad mayor que el campo cristalino local en el sitio del ion Na^+ en un cristal anfitrión puro. Esta diferencia en intensidades es la responsable de que se creen estados permitidos de energía en lo que era la banda prohibida en el NaI puro. A través de estos estados el sistema $NaI:Tl^+$ puede desexcitarse. Esto se logra cuando los electrones en la banda de conducción del NaI transfieren un poco de su energía a los iones de Tl^+ . Los iones excitados de Tl^+ vuelven a su estado base liberando en forma de fotones la energía que absorbieron. Debido a que esta energía es pequeña en comparación a la energía liberada por desexcitamiento a través de toda la banda prohibida del NaI, esta transición puede generar la emisión de un fotón visible. La estructura de las bandas de energía en la red cristalina anfitriona determina el espectro de emisión del centellador.

Un fotón de rayos X que pasa por un cristal de NaI impurificado con Tl creará un gran número de pares electrón-hueco originados por la elevación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del NaI. El hueco, que es de carga positiva, se desplazará rápidamente a la ubicación de un activador, ionizándolo. Esta ionización es posible ya que la energía de ionización de la impureza es menor que la energía de ionización de uno de los iones de la red del NaI. Mientras tanto, el electrón libre emigra a través del cristal hasta encontrarse con un activador ionizado. El electrón puede unirse a

este activador, creando una configuración neutral que puede tener su propio conjunto de estados de energía excitados. Estos estados se muestran en la figura V.5 como líneas horizontales en la zona prohibida. Si el activador adquiere un estado que pertenece a una configuración excitada con una transición permitida hacia el estado base, entonces su desexcitación se produce muy rápidamente y con gran posibilidad de emitir el fotón correspondiente. Si el activador se escoge adecuadamente entonces el fotón emitido estará en el intervalo de energías visibles. La vida media típica para el estado excitado estará en el intervalo de 50 a 500ns. Debido a que el tiempo de migración del electrón es mucho más corto que esta vida media, todas las configuraciones excitadas de la impureza se forman prácticamente a la vez y, posteriormente, se desexcitan con esta vida media. Es el tiempo de decaimiento de estos estados el que determina el tiempo característico del centelleo.

V.5. El Tubo Fotomultiplicador.

El tubo fotomultiplicador es un recipiente de vidrio sellado al alto vacío. Está provisto de un fotocátodo, siendo éste de un material fotosensible, generalmente de una combinación de cesio y antimonio. Los fotones, al incidir en el fotocátodo, desprenden algunos de sus electrones. Éstos son atraídos y acelerados por una serie de electrodos, llamados dínodos, contra los que se impactan; en cada impacto se desprenden varios electrones, los cuales, a su vez, se impactan con el siguiente dínodo y desprenden más electrones, y así sucesivamente. El fotocátodo y la serie de dínodos están conectados entre sí, de tal manera que cada dínodo tiene un potencial eléctrico de 100 volts por arriba del dínodo anterior. El factor de multiplicación en cada dínodo es alrededor de cuatro. Así, la ganancia total de un tubo fotomultiplicador con diez etapas de dínodos es 4^{10} (=1,048,576), la cual es del orden de 10^6 . Por lo tanto, el ánodo recibirá una avalancha de electrones la cual da lugar a una señal eléctrica lo suficientemente grande como para poder ser medida por los circuitos de conteo del difractor.

VI. LOS MÉTODOS DE ESPECTROMETRÍA ÓPTICA DE ABSORCIÓN Y FLUORESCENCIA.

VI.1. El método de absorción óptica.

El método espectrofotométrico de absorción óptica tiene como objetivo el conocer las propiedades ópticas de absorción de un material. Este método consiste en hacer incidir luz de diferentes longitudes de onda (λ) y cierta intensidad (I_0) sobre una muestra del material de interés y, luego, medir la intensidad (I) de la luz que pasó a través de la muestra para cada longitud de onda. Según la llamada “Ley de Beer-Lambert” [Tipler, 1980; pág. 124], la intensidad de la luz que atraviesa la muestra es directamente proporcional a la intensidad de la luz incidente. La constante de proporcionalidad es igual a la exponencial negativa del producto del llamado “coeficiente de absorción” (α) de la muestra por el espesor (s) de la muestra. Esta ley es:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)s} \quad \text{VI. 1}$$

Ahora, usando un modelo simple del material absorbente, se tratará de explicar el origen físico de α . En este modelo, de teoría clásica, supondremos que: a) los electrones, de masa m y carga $-e$, están ligados al material por una fuerza \mathbf{F}_H tipo Hooke [Resnick, 1999; Vol. 1, pág. 154], es decir, $\mathbf{F}_H = -k\mathbf{x}$, donde k es la llamada “constante de restitución del resorte” y \mathbf{x} es la posición del electrón con respecto a su posición de equilibrio; b) sobre los electrones en movimiento actúa una fuerza de rozamiento \mathbf{F}_r , también llamada “fuerza de amortiguamiento”, la cual es proporcional al negativo de la velocidad $\dot{\mathbf{x}}$ ($= d\mathbf{x}/dt$) de los electrones y a m , y cuya constante de proporcionalidad se simboliza por γ , es decir, $\mathbf{F}_r = -\gamma m\dot{\mathbf{x}}$. Ahora, se aplica sobre el material un campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$, el cual genera una fuerza \mathbf{F}_e sobre el electrón. Esta fuerza es igual [Resnick, 1999; Vol. 2, pág. 26] al producto de la carga del electrón $-q_e$ ($q_e = 1.60 \times 10^{-19}$ *Coulombs*) por $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$. Así, en resumen, la fuerza total \mathbf{F}_T que actúa sobre un electrón en el material modelado y bajo un campo eléctrico es:

$$\mathbf{F}_T = -k\mathbf{x} - \gamma m\dot{\mathbf{x}} - q_e\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$$

Recordemos que en un movimiento armónico simple la constante de restitución k es igual a $\omega_0^2 m$, donde ω_0 simboliza la frecuencia natural [Resnick, 1999; Vol. 1, pág. 357] del sistema, por lo que la ecuación anterior se reescribe así:

$$\mathbf{F}_T = -\omega_0^2 m \mathbf{x} - \gamma m \dot{\mathbf{x}} - q_e \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad \text{VI. 2}$$

y si, a continuación, usamos la segunda Ley de Newton, la cual es:

$$\mathbf{F}_T = m \ddot{\mathbf{x}} \quad \text{VI. 3}$$

entonces, igualando los miembros derechos de VI.2 y VI.2 3 tenemos:

$$m \ddot{\mathbf{x}} = -\omega_0^2 m \mathbf{x} - \gamma m \dot{\mathbf{x}} - q_e \mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$$

Rearreglando la última ecuación, se tiene:

$$m(\ddot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x} + \gamma \dot{\mathbf{x}}) = -q_e \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad \text{VI. 4}$$

Si $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ varía armónicamente en el tiempo con una frecuencia ω como $e^{-i\omega t}$, entonces la Ec. VI.4 se puede escribir como:

$$m \ddot{\mathbf{x}} + m \gamma \dot{\mathbf{x}} + m \omega_0^2 \mathbf{x} = -q_e \mathbf{E}(\mathbf{x}) e^{-i\omega t} \quad \text{VI. 5}$$

De esta forma, nuestro modelo describe al electrón como un oscilador armónico ($m \omega_0^2 \mathbf{x}$) amortiguado ($m \gamma \dot{\mathbf{x}}$) y reforzado ($-q_e \mathbf{E}(\mathbf{x}) e^{-i\omega t}$). Si resolvemos la Ec. VI.5 (ver apéndice A), y sustituimos el resultado en la definición [Jackson, 1975; pág. 155] del momento dipolar \mathbf{p} para una carga $-q_e$ desplazada de su posición de equilibrio por el vector \mathbf{x} :

$$\mathbf{p} = -q_e \mathbf{x} \quad \text{VI. 6}$$

entonces el momento dipolar debido a un electrón que está bajo la acción de las tres fuerzas mencionadas en el párrafo anterior, es:

$$\mathbf{p} = \frac{q_e^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}_p) e^{-i\omega t}}{m[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma]} \quad \text{VI. 7}$$

Supongamos que en el material bajo estudio hay N moléculas por unidad de volumen, con Z electrones por molécula. Además de que en cada molécula hay f_j electrones tales que tienen la misma frecuencia natural de oscilación ω_0 digamos ω_j de manera que se satisface $\sum f_j = Z$ donde la sumatoria corre sobre j . Es necesario introducir al subíndice j debido a que dentro de una molécula los electrones están en diferentes sitios, y por lo tanto, experimentan diferentes frecuencias naturales y diferentes coeficientes de amortiguamiento. Por lo tanto, en lugar de una ω_0 y una γ comunes para todos los electrones, habrá una ω_j y una γ_j , para cada uno de los f_j electrones. De esta manera, la polarización inducida \mathbf{P} de un material con N moléculas por unidad de volumen y Z electrones por molécula, con j diferentes frecuencias naturales de oscilación y constantes de amortiguamiento, esta dada por:

$$\mathbf{P} = \sum_j N \mathbf{p}_j$$

Sustituyendo la Ec. VI.7 en la última expresión:

$$\mathbf{P} = \frac{Ne^2}{m} \left(\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \right) \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad \text{VI. 8}$$

Bajo la suposición de que el material bajo estudio es isotrópico y su respuesta ante un campo eléctrico \mathbf{E} es lineal, se cumple que la polarización inducida en dicho material es paralela a \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E} \quad \text{VI. 9}$$

donde la constante de proporcionalidad χ_e se llama la “susceptibilidad eléctrica” del medio. Si sustituimos \mathbf{P} , dada en VI.9, en la definición del desplazamiento eléctrico [Jackson, 1975; pág. 145] $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ entonces:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\chi_e \mathbf{E} = (1 + 4\pi\chi_e)\mathbf{E} \quad \text{VI. 10}$$

$(1 + 4\pi\chi_e)$ es conocido como la “constante dieléctrica” ϵ .

Reescribiendo VI.10, destacamos que \mathbf{D} es proporcional a \mathbf{E} :

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad \text{VI. 11}$$

Ahora, comparando las Ecs. VI.8 y VI.9 se deduce que:

$$\chi_e = \frac{Ne^2}{m} \left(\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \right) \quad \text{VI. 12}$$

Sustituyendo este último resultado en la expresión de ϵ en términos de χ_e obtenemos:

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \frac{Ne^2}{m} \left(\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \right) \quad \text{VI. 13}$$

Notemos que en la ecuación anterior $\epsilon(\omega)$ es compleja. Por lo general, γ_j en esta ecuación es pequeña comparada con ω_j (también llamada “frecuencia de resonancia” de los electrones j), lo cual significa que $\epsilon(\omega)$ es aproximadamente real para muchas frecuencias. Analizando la diferencia $(\omega_j^2 - \omega^2)$, que se encuentra en el denominador de la sumatoria en la ecuación bajo análisis, se puede notar el hecho de que tal diferencia es positiva para $\omega < \omega_j$ y negativa para $\omega > \omega_j$. Este hecho significa que a bajas frecuencias, es decir, frecuencias menores que ω_j para toda j , todos los términos de la suma en la ecuación

contribuyen con el signo positivo y $\epsilon(\omega)$ resulta mayor que uno. Para frecuencias mayores que ω_j para toda j , todos los términos de la suma en la ecuación contribuyen con el signo negativo y $\epsilon(\omega)$ resulta menor que uno. Cuando $\omega = \omega_j$, la parte real del denominador del término j -ésimo en la ecuación desaparece y entonces la sumatoria tendrá un término de valor muy grande, ya que γ_j es muy pequeña y puramente imaginaria. En la figura VI.1 se pueden observar las partes real e imaginaria de $\epsilon(\omega)$ alrededor de dos frecuencias de resonancia sucesivas (ω'_j y ω''_j), la llamada “dispersión normal” está asociada al incremento de la parte $\text{Re } \epsilon(\omega)$, mientras que la llamada “dispersión anómala” es asociada con el aumento de la parte $\text{Im } \epsilon(\omega)$. Así la dispersión normal ocurre para toda ω excepto para una ω que esté en la vecindad de una frecuencia resonante.

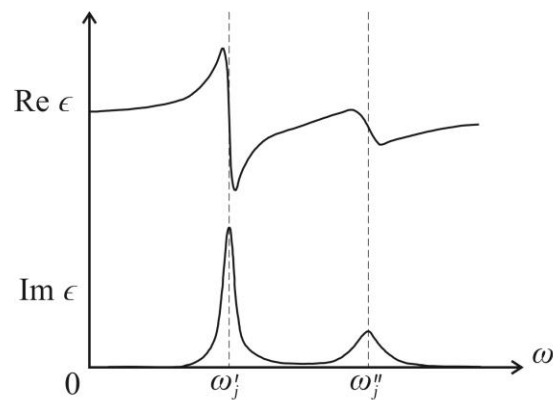


Figura VI.1. Partes real e imaginaria de la constante dieléctrica en las vecindades de dos frecuencias de resonancia sucesivas ω'_j y ω''_j

Dado que una parte imaginaria positiva representa para ϵ una disipación de energía desde la onda electromagnética hacia el medio, las regiones donde $\text{Im } \epsilon(\omega)$ es grande son llamadas regiones de “absorción resonante”.

Para fenómenos de absorción no muy fuertes y fenómenos de absorción en los que la onda electromagnética cede energía al medio durante la dispersión, el coeficiente de absorción α (Ec. VI.1) se relaciona con la recién discutida constante dieléctrica ϵ así [Jackson, 1975; pág. 287]:

$$\alpha = \frac{\text{Im } \epsilon(\omega)}{\text{Re } \epsilon(\omega)} \beta$$

donde $\beta = \sqrt{\text{Re } \epsilon} \omega / c$.

Para aterrizar al campo de la experimentación la teoría recién expuesta, se muestra a continuación (ver figura VI.2) un espectro de absorción del ion Eu^{2+} inmerso sustitucionalmente como impureza (al 0.1%) en una red cristalina de tipo halogenuro alcalino, en particular, de la solución sólida $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br}$. En este espectro, se pueden

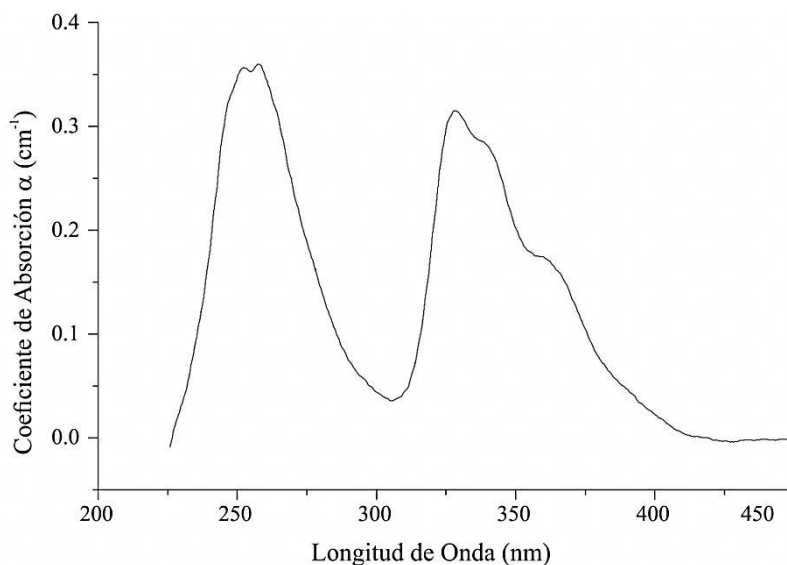


Figura VI.2. *Espectro de absorción óptica de la impureza iónica Eu^{2+} en la solución sólida $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br}$, templada de 773 K a temperatura ambiente y, después, añejada a 473 K durante 46 horas. Este espectro fue tomado con el espectrofotómetro Varian Cary 50.*

observar dos bandas de absorción, una con su máximo alrededor de 255nm y la otra con su máximo cerca de 330nm. Hacemos notar la similitud morfológica de los perfiles dados en las Figs. VI.1 (gráfica inferior) y VI.2. Esta similitud ya puede tomarse como una evidencia de que las bandas de absorción experimentales, son debidas (a causa de que el espécimen tiene longitudes de onda cercanas a ciertas frecuencias de resonancia características del ion Eu^{2+} dentro de la matriz anfitriona) a lo que hemos llamado absorción resonante. En el siguiente capítulo, intentaré explicar los detalles de esta absorción resonante. Por ahora, me dedicaré a describir el aparato con el que se registró el espectro mostrado en la figura VI.3.

VI.2. Espectrofotómetro de absorción.

El aparato que se usó en estos trabajos de tesis fue el espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 50. Se explicará enseguida tanto la trayectoria de la luz dentro de este

espectrofotómetro como también los fenómenos físicos que se van produciendo a lo largo de tal trayectoria. Nos auxiliaremos del diagrama mostrado en la figura VI.3.

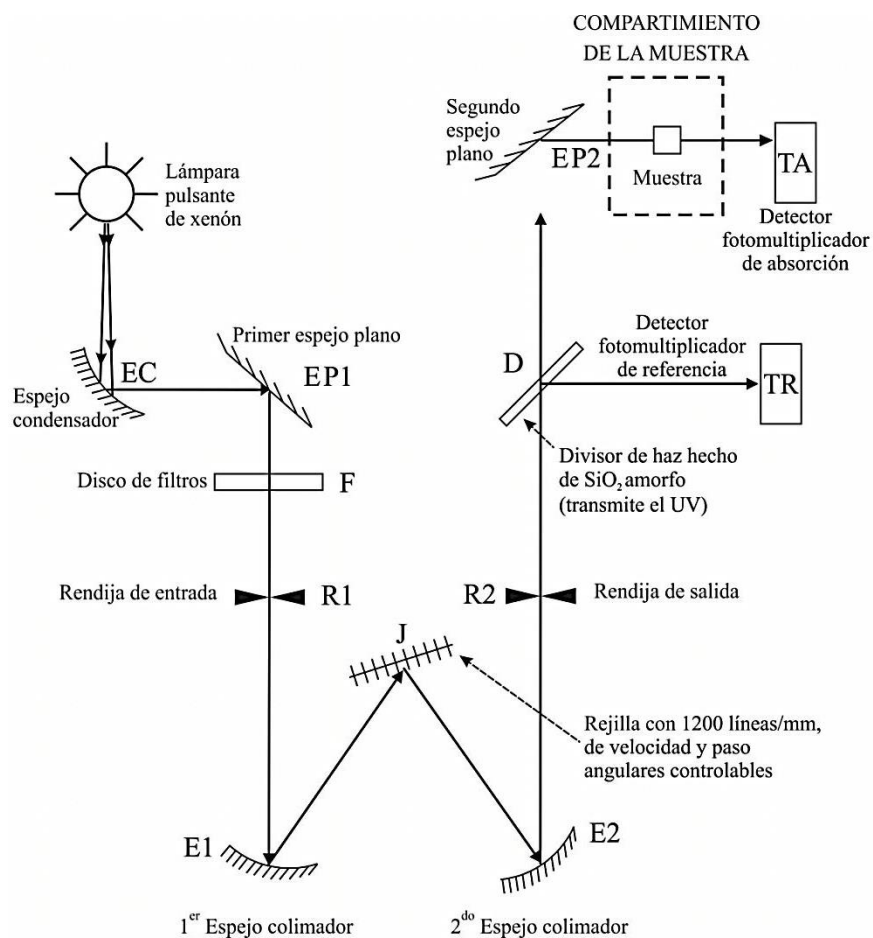


Figura VI.3. Diagrama general del camino óptico seguido por la luz en el espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 50.

La fuente de luz es una lámpara pulsante de xenón. La luz de ésta es condensada por un espejo (EC) hacia un espejo plano (EP1) el cual refleja la luz hacia un disco de filtros (F). Estos filtros permiten pasar solo la luz de un determinado ancho de banda, bloqueando así la luz difractada en órdenes superiores. Los anchos de banda accesibles son: 226-370nm, 370-570nm, 570-720nm y 720-1100nm. Además, el disco de filtros cuenta con una posición abierta, otra cerrada y una de orden cero. El ancho de banda es seleccionado automáticamente por el programa de cómputo. La selección de este ancho de banda depende de la longitud de onda con la que se esté trabajando.

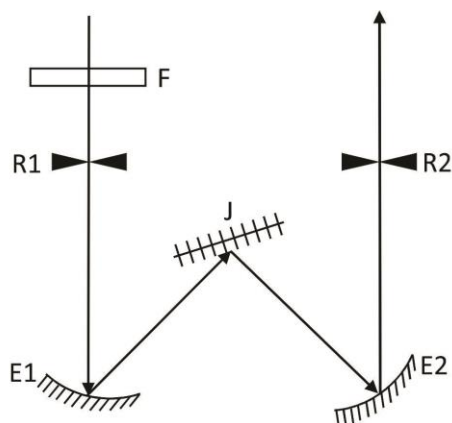


Figura VI.4. *Monocromador tipo Czerny-Turner.*

Después de atravesar F la luz se dirige hacia un monocromador tipo Czerny-Turner. Este diseño consta (figura siguiente) de dos rendijas fijas, una de entrada R1 y una de salida R2, dos espejos colimadores E1 y E2, y una rejilla de difracción J.

La luz que filtra F se enfoca en R1, la cual limita la intensidad de la luz que la atraviesa. Esta luz incide en E1, el cual dirige un haz de rayos paralelos a la rejilla J. Ésta difracta la luz incidente según sus diferentes longitudes de onda (λ) de acuerdo a la conocida ecuación [Alonso, 1976; pág. 33]:

$$n\lambda = d \sin \theta \quad \text{VI.14}$$

donde n es el llamado “orden de difracción”, d es la separación entre las líneas de la rejilla (en nuestro caso, d vale 830 nm ya que la rejilla tiene 1200 líneas/mm) y θ es el ángulo de difracción. Esta ecuación principalmente nos dice tres cosas: primera, si mantenemos fijo n y d vemos que el ángulo de difracción es diferente para cada longitud de onda, segundo, para n y λ fijos el seno del ángulo de difracción es inversamente proporcional a d , y tercera, que para d y λ fijos el seno del ángulo de difracción es proporcional a n . Como consecuencia de estas tres afirmaciones notamos que, para varias longitudes de onda diferentes puede haber un sólo ángulo de difracción. Por ejemplo, si estamos trabajando con $\lambda = 540\text{nm}$ y denominamos el ángulo al que es difractada esta luz en primer orden como θ_{540} , entonces la Ec. VI.14 quedaría así:

$$1(540\text{nm}) = 2d \sin \theta_{540} \quad \text{VI.15}$$

Ahora, veamos cuál es el ángulo θ_x al que saldría difractada en segundo orden ($n=2$) una radiación incidente con $\lambda = 270\text{nm}$ (longitud de onda igual al segundo submúltiplo de 540nm). La Ec. VI.14 quedaría:

$$2(270\text{nm}) = 2d \text{ sen } \theta_x \quad \text{VI. 16}$$

Comparando las Ecs. VI.15 y VI.16 encontramos que $\theta_x = \theta_{540}$, es decir, que para las dos longitudes de onda diferentes utilizadas en el ejemplo habría un sólo ángulo de difracción. Al girar la rejilla de difracción, por medio de un motor de pasos y un engrane, el abanico de colores de la luz difractada, en primer orden, barre el segundo espejo E2, el cual concentra la luz de longitud de onda deseada en la rendija R2. El haz después de atravesar R2 es dirigida a un “divisor de haz” (D) el cual divide a la luz en dos haces. La luz reflejada llega al “detector de referencia” (TR) el cual es un tubo fotomultiplicador. La luz que pasa a través de D es desviada por un segundo espejo plano (EP2) hacia el llamado “compartimiento de la muestra” (M). Dentro de éste se encuentra el portamuestras (N) junto con los dispositivos para su ajuste (figura VI.5). Este portamuestras es posicionable en altura, desplazamiento lateral y acercamiento al haz incidente, a través de los tornillos de ajuste Ta, Td, y Tc, respectivamente. El haz que atraviesa la muestra es detectada por el llamado “detector de absorción” (TA), el cual es un tubo fotomultiplicador.

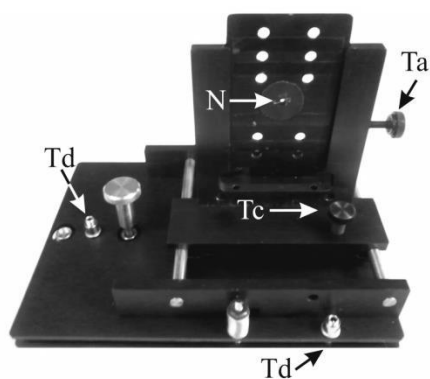


Figura VI.5. *Compartimiento de la muestra del espectrofotómetro Cary 50.*

VI.3. El método de emisión óptica.

El método espectrofotométrico de emisión óptica tiene como objetivo el conocer las propiedades ópticas de fluorescencia de un material. Este método consiste en hacer incidir luz de cierta longitud de onda (λ_{exc}) y cierta intensidad (I_0) sobre una muestra del material de interés y, luego, medir la intensidad (I) de la luz que emite la muestra, en cada longitud de onda (λ_{emi}), como resultado de haber sido excitada ópticamente dicha muestra por la luz incidente.

Como ya se vio en la sección VI.1, durante el fenómeno de absorción resonante la onda electromagnética incidente sobre el material cede su energía a éste. En particular, en nuestro sistema, esta energía se utiliza para elevar un electrón de la impureza iónica Eu^{2+} ,

inmersa en la solución sólida $K_{0.51}Rb_{0.49}Br$, de un nivel electrónico a otro. Este electrón al regresar a su nivel electrónico original en el proceso emitirá radiación electromagnética. Sin embargo, el regreso del electrón del nivel superior al nivel de donde vino puede llevarse a cabo de un sólo gran paso o en varios pasos pequeños. En el primer caso, la energía electromagnética emitida por el electrón será igual a la energía que absorbió para pasar al nivel electrónico superior. En el segundo caso, la energía electromagnética en cada paso pequeño durante el descenso, será más pequeña que la energía que absorbió para pasar al nivel electrónico superior. En todo caso, y sólo cuando la energía emitida esté en el intervalo óptico ultravioleta, esta energía dará lugar a la emisión de luz, en la gama visible ultravioleta, por el material. A la distribución de las intensidades de la luz emitida en relación a la frecuencia de emisión se le llama “espectro óptico de emisión” o “espectro óptico de fluorescencia”. En el capítulo siguiente se explicará con detalle cuáles son los niveles electrónicos involucrados en este proceso para el sistema que nos ocupa. Por ahora, nos dedicaremos a describir el aparato que se usa para registrar los espectros de fluorescencia óptica.

VI.4. Espectrofotómetro de emisión.

A continuación, se explica con todo detalle tanto la trayectoria que sigue la luz dentro de un espectrofotómetro de emisión óptica como también los fenómenos físicos que se van produciendo a lo largo de tal trayectoria. Esta explicación se hace tomando, en particular y como ejemplo, el espectrofotómetro que se usó en estos trabajos de tesis: espectrofotómetro marca Varian modelo Cary Eclipse. Nos auxiliaremos de un diagrama del camino óptico seguido por la luz (figura VI.7) en este espectrofotómetro.

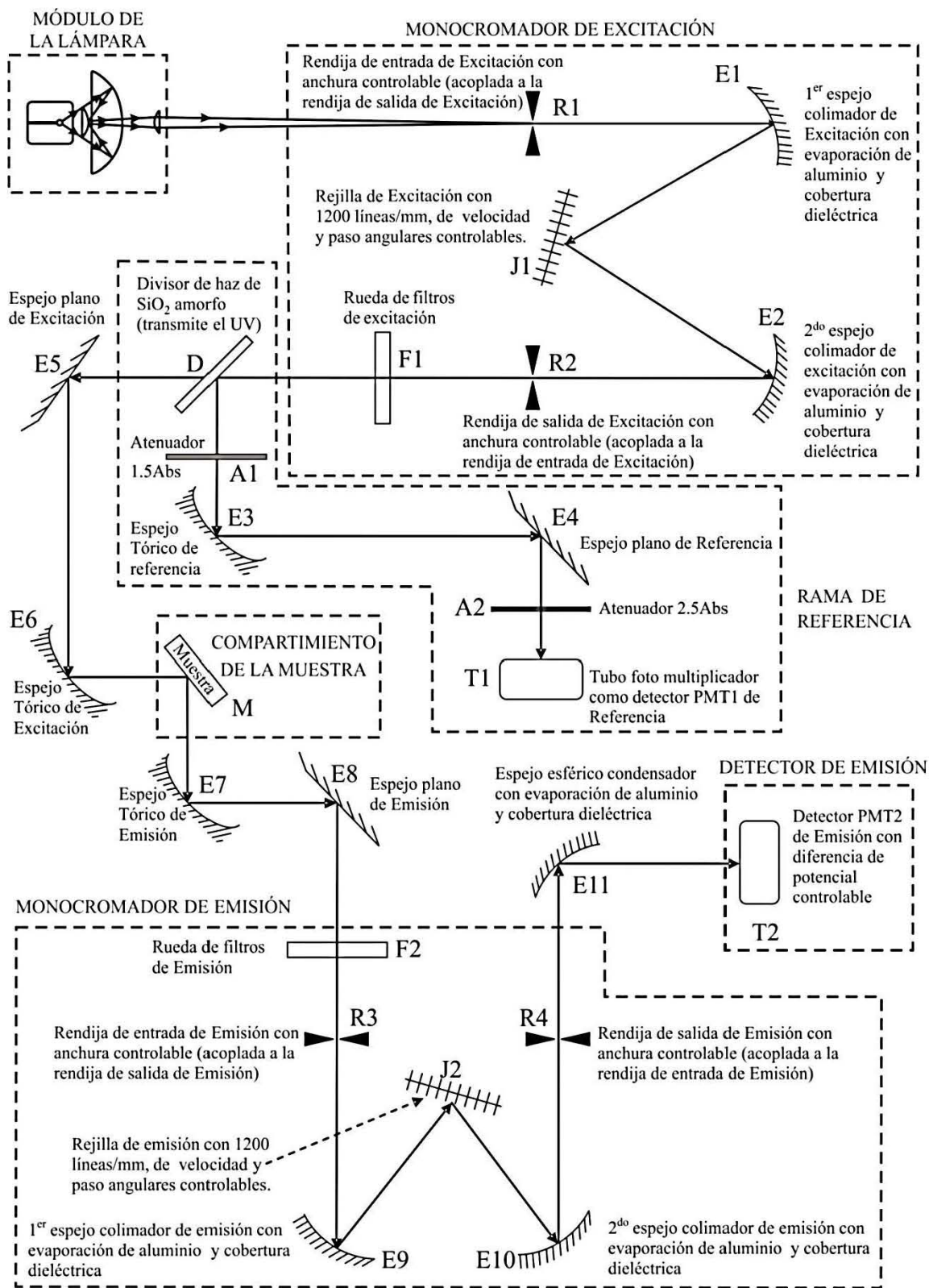


Figura VI.7. Diagrama general del camino óptico seguido por la luz en el espectro-fotómetro marca Varian modelo Cary Eclipse.

VI.4.a. Módulo de la lámpara.

El espectrofotómetro utiliza el llamado “módulo de la lámpara” (figura VI.6) el cual posee una lámpara de Xenón pulsante, de alta intensidad, que destella 80 veces por segundo con una duración de destello (pulso) de 2 a 3 microsegundos. Dentro de este módulo se encuentran los espejos llamados de Schwarzschild, los cuales son uno cóncavo y otro convexo; el primero colecta la luz emitida por la lámpara y la refleja al segundo, el cual, a su vez, la dirige a una lente convergente. Esta lente enfoca la luz a la llamada “rendija de entrada de excitación”. La distribución espectral de la lámpara va de forma continua desde el ultravioleta, pasando por el visible, hasta el infrarrojo.

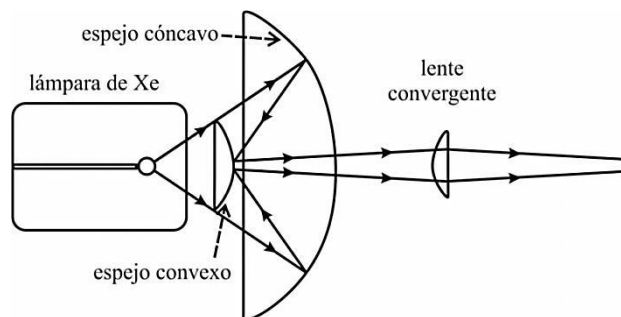
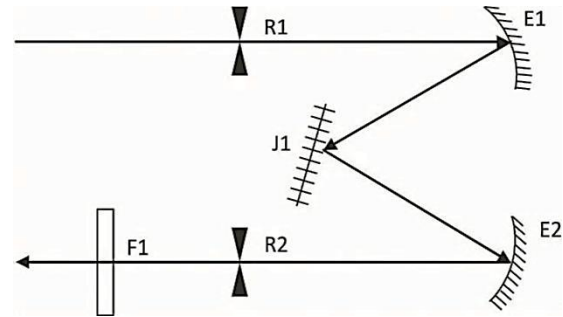


Figura VI.6. Módulo de la lámpara.

VI.4.b. Monocromador de excitación.

El espectrofotómetro cuenta con dos sistemas monocromadores, uno de excitación y otro de emisión. El primero se utiliza para excitar la muestra con luz de la longitud de onda deseada y, el segundo, para estudiar la luz que emite la muestra en todas y cada una de sus longitudes de onda por separado. El diseño óptico de estos sistemas es de tipo Czerny-Turner. De este sistema se habló ampliamente en la sección VI.2, por lo que ya no será descrito con todo detalle en esta sección. El haz de luz emerge del monocromador de excitación a través de R2 (ver figura VI.8) y, entonces, pasa a través del disco de filtros F1. Estos filtros sólo permiten pasar luz de un determinado intervalo de longitud de onda (llamado “ancho de banda del filtro”), bloqueando así la luz difractada en ordenes superiores. Los anchos de banda accesibles son: 250-395nm, 335-620nm, 550-1100nm y 695-1100nm. Además, el disco de filtros cuenta con una posición abierta y otra cerrada. El ancho de banda deseado se selecciona a voluntad girando el disco de filtros con un motor de pasos.

Figura VI.8. *Monocromador de excitación.*



En particular, en nuestro equipo podemos escoger de entre seis diferentes rendijas R1 y R2, cuyas aperturas son: 1.5, 2.5, 5.0, 10 y 20nm rectangulares, y 10nm circular. Estas rendijas están montadas sobre un disco (llamado “disco de rendijas de excitación”) que se mueve por un motor de pasos. R1 y R2 determinan tanto la resolución espectral (es decir, la mínima separación de colores que es obtenible) como la sensibilidad (es decir, la mínima intensidad de luz que es detectable).

VI.4.c. Rama y detector de referencia.

La llamada “rama de referencia” de la trayectoria lumínica se explicará con la ayuda de la figura VI.9. La luz que pasa a través del disco de filtros, es dirigida a un “divisor de haz” (D) el cual divide a la luz en dos haces. D, hecho de bióxido de silicio amorfo para transmitir una región del espectro ultravioleta, está diseñado para dejar pasar el 92% del haz, y reflejar el 8%. La luz reflejada pasa a través de un atenuador de 1.5 de absorbancia (A1) para llegar a un espejo cóncavo (E3). E3 concentra la luz y la enfoca hacia un espejo plano (E4) el cual la redirige a través de un atenuador de 2.5 de absorbancia (A2) y, finalmente, la luz llega al “detector de referencia” (T1) el cual es un tubo fotomultiplicador.

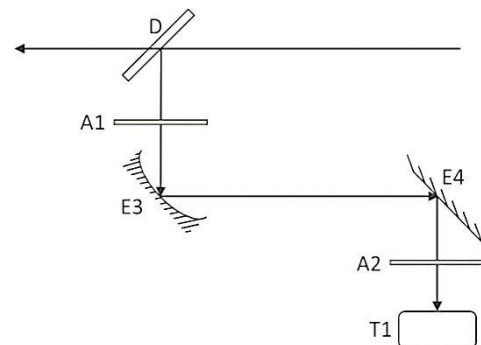


Figura VI.9. *Rama de referencia de la trayectoria lumínica.*

VI.4.d. Compartimiento de la muestra.

El 92% de la luz que atraviesa el divisor, es desviada por un espejo plano (E5; en figura VI.10) a un espejo cóncavo (E6). Este último enfoca la luz hacia la muestra (M), la cual se encuentra en el llamado “compartimiento de la muestra”. Dentro de este compartimiento está el portamuestras (N) junto con los dispositivos para su ajuste (figura VI.11). M se coloca en un portamuestras cilíndrico protegida por un vidrio de bióxido de silicio (O). Este portamuestras es posicionable en altura, desplazamiento lateral, acercamiento al haz incidente, y giro, a través de los tornillos de ajuste Ta, Td, Tc y Tg, respectivamente, con la ayuda de las escalas respectivas Ea, Ed, Ec y Eg. La muestra es entonces excitada y, generalmente, como consecuencia, emite radiación electromagnética. Los fenómenos físicos de excitación y emisión serán tratados con cierto detalle en la sección siguiente, en particular, para el caso de monocristales de KBr, RbBr y RbI, todos impurificados con el ión Eu^{2+} . La luz emitida por la muestra es colectada por un espejo cóncavo (E7), el cual la enfoca hacia un espejo plano (E8) con el fin de que éste la redirija al “monocromador de emisión”.

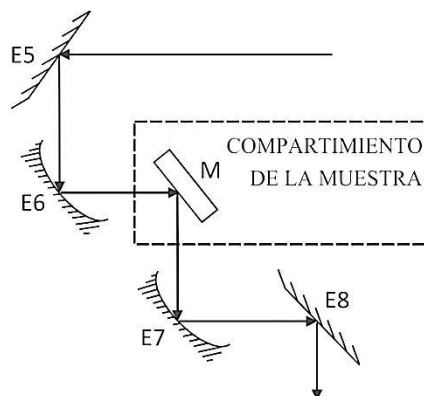


Figura VI.10. Arreglo de espejos poco antes y poco después del compartimiento de la muestra.

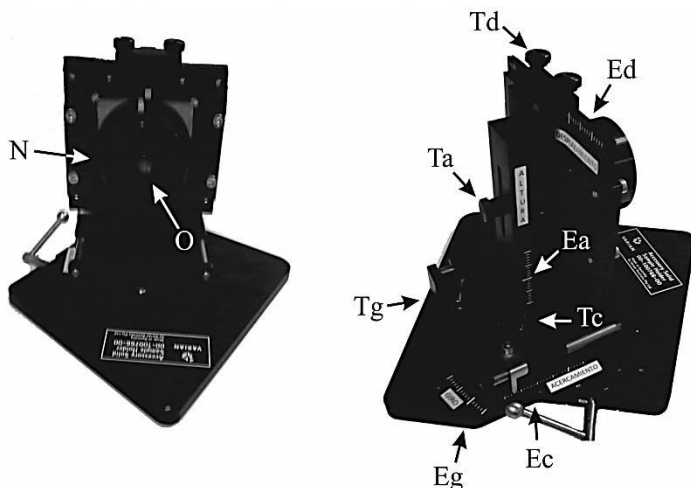


Figura VI.11. Compartimiento de la muestra del espectrofotómetro Cary Eclipse.

VI.4.e. Monocromador de emisión.

El monocromador de emisión es similar al de excitación. Sin embargo, el monocromador de emisión se diferencia al de excitación en los siguientes detalles importantes (ver figura VI.6): a) en el monocromador de emisión, el disco de filtros (F2) se encuentra antes de la rendija de entrada (R3) mientras que en el de excitación está después de la rendija de salida, b) en monocromador de emisión, F2 cuenta con ocho posiciones, en las cinco primeras tiene filtros cuyos anchos de banda son 250-395nm, 295-1100nm, 360-1100nm, 430-1100nm y 550-1100nm, en la sexta tiene un atenuador de 3% en transmitancia, y las dos últimas posiciones son una cerrada y otra abierta. Al igual que el de excitación, el monocromador de emisión tiene rendijas de entrada (R3) y de salida (R4) con aperturas seleccionables entre las siguientes opciones: 1.5, 2.5, 5.0, 10 y 20nm rectangulares, y 10nm circular.

VI.4.f. Detector de emisión.

Siguiendo con la descripción de la trayectoria del haz, el espejo E8 dirige el haz hacia F2. Después de atravesar el monocromador de emisión, el haz emerge por R4 para dirigirse a un espejo esférico (E11) el cual condensa la luz sobre el llamado “detector de emisión” (T2). Éste es un tubo fotomultiplicador tipo R928. En las figura VI.12 se muestran un esquema y la respuesta típica espectral, respectivamente, de este tubo.

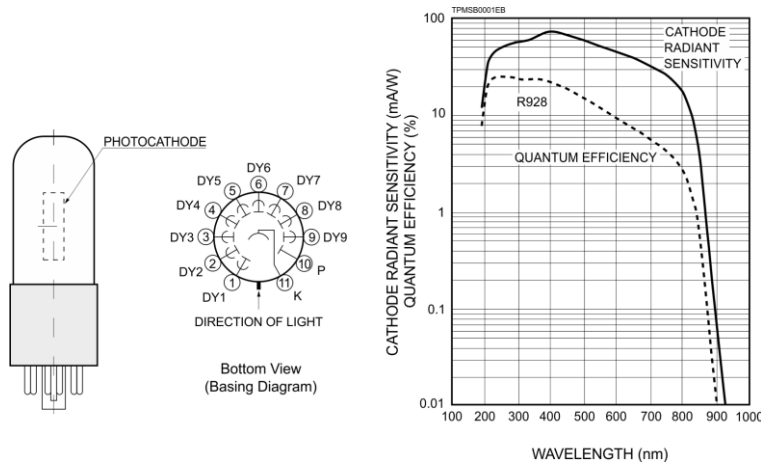


Figura VI.12. Esquema del tubo fotomultiplicador R928 y de su respuesta espectral (tomado de: http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/R928_R955_TPMS1091E.pdf)

VII. EL ION Eu^{2+} COMO IMPUREZA SUSTITUCIONAL EN KBr Y RbBr .

VII.1. Introducción.

El europio (Eu), con número atómico 63, es un elemento químico perteneciente al grupo de elementos llamado “tierras raras”; en particular, al subgrupo denominado “lantánidos”. La configuración electrónica externa del Eu es [Beiser, 1970; pág. 206] $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^7 6s^2$ y este elemento puede dar lugar, bajo oxidación, a un ion Eu^{3+} , con configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^6$, o a un ion Eu^{2+} , con configuración electrónica externa $[\text{Xe}]4f^7$. Si bien el estado de oxidación más estable para los lantánidos [Cotton *et al.*, 1972; pág. 1056] es el trivalente, el estado divalente también es adoptado por el Eu y otros lantánidos como el Sm ($Z=62$) y el Yb ($Z=70$) [Moeller, 1952; pág. 903]. Los iones libres de Eu^{2+} tienen [Sugar *et al.*, 1974] 890 líneas espectrales en el intervalo de longitud de onda que va de 200 a 900 nm. Cuando el ion Eu^{2+} forma parte, como impureza sustitucional, de un cristal halogenuro alcalino tipo F entonces la red de dicho cristal sufre una distorsión alrededor del ion Eu^{2+} . Esto es debido a que el ion sustitucional y el catión (ion con carga positiva), de la red anfitriona, difieren entre sí en radio iónico y carga, ya que, el Eu^{2+} tiene, por un lado, mayor número de protones, y por otro lado, el doble de carga que el catión a sustituir en la red anfitriona. La diferencia entre los radios, por sí sola, provocaría una distorsión local en la red alrededor del sitio ocupado. Esta distorsión sería tal que la primera capa de coordinación de la impureza iónica Eu^{2+} conservaría el carácter simétrico de tipo octaédrico que es propio, según se vio en la sección II.2 con ayuda de la figura II.2.a, de la primera capa de coordinación de los cationes en la red anfitriona. Bajo un campo cristalino con esta simetría, el nivel de energía d , cinco veces degenerado, de la impureza iónica Eu^{2+} , se desdobra en dos niveles, el nivel energético T_{2g} , triplemente degenerado, y el nivel energético E_g , doblemente degenerado. Esta degeneración se debe a que al nivel d le corresponde un número cuántico orbital l igual a 2, y este número, por consecuencia, puede desplegarse con cinco posibles valores del número cuántico magnético m_l (estos valores son: 2, 1, 0, -1, -2); de ahí que sea cinco veces degenerado. Por otro lado, la diferencia de carga, por sí sola, sería responsable de una distorsión local de la red alrededor del sitio ocupado, cuya magnitud y geometría dependerán de cómo la red anfitriona reacciona ante la interacción eléctrica con el fin de

preservar la neutralidad de carga eléctrica en el cristal, es decir, de un mecanismo compensador de carga eléctrica. Este mecanismo consta de la creación de un vacancia en uno de los sitios de catión más cercano al Eu^{2+} sustitucional.

VII.2. Espectros ópticos de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} en KBr y RbBr bajo tratamientos térmicos de templado y añejamiento.

Los espectros ópticos de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} , introducido éste como impureza sustitucional dentro de monocristales de una gran variedad de halogenuros alcalinos tipo *F*, han sido ampliamente estudiados, bajo diferentes tratamientos térmicos y concentraciones de impurificación. Dos revisiones de estos estudios fueron escritas sucesivamente por Murrieta *et al.* [1983] y Rubio [1991]. En estas revisiones, los autores citan, entre otros, los trabajos sobre los monocristalinos anfitriones KBr [Aguilar *et al.*, 1982] y RbBr [Medrano, 1983; Medrano *et al.*, 1984], los cuales son las sales utilizadas para preparar el fundente del crecimiento bajo estudio en esta tesis. Para ambos anfitriones, el espectro de absorción óptica consta de dos bandas anchas de absorción las cuales se denominan como bandas “de baja energía” y “de alta energía” por su posición respectiva de dicho espectro. Para KBr: Eu^{2+} , el espectro de absorción de especímenes recién templados se muestra, tomado de Aguilar *et al.* [1982], en la figura VII.1. En este espectro la banda de alta energía se extiende de 220 a 280 nm, aproximadamente, mientras que la de baja energía va de 310 a 400 nm, aproximadamente; sus centros de gravedad estando en 250 y 344 nm, respectivamente. En la figura VII.2, se presentan los espectros ópticos de absorción, respectivos de KBr: Eu^{2+} , para muestras templadas y posteriormente añejadas a 473 K por 16 y 95 horas. Para el caso de RbBr: Eu^{2+} , el espectro de absorción de especímenes recién templados se muestra, obtenidos por Medrano *et al.* [Medrano, 1983; Medrano *et al.*, 1984], en la figura VII.3. En este espectro la banda de alta energía se extiende de 220 a 300 nm, aproximadamente, mientras que la de baja energía lo está de 300 a 420 nm, y aproximadamente, con centros de gravedad en 252 y 340 nm, respectivamente. En la figura VII.4, se muestran los espectros ópticos de absorción de especímenes de RbBr: Eu^{2+} añejados a 473 K durante 81, 553 y 953 horas, junto con el espectro (T) de la muestra recién templada. En esta figura, se observa un corrimiento de la banda de alta energía hacia longitudes de onda mayores, en comparación con la posición de esta banda en el espectro T.

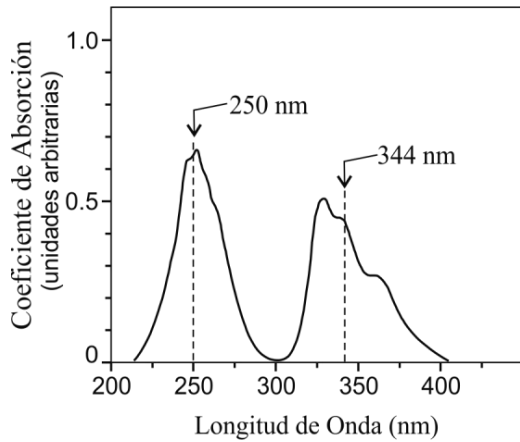


Figura VII.1. Espectro de absorción óptica de $KBr:Eu^{2+}$ (660ppm), recién templado. Modificado de la figura 1a de [Aguilar et al., 1982].

Figura VII.2. Evolución del espectro de absorción óptica de $KBr:Eu^{2+}$ (660ppm) como una función del tiempo de añejamiento a 473 K (tomado de [Aguilar et al., 1982]).

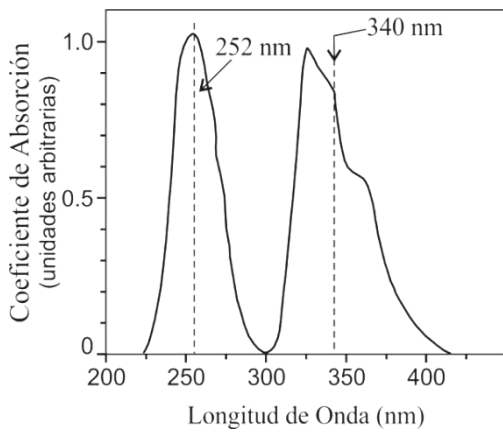
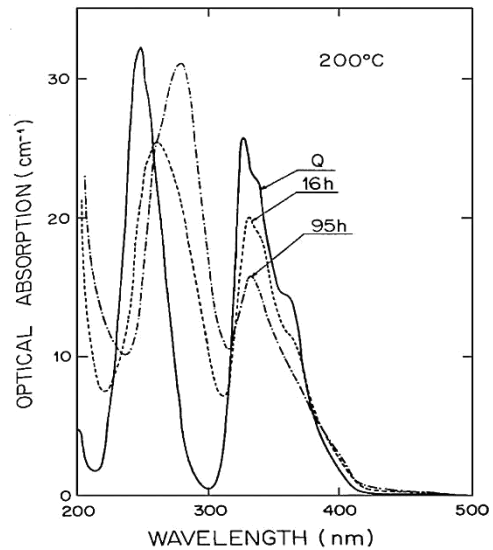
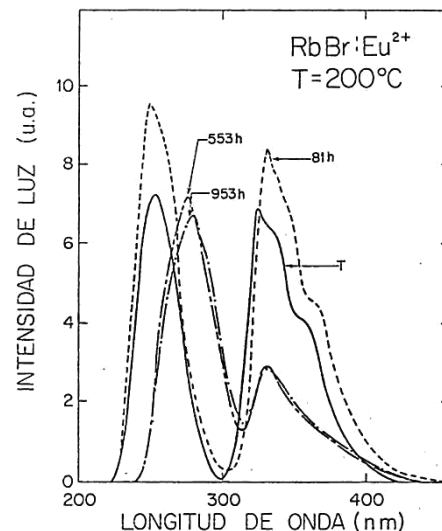


Figura VII.3. Espectro de absorción de una muestra de $RbBr:Eu^{2+}$ templada de 773 K a T. A. (modificado de la figura III.5 de [Medrano, 1983]).

Figura VII.4. Espectros de absorción óptica de $RbBr:Eu^{2+}$ obtenidos para diferentes tiempos de añejamiento a 473 K (tomado de [Medrano, 1983], nótese que la leyenda "Intensidad de luz" podría estar incorrecta, ya que, los picos significan máximos de absorción).



Para monocristales anfitriones recién templados de KBr y de RbBr, los espectros de fluorescencia de la impureza iónica Eu^{2+} se muestran, a partir de los trabajos de Medrano [Medrano, 1983; Medrano *et al.*, 1984] y Aguilar *et al.* [1982], en las figuras VII.5 y VII.6, respectivamente. Ambos constan de una única banda de emisión ancha, en la región ultravioleta del espectro electromagnético, con una intensidad máxima reportada [Murrieta *et al.*, 1983] en 418 nm (o 423 nm [Aguilar *et al.*, 1982]) y 416 nm (o 419 nm [Medrano, 1983; Medrano *et al.*, 1984]), respectivamente. Hernández *et al.* [1984] ha observado que el máximo de la banda de emisión del Eu^{2+} en halogenuros alcalinos es muy sensible al entorno iónico (parámetro de red) ya que se desplaza hacia longitudes de onda corta conforme la celda unidad anfitriona aumenta de tamaño dentro de las series de yoduros, bromuros y cloruros. Esta observación haría esperar, como ya se sabe que sucede en general, que el espectro de fluorescencia del ion Eu^{2+} cambiara radicalmente para diferentes estados de agregación y precipitación de tal ion dentro de una matriz dada de halogenuros alcalinos.

Figura VII.5. Espectro óptico de fluorescencia de $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ (660 ppm) recién templado, consistiendo de una sola banda de emisión en 423 nm, (modificado de la figura 1 de [Aguilar *et al.*, 1982]).

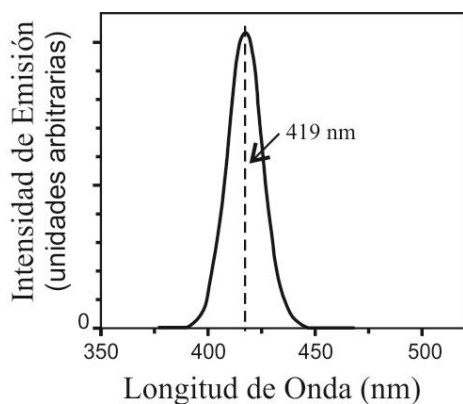
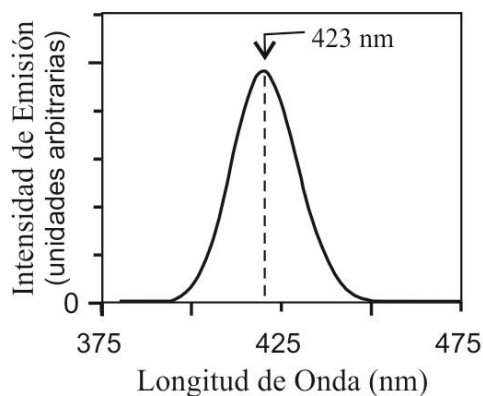


Figura VII.6. Espectros ópticos de fluorescencia de $\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$ templado de 773 K, durante 40 minutos, a T. A. (modificada de figura III.7 de [Medrano, 1983]).

Según el trabajo ya citado de Aguilar *et al.*, el añejamiento a 473 K durante 88 horas (figura VII.7) de un monocristal templado de KBr:Eu^{2+} produce la aparición, en el espectro de fluorescencia de este monocristal, de dos bandas de emisión con máximos en 427 y 459 nm, además de la banda de 423 nm que está presente en el cristal recién templado. Durante el añejamiento, las intensidades de las bandas en 427 y 459 nm crecen a expensas de la banda en 423 nm, y se saturan después de aproximadamente 280 horas de añejamiento. Este estado de saturación persiste hasta un tiempo de añejamiento aproximado de 2000 horas. Posteriormente, la intensidad de la banda en 427 nm crece a expensas de la banda en 459 nm.

Por otro lado, la evolución del espectro de fluorescencia de una muestra recién templada de RbBr:Eu^{2+} , bajo añejamiento a 473 K durante 682 horas, se puede ver de acuerdo a Medrano *et al.* [Medrano, 1983; Medrano *et al.*, 1984] en la figura VII.8. En esta figura se observa que dicho añejamiento origina el crecimiento de tres bandas de emisión nuevas, con sus respectivos máximos en 440, 464 y 427 nm. Para tiempos de añejamiento de más de 200 horas, las bandas en 440 y 464 nm crecen a expensas de la banda en 419 nm la cual se observa en el espectro de una muestra recién templada. La banda en 427 nm surge posteriormente y se satura en un tiempo de añejamiento de aproximadamente 600 horas.

Figura VII.7. Espectro de fluorescencia óptica de KBr:Eu^{2+} (660ppm) añejado 88 horas a 473 K, la descomposición de los espectros en bandas con formas gaussianas alcanzando un máximo de 423, 427 y 459 nm se indican por las líneas discontinuas. (modificado de figura 4 de [Aguilar *et al.*, 1982]).

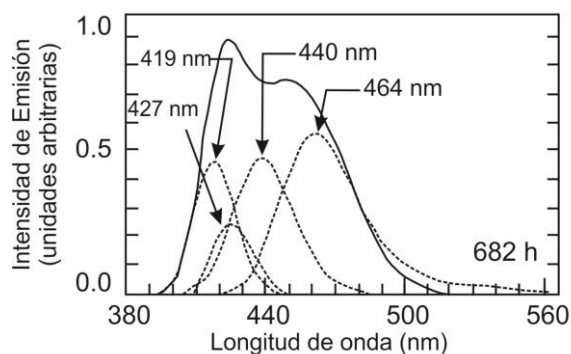
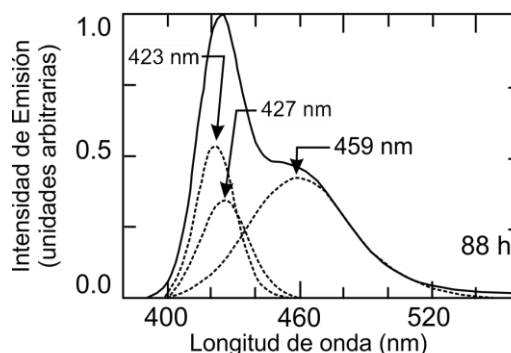
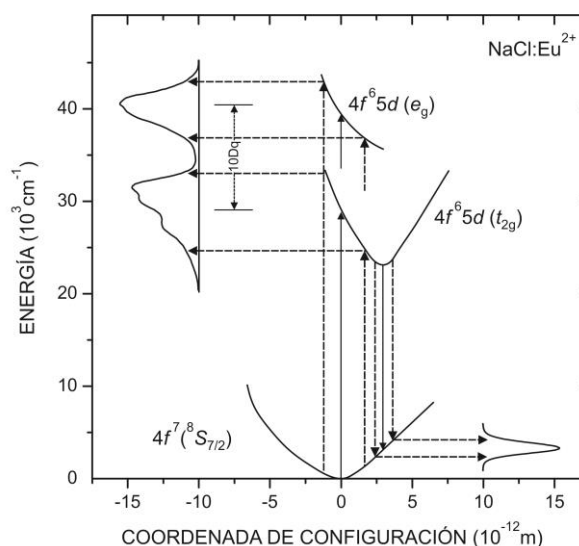


Figura VII.8. Descomposición del espectro de fluorescencia óptica de RbBr:Eu^{2+} envejecido a 473 K, tomado a un tiempo de 682 horas. (Modificado de figura III.17 de [Medrano, 1983]).

VII.3. Origen electrónico de las bandas de absorción y emisión del ion Eu^{2+} en monocristales de KBr y RbBr.

Como se mencionó anteriormente, el espectro de absorción de monocristales de KBr: Eu^{2+} y de RbBr: Eu^{2+} consta de dos bandas de absorción: la de baja energía y la de alta energía. Estas bandas tienen su origen en las transiciones electrónicas de las componentes Stark más bajas del estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ de la configuración $4f^7$ a los niveles de energía T_{2g} y E_g , triple y doblemente degenerados, respectivamente, de la configuración $4f^65d$. Estas transiciones se representan en la figura VII.9, la cual muestra el diagrama de la energía vs la coordenada de configuración para el caso de una matriz de NaCl [Murrieta *et al.*, 1983]. En este diagrama se puede observar el desdoblamiento del nivel energético d del ion Eu^{2+} en sus orbitales T_{2g} y E_g . La diferencia de energía entre estos orbitales es conocida como el desdoblamiento $10Dq$ [Sugano *et al.*, 1970]. Los valores de $10Dq$ suelen estimarse a partir de la separación espectral medida entre las bandas de absorción de baja y alta energía del Eu^{2+} . Para monocristales de KBr, y de RbBr estos valores son [Ruíz-Mejía *et al.*, 1980] $10\,930\text{cm}^{-1}$ y $10\,271\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Las anchuras de las bandas de absorción así como la estructura de estas bandas se explican satisfactoriamente considerando una gran separación entre los orbitales T_{2g} y E_g ; y también, interacciones de Coulomb y de intercambio, entre los electrones $5d$ y $4f$, de aproximadamente la mitad de la magnitud correspondiente a estas interacciones en el ion libre de Eu^{2+} . La debilidad de estas interacciones, en comparación con las del ion libre, se atribuye a enlace covalente y a efectos de apantallamiento de la distribución de carga $5d$ por el entorno del campo cristalino.

Figura VII.9. Diagrama de Energía vs. Coordenada de Configuración para los niveles más bajos del ion Eu^{2+} en muestras recién templadas de NaCl (modificado de la figura 11 de [Murrieta *et al.*, 1983]).



Por otro lado, en los espectros de fluorescencia de la impureza Eu^{2+} en KBr y en RbBr , la banda de emisión tiene su origen en la transición electrónica que parte de la componente T_{2g} del orbital $5d$ (bajo la configuración $4f^6 5d$) al orbital $4f$ (para dar lugar a la configuración $4f^7$), correspondiente esta última al estado base $^8S_{7/2}$ de la impureza iónica Eu^{2+} . La transición electrónica que partiría de la componente E_g hacia el estado base puede realizarse dos diferentes maneras [Murrieta *et al.*, 1983]. Una de ellas, la dominante, es la relajación total, sin emitir radiación electromagnética, al estado base a través del estado excitado $^8P_{7/2}$ de la configuración $4f^7$. La otra, con emisión de fonones, al nivel T_{2g} y, después, con emisión de fotones, hacia el estado base $^8S_{7/2}$. Se pueden ver ambas transiciones en el esquema de la figura siguiente (VII.10).

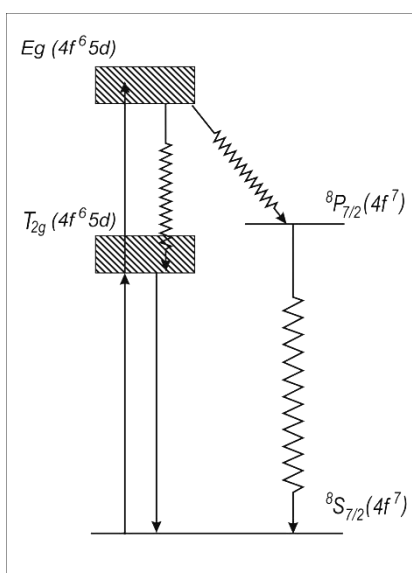


Figura VII.10. Modelo propuesto para la relajación del estado excitado del ion Eu^{2+} en monocristales de KCl (modificado de la figura 8 de [Murrieta *et al.*, 1983]).

VII.4. Estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} en KBr y en RbBr .

Se mencionó en la sección anterior, que en los espectros de fluorescencia de KBr:Eu^{2+} y de RbBr:Eu^{2+} , la única banda de emisión, es debida a una transición electrónica de la componente T_{2g} al estado fundamental $^8S_{7/2}$ de la impureza iónica Eu^{2+} . En anfitriones recién templados esta banda de emisión se debe a complejos dipolares constituidos de una impureza Eu^{2+} y de una vacancia de un catión anfitrión próximo al sitio de sustitución (a este complejo se le denota por el símbolo I-V) y a primeros productos de agregación de estos complejos. Éstos primeros productos pueden ser dímeros (dos complejos I-V), trímeros (tres complejos I-V), etc (ver sección I.2.5); Si estos agregados

siguen creciendo en dos y tres dimensiones, pueden llegar a formar plateletas y partículas, respectivamente. Estas plateletas y partículas pueden estar constituidas por fases químicas (llamadas fases secundarias) que a su vez pueden ser estables o metaestables. Se conocen los diferentes estados de agregación y precipitación del Eu^{2+} en matrices de KBr y de RbBr, gracias a los trabajos de Aguilar *et al.* [1982] y Medrano [1983; *et al.*, 1984], respectivamente. Según los estudios realizados por los primeros autores, la banda en 423 nm se asocia a la presencia de dipolos I-V y a sus primeros productos de agregación, la banda en 427 nm se asocia a una fase estable tipo EuBr_2 , y la banda en 459 nm se asocia a una fase metaestable tipo EuBr_2 . Por otro lado, según los segundos autores, la banda en 419 nm es asignada debida a dipolos I-V y a sus primeros productos de agregación, la banda en 427 nm es relacionada a una fase estable tipo EuBr_2 , y las bandas en 440 y 464 nm se deben a la presencia de dos diferentes fases metaestables secundarias tipo EuBr_2 dentro de la matriz anfitriona. En la tabla siguiente (VII.1) se muestran las posiciones espectrales de la banda de emisión de los sistemas KBr: Eu^{2+} y RbBr: Eu^{2+} y, también, los estados de agregación y precipitación del ion Eu^{2+} responsables.

Tabla VII.1 Posición de picos de bandas de emisión para complejos - Eu^{2+} en KBr y en RbBr.

Matriz	Posición de la banda de emisión (nm)	Estado de agregación-precipitación responsables
KBr	423	Dipolos y primeros productos de agregación.
	427	Fase estable tipo EuBr_2 .
	459	Precipitado metaestable tipo EuBr_2 .
RbBr	419	Dipolos y primeros productos de agregación
	427	Fase estable tipo EuBr_2 .
	440	Precipitado metaestable tipo EuBr_2 .
	464	Precipitado metaestable tipo EuBr_2 .

VIII. EL EXPERIMENTO.

Propiedades ópticas del crecimiento cristalino KBr: RbBr: Eu²⁺ recién templado, y bajo envejecimiento térmico.

VIII.1. Resumen.

Se investigaron las propiedades ópticas de absorción y fluorescencia de iones Eu²⁺ inmersos como impurezas sustitucionales en crecimientos cristalinos, recién templados, obtenidos a partir de fundentes equi-molares de las sales KBr (49.95%) y RbBr (49.95%) impurificadas con EuCl₂ (0.1%). También, se estudiaron los espectros ópticos de absorción y fluorescencia de muestras añejadas térmicamente a 473 K por diferentes periodos de tiempo después de haber sido templadas. Previamente, el alcance del ordenamiento traslacional del material bajo estudio y la estructura cristalográfica de éste se caracterizaron por difracción de rayos X, resultando ser la solución sólida K_{0.51} Rb_{0.49} Br: Eu²⁺, con celda unidad cúbica tipo *F* y parámetro de red de 6.743±0.001 Å, con un alcance de orden traslacional del tamaño del crecimiento cristalino. Estos espectros, que en forma general, son similares a los espectros correspondiente de monocristales de KBr:Eu²⁺ y RbBr:Eu²⁺, cambian drásticamente durante el tratamiento de añejamiento térmico.

El espectro de absorción de especímenes recién templados de esta solución consta de dos bandas anchas con máximos de absorción en 328 y 250 nm. El desdoblamiento 10Dq tiene un valor de 10540 ± 480 cm⁻¹, que caracteriza el campo cristalino local en el sitio de la impureza, en las muestras recién templadas. Mientras que, el espectro de fluorescencia de tales especímenes consiste de una única banda de emisión con intensidad máxima en 419 nm. Los espectros ópticos, tanto de absorción como de fluorescencia, del material bajo estudio cambian durante un tratamiento de añejamiento a 473 K hasta alcanzar un estado estable a las 2200 horas de añejamiento. En tal estado, el espectro de absorción se compone de dos bandas anchas con máximos de absorción en 332 y 280 nm, mientras que, el espectro de fluorescencia consta de cuatro bandas de emisión con máximos en aproximadamente 419, 427, 459 y 520 nm. Durante el añejamiento, la evolución de los espectros ópticos es similar a la evolución de los espectros ópticos correspondiente de KBr: Eu²⁺ y RbBr: Eu²⁺ sometidos a la misma temperatura de añejamiento. Los diferentes estados de agregación-precipitación adoptados, como resultado del tratamiento de

añejamiento, por la impureza iónica Eu^{2+} dentro de la matriz mixta se discute que sea responsable de los cambios sufridos, durante estos tratamientos, en las propiedades ópticas bajo estudio.

VIII.2. Objetivo.

Conocer las propiedades ópticas de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} , incorporado como impureza sustitucional, en muestras recién templadas de un crecimiento cristalino obtenido a partir de fundentes de las sales KBr (49.95%), RbBr (49.95%) y EuCl_2 (0.1%) y, también, conocer cómo cambian estas propiedades cuando el ion Eu^{2+} adquiere diferentes estados de agregación-precipitación al añejar a 473 K la muestra recién templada.

VIII.3. Introducción al experimento.

Generalmente, los espectros ópticos de absorción y fluorescencia del ion Eu^{2+} , como impureza sustitucional en monocristales de halogenuros alcalinos, están constituidos de dos bandas anchas de absorción y una banda ancha de emisión, respectivamente. Las bandas de absorción de muestras recién templadas de KBr:Eu^{2+} y de RbBr:Eu^{2+} , se presentaron previamente en la figuras VII.1 y VII.3, respectivamente. En éstas se observa que dichas bandas están en la región ultravioleta, abarcando desde aproximadamente 200 hasta 400 nm. Por otro lado, las bandas de emisión de muestras recién templadas de estos dos sistemas, se muestran en la figuras VII.5 y VII.6, respectivamente. En dichas figuras, se estableció que las bandas de emisión están en la región visible del espectro electromagnético con intensidades máximas en 423 y 419 nm, respectivamente. Estos dos hechos justifican la utilidad que tienen los cristales de estos dos halogenuros alcalinos, impurificados con Eu^{2+} , ya que éstos sirven para fabricar materiales fosfóricos. Por esta aplicación tecnológica, es que se ha tenido interés en estudiar las propiedades ópticas de los cristales de KBr:Eu^{2+} y RbBr:Eu^{2+} . Por otra parte, se conoce también [Hernández *et al.*, 1981] que las propiedades ópticas de fluorescencia del ion Eu^{2+} dentro de un halogenuro alcalino son muy sensibles a su entorno iónico. Esto se ha hecho evidente siguiendo los cambios que sufre el espectro de fluorescencia de este ion al someter al cristal a diversos tratamientos térmicos.

Se puede pensar que si se funde una mezcla de dos halogenuros alcalinos de tal forma que se obtenga por enfriamiento una solución sólida, entonces las propiedades ópticas de una impureza ópticamente activa, inmersa en dicha solución, estarán entre las propiedades ópticas de tal impureza en los monocristales de los halogenuros alcalinos que formaron la mezcla. Si así sucediera, se podrían confeccionar materiales con propiedades ópticas específicas con sólo variar la concentración relativa de las sales en el fundente madre. Esta posibilidad hace interesante el estudio de las soluciones sólidas de halogenuros alcalinos impurificadas con impurezas ópticamente activas, en particular con el ion Eu^{2+} .

La posibilidad de que exista una relación entre las propiedades ópticas del ion Eu^{2+} , inmerso éste en una solución sólida de halogenuros alcalinos, y las propiedades ópticas de este ion en cada una de las sales usadas para obtener la solución sólida, ha sido explorada, hasta antes de la presente tesis, sólo para tres sistemas: $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ [Clark *et al.*, 1987; Aguilar *et al.*, 1998], $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ [Clark *et al.*, 1987], y $\text{NaBr}_{1-x}\text{Cl}_x:\text{Eu}^{2+}$ [Pedrero *et al.*, 1996] donde x es la concentración relativa de Br^- , K^+ y Cl^- , respectivamente. En particular, la solución sólida $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ha sido relevante a través de la historia ya que fue la primera que se estudió estructuralmente [Vegard *et al.*, 1917]. En aquellos estudios (trabajando con valores de x iguales a 0, 0.5 y 1.0), se encontró que el parámetro de red a_0 de la solución sólida puede expresarse como una suma pesada de los parámetros de red del KCl y del KBr (a_{KCl} y a_{KBr} , respectivamente) con la llamada “relación de Vegard”:

$$a_0 = a_{\text{KCl}}(1 - x) + a_{\text{KBr}}(x)$$

Investigaciones posteriores [Cordero-Borboa *et al.*, 2005] han validado la relación anterior para prácticamente todo los valores de x , significando que el sistema $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ forma solución sólida para toda concentración relativa. También se sabe, de acuerdo a la excelente revisión escrita por Kitaigorodsky [1984], que la solución sólida $\text{NaBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ citada en el párrafo anterior, forma un sistema completo de soluciones sólidas, es decir, existe solución sólida para todo valor de x .

A continuación, se resumen los trabajos que han sido hechos por Clark *et al.* [1987]. Estudió (usando especímenes recién templados) los espectros ópticos de absorción y fluorescencia de las soluciones sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ correspondientes a $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.08, 0.25, 0.64, 0.82, 0.88, 0.94, 0.96$ y 1.00; y para las soluciones sólidas

$\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ las concentraciones correspondientes a $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.39, 0.92, 0.98$ y 1.00 . Como resultado de tales estudios, se encontró que, para todos los valores de x , el espectro de absorción consiste de dos bandas anchas de absorción que son llamadas “banda de alta energía” y “banda de baja energía”, según su posición espectral relativa. También se encontró, que si la excitación se realiza con luz de longitud de onda que esté dentro de alguna de estas dos bandas, los espectros de fluorescencia resultantes consisten de una única banda de emisión. Además, se halló que las posiciones espectrales de las dos bandas de absorción y de la banda de emisión son sensibles a x (la composición molar). Para el sistema $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$, y para las concentraciones que se han estudiado, la posición espectral del centro de gravedad de la banda de absorción de alta energía cambia continuamente, cuando x toma valores entre cero y uno, de 243 a 250 nm, respectivamente. Estos dos valores, corresponden a las posiciones espectrales, obtenidas por Hernández *et al.* [1981], del centro de gravedad de la banda de alta energía en los espectros de absorción de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$, respectivamente. Para el mismo sistema, se ha encontrado que las posiciones espectrales del centro de gravedad de la banda de absorción de baja energía no cambian al variar x , como era de esperarse, ya que las posiciones espectrales del centro de gravedad de esta banda en los espectros de absorción de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ son, experimentalmente, muy próximos entre sí: 343 y 344 nm [Hernández *et al.*, 1981], respectivamente. En cambio, en los espectros de emisión para el sistema $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$, se encontró que la posición espectral del máximo de la banda de emisión cambia continuamente, cuando x va de cero a uno, de 419 a 423 nm, respectivamente. La primera posición corresponde [Hernández *et al.*, 1981] a la de la banda de emisión en el espectro de fluorescencia de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, mientras que la segunda es [Aguilar *et al.*, 1982] la posición espectral de la banda de emisión para el sistema $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$. En el caso del sistema $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ y para las concentraciones que han sido estudiadas, cuando x cambia de cero a uno, la posición espectral del centro de gravedad de la banda de absorción de alta energía cambia de 240 a 243 nm que son [Hernández *et al.*, 1981] los valores de las posiciones espectrales del centro de gravedad de la banda de absorción de alta energía en los espectros de $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, respectivamente. Así también, en tanto x toma valores entre cero y uno, la posición espectral del centro de gravedad de la banda de absorción de baja energía cambia de 347 a 343 nm, que son [Hernández *et al.*, 1981] los

valores de las posiciones espectrales de esta banda en los espectros de absorción de NaCl:Eu²⁺ y KCl:Eu²⁺, respectivamente. Por su lado, cuando x cambia de 0 a 0.3, la posición espectral del máximo de la banda de emisión, en el espectro de fluorescencia de este sistema, se desplaza desde 427 nm, el valor correspondiente para el NaCl:Eu²⁺ [Hernández *et al.*, 1981], hasta aproximadamente 431 nm y, luego, de 0.3 a 1.0, tal posición espectral retrocede hasta llegar a 418 nm (419 nm es el valor correspondiente para KCl:Eu²⁺, según Hernández *et al.* [1981]).

Ahora resumiré los trabajos hechos por Pedrero *et al.* [1996] en el sistema NaBr_{1-x}Cl_x:Eu²⁺. Este sistema sólo ha sido estudiado desde el punto de vista de sus propiedades ópticas de fluorescencia para $x = 0.02$. El espectro de fluorescencia, para una muestra recién templada, consiste de una única banda de emisión con un máximo en 427 nm. Este valor concuerda con el obtenido por Hernández *et al.* [1981] para la banda de emisión en el espectro de fluorescencia de NaBr:Eu²⁺: 428 nm. En el presente trabajo de tesis se presentan las propiedades ópticas de absorción y fluorescencia de una de las soluciones sólidas de K_xRb_{1-x}Br:Eu²⁺, la obtenida a partir de un fundente preparado previamente con sales KBr (49.95%), RbBr (49.95%) y EuCl₂ (0.1%).

En el trabajo de Kitaigorodsky [1984] se afirma que el sistema binario KBr:RbBr da lugar a una serie completa de soluciones sólidas: la serie K_xRb_{1-x}Br, donde x es la concentración relativa del K⁺. Por otro lado, Rubio [1991] afirma que las propiedades ópticas de absorción y fluorescencia del ion Eu²⁺ en un sistema mixto de halogenuros alcalinos, en particular en los sistemas Na_{1-x}K_xCl:Eu²⁺ y KCl_{1-x}Br_x:Eu²⁺, dependen de la concentración relativa de x . Dados estos conocimientos, se espera que las propiedades ópticas de absorción y fluorescencia del ion Eu²⁺ incorporado, como impureza sustitucional, en soluciones sólidas de la serie K_xRb_{1-x}Br estuvieran entre las propiedades correspondientes de este ion en las sales KBr y RbBr. En tal situación, se podría diseñar y sintetizar una solución sólida de la serie K_xRb_{1-x}Br, que, una vez impurificada sustitucionalmente con el ion Eu²⁺, tuviera propiedades ópticas de absorción y fluorescencia particulares, dentro del intervalo de las propiedades ópticas de absorción y fluorescencia de las soluciones sólidas del sistema. En la figura VIII.1, se pueden observar las posiciones espectrales de las bandas de emisión del Eu²⁺ en las sales KCl:Eu²⁺, KBr:Eu²⁺, NaCl:Eu²⁺ y NaBr:Eu²⁺, las cuales son las sales precursoras de los sistemas

mixtos $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{NaBr}_{1-x}\text{Cl}_x:\text{Eu}^{2+}$; en esta figura, también se puede apreciar las posiciones espectrales del Eu^{2+} en las sales KBr y RbBr, que son las sales precursoras usadas en el experimento aquí reportado: KBr: RbBr: Eu^{2+} . Inspeccionado la figura VIII.1, se puede deducir que existe un intervalo de longitud de onda, de 416 a 419 nm (achurado), en el cual, sólo podría emitir el sistema: KBr: RbBr: Eu^{2+} . Esta cualidad hace interesante el estudio de las propiedades ópticas de este sistema.

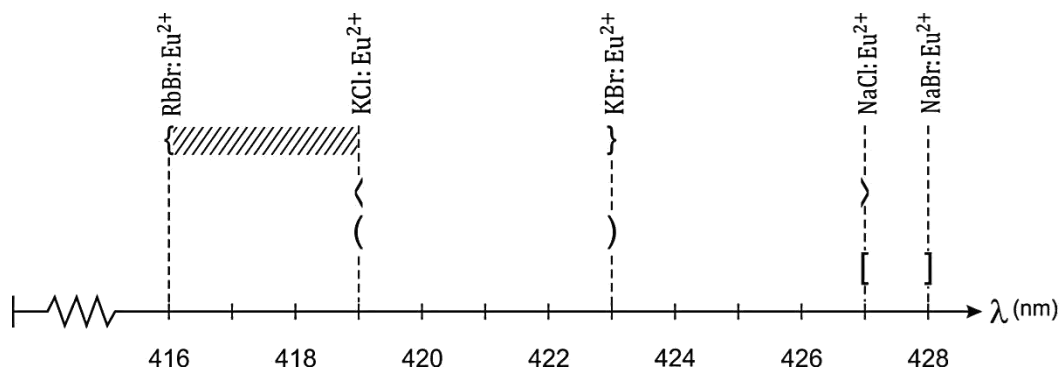


Figura VIII.1. Intervalos de emisión de las soluciones sólidas: KCl:KBr: Eu^{2+} (/), KCl: NaCl: Eu^{2+} (\) y NaCl: NaBr: Eu^{2+} [] y RbBr: KBr: Eu^{2+} { }.

Para llevar a cabo el experimento, se siguió la siguiente secuencia experimental:

- Obtención, por el método de Bridgman [1925], de un crecimiento cristalino del material de interés a partir de una mezcla de igual fracción molar (49.95%) de las sales KBr y RbBr, más una pequeña cantidad de EuCl_2 (0.1%).
- Extracción, a partir de este crecimiento, de muestras adecuadas para su uso por diferentes técnicas: difracción de rayos X por el método de polvos (DRXPol) para caracterización estructural, difracción de rayos X por el método de placa (DRXPla) para averiguar el alcance del orden traslacional, y espectrofotometría de absorción (EFOA) y de fluorescencia (EFOF) para conocer las respectivas propiedades ópticas del ion Eu^{2+} inmerso éste como impureza en el crecimiento cristalino.
- Tratamientos térmicos, de muestras cristalinas: En forma de placa a un calentamiento por 20 minutos a 773 K, para disolver estados de precipitación del Eu^{2+} , originado durante el crecimiento cristalino, en dipolos I-V; después, templarlas, bajándolas súbitamente a temperatura ambiente, con el fin de evitar cualquier posterior precipitación del ion Eu^{2+} .

- d) Toma de espectros de absorción y fluorescencia de las muestras recién templadas con el objeto de verificar, si, a través de estos espectros se llevó a cabo debidamente la disolución buscada.
- e) Envejecimiento a 473 K, por diferentes periodos de tiempo en el intervalo de 0 a 1457 h, de las muestras recién templadas, para inducir la precipitación controlada del ion Eu^{2+} dentro de la matriz cristalina.
- f) Seguimiento de la cinética de precipitación secundaria de ion Eu^{2+} por medio de la obtención de espectros de fluorescencia, para diferentes periodos de tiempo de añejamiento.
- g) Deconvolución de estos espectros, usando un programa de computo comercial, en las bandas de emisión que lo componen; cada una de estas bandas es debida a un estado diferente de agregación–precipitación de la impureza Eu^{2+} . La deconvolución se realizó con los siguientes criterios:
 - i. una de las bandas de emisión contribuyentes se fijó, en la posición espectral observada para la única banda de emisión, debida a dipolos I-V y sus primeros productos de agregación, que constituye el espectro de muestras recién templadas.
 - ii. las posiciones espectrales de las bandas restantes se propusieron como los promedios de las posiciones espectrales reportadas, con anterioridad, para las bandas de emisión correspondientes a una fase estable tipo EuBr_2 y a dos diferentes fases metaestables secundarias tipos EuBr_2 en los espectros de fluorescencia de cristales de las sales madre. Bajo tal suposición, durante el proceso de deconvolución, se permitirá el refinamiento electrónico de las posiciones espectrales propuestas.
- h) Las intensidades de las bandas de emisión que resultaron del refinamiento anterior se midieron y graficaron contra el tiempo de añejamiento, esto se hizo con el fin de obtener una representación gráfica de la cinética de los fenómenos de precipitación bajo estudio.
- i) Analizar la gráfica anterior para poder conocer cuál es la cinética de precipitación de ion Eu^{2+} dentro del material bajo estudio, es decir, conocer cómo cambian, con el tiempo de añejamiento, los diferentes estados de agregación y precipitación de la impureza.

VIII.4. Detalles experimentales.

VIII.4.1. Crecimiento cristalino.

Los monocristales (figura VIII.2) empleados en este reporte fueron crecidos por el Sr. Ignacio Camarillo García, del Departamento de Física, en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, usando la técnica de Bridgman [1925]. Este crecimiento se hizo a partir de un fundente preparado previamente mezclando, en igual fracción molar (49.95%), reactivos KBr y RbBr con purzas del 99.5 y 99.7 %, respectivamente. A tal mezcla se le agregó una pequeña cantidad de EuCl_2 (0.1%). Previamente, al crecimiento, la mezcla pulverizada se secó a 573 K, por aproximadamente 5 horas, colocada ésta en el interior de un horno cilíndrico horizontal. Una vez que el polvo estuvo seco, éste se colocó dentro de una ampollita cilíndrica de SiO_2 de 7 cm de largo por 1 cm de diámetro con presión interior aproximada de 0.13 Pa. Enseguida la ampollita fue sellada por fusión. El crecimiento del cristal se hizo jalando la ampollita con una rapidez aproximada de 0.2 cm/h a lo largo del eje principal de un horno vertical de 50 cm de largo. Este horno tiene un perfil de temperatura que consiste de una meseta central a 1173 K, que cae, con un gradiente de 283 K/cm, hasta 773 K en los extremos del horno. Una vez que la ampollita llega al fondo del horno, la temperatura local, se disminuye, con una tasa de alrededor de 278 K/h, hasta alcanzar la temperatura ambiente.



Figura VIII.2. *Cristal de $\text{KBr}:\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$ fuera y dentro de la ampollita de SiO_2 , respectivamente.*

VIII.4.2. Preparación de muestras cristalinas.

a) Muestras con forma de placa.

El cristal, una vez crecido, se pudo clivar fácilmente sobre los planos de la forma cristalográfica {100}. Aprovechando esta facilidad, se exfoliaron placas de aproximadamente 0.5 y 1 mm de grosor (figura VIII.2). Estas placas fueron utilizadas como especímenes para estudios de EFOA o EFOF y DRXPla, respectivamente.



Figura VIII.3. Placas $KBr:RbBr:Eu^{2+}$ para estudios de espectrofotometría óptica y difracción de rayos X por el método de placa, respectivamente

b) Muestras en polvo.

Algunos fragmentos remanentes de la exfoliación se molieron en un mortero de ágata hasta hacerlos polvo y se mezcló con polvo de silicio, usado éste como estándar interno. Las etapas del procedimiento se pueden observar en la figura VIII.4

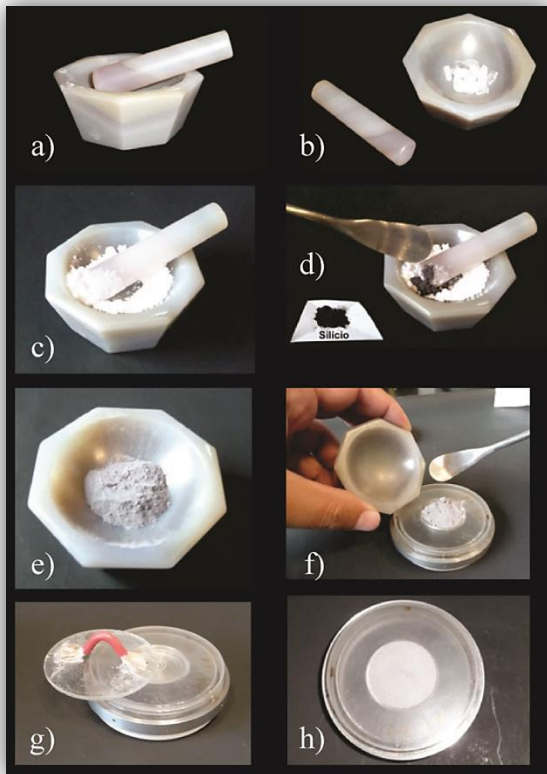


Figura VIII.4. *Procedimiento para preparar una muestra para su montaje en el difractómetro de polvos.*

- a) *Mortero de ágata, se usa éste para hacer la molienda debido a su grado de dureza (6.5-7 en la escala de Mohs).*
- b) *Mortero con fragmentos remanentes del crecimiento cristalino.*
- c) *Se muelen los fragmentos obteniéndose así un polvo.*
- d) *Se agrega Si estándar en polvo (10%).*
- e) *Se revuelven los polvos para obtener una mezcla homogénea.*
- f) *Esta mezcla es vaciada al portamuestras del difractómetro.*
- g) *La mezcla es nivelada al plano principal del portamuestras utilizando un vidrio para alisar la mezcla de polvo.*
- h) *Finalmente la muestra está lista para ser montada en el difractómetro.*

VIII.4.3. Tratamientos térmicos de calentamiento y templado.

Las muestras cristalinas en placa se sometieron a dos tratamientos térmicos: primero a un calentamiento a 773 K por 20 minutos (usando un horno cilíndrico) y; segundo, a un tratamiento de templado, éste consiste en bajar súbitamente la temperatura que adquirió la muestra en el calentamiento, colocando dicha muestra en un bloque de cobre (figura VIII.5) que se encuentra a temperatura ambiente.



Figura VIII.5. *Foto del bloque cilíndrico de cobre utilizado para el templado de los especímenes.*

VIII.4.4. Tratamiento térmico de envejecimiento.

Una vez templada la muestra se somete a un tratamiento de añejamiento térmico a 473 K usando un horno cilíndrico de resistencia eléctrica (figura VIII.6) con una precisión de ± 276 K. La muestra es colocada dentro del horno cilíndrico durante varios y diferentes periodos de tiempo. Para fines de estudio de esta tesis el intervalo de añejamiento fue de 0 a 1457 horas

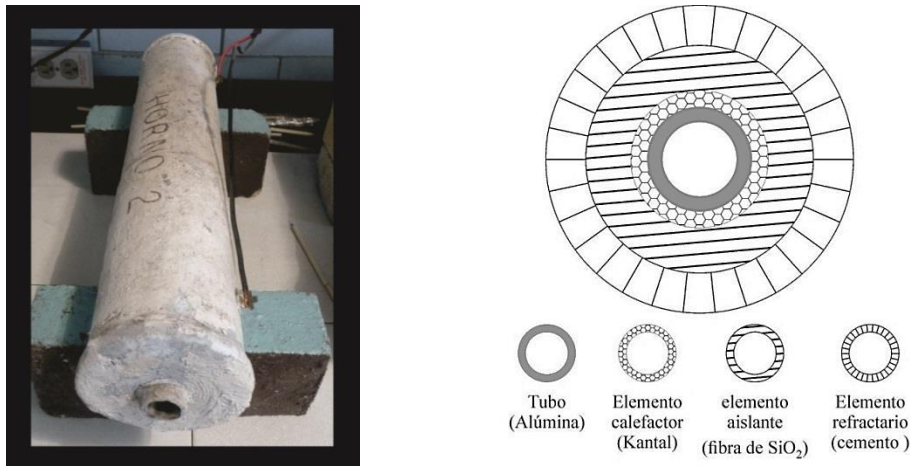


Figura VIII.6. Fotografía del horno cilíndrico (izquierda) y corte transversal de un esquema del horno cilíndrico (derecha) en el que se pueden ver varias capas que lo integran.

VIII.4.5. Difractometría de rayos X.

Los difractogramas fueron tomados con un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000 (figura VIII.7a) utilizando una velocidad de $0.02^\circ/6s$ en el intervalo angular de 20° a 130° en el doble del ángulo de Bragg (2θ). El D5000 está equipado (figura VIII.7b) en el brazo secundario con un monocromador de grafito y un detector de centelleo; el brazo principal consiste de un tubo de rayos X con ánodo de cobre (Cu), trabajando en condiciones de operación de 35kV-25mA, y con una rendija de divergencia fija de 1mm.



Figura VIII.7. (a) *Difractómetro de rayos X Siemens D5000* (b) *goniómetro $\theta-2\theta$ incluyendo monocromador de grafito, tubo de rayos X, rendija de divergencia fija y porta-portamuestras.*

En los difractogramas de las muestras pulverizadas, y preparadas según el procedimiento descrito en la sección VIII.4.2, se calcularon, a partir de los posiciones 2θ calibradas, las correspondientes distancias interplanares (d) por medio de la ley de Bragg. Los índices de reflexión se asignaron a cada uno de los picos difractométricos, por el procedimiento descrito en la sección VIII.5.1 de resultados estructurales. Estos índices y las distancias interplanares correspondientes se utilizaron para calcular, usando la ecuación I.4, los parámetros de red de la solución. Este cálculo se encuentra detallado en la sección recién citada. Debido a que se deseaba tener un valor exacto y preciso del tamaño de la arista de la celda unidad de la red de interés, fue necesario realizar, antes de medir las posiciones angulares 2θ de los picos de difracción observados, algunas correcciones electrónicas al perfil difractométrico. Tales correcciones y sus respectivas metodologías se explican a continuación.

- a) Eliminación de la señal $K_{\alpha 2}$. Con el fin de obtener picos angostos, disminuyendo con ello su incertidumbre posicional, y aumentar así la precisión de la posición medida del máximo del pico, se elimina la señal debida a la radiación $K_{\alpha 2}$. En los picos a ángulos bajos de 2θ esta señal se encuentra encimada con la señal de interés, es decir, la proveniente de $K_{\alpha 1}$, mientras que al aumentar el ángulo 2θ las señales $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ se

separan notablemente hasta formar incluso dos picos independientes. En todo caso, para eliminar la señal $K_{\alpha 2}$ se utiliza la función *Strip $K_{\alpha 2}$* , que se encuentra en la pestaña *Scan* de la caja de herramientas (*ToolBox*) del programa *EVA* del paquete de programas *DiffraC Plus*. Esta función consiste de un algoritmo de deconvolución de picos.

- b) Disminución del ruido (o suavizado de la línea difractométrica). Este proceso se hace, mediante cálculos numéricos que eliminan el ruido en la curva difractométrica. Para suavizar un difractograma se utiliza la función *Smooth*, la cual se localiza en la pestaña *Scan* de la caja de herramientas de EVA.
- c) Calibración del difractograma con estándar interno (corrección de las posiciones angulares 2θ). El objetivo de usar un cristal pulverizado como estándar interno, tal como se mencionó en la sección VIII.4.2, es el de poder asegurar que la posiciones de las reflexiones del difractograma no se vean afectadas por una posible falta de coplanaridad entre la superficie de la muestra en polvo y el plano de trabajo del difractómetro. Al tener reflexiones de un cristal conocido podemos desplazar el difractograma en 2θ de tal manera que los picos de difracción de este cristal coincidan con las posiciones señaladas en su patrón internacional de líneas. En este trabajo, se usó el Si como estandar interno por poseer este cristal picos difractometricos bien definidos y una baja higroscopicidad. Para desplazar el difractograma a su nueva posición en 2θ se utiliza la operación *Displacement*, de la caja de herramientas de EVA, ésta se encuentra en la pestaña *Scan*. Esta operación no mueve linealmente el difractograma, es decir, no lo desplaza la misma distancia para todas las posiciones 2θ , debido a que dicha operación utiliza la Ley de Bragg para calcular la distancia interplanar d a partir de la posición 2θ .

Una vez realizadas las correcciones anteriores se procedió a determinar las posiciones angulares 2θ y, las distancias interplanares d correspondientes al centro de gravedad de los picos difractometricos. Para esto se hace uso de la herramienta *Area* de la caja de herramientas de *EVA*. A partir de valores de d se obtienen los correspondientes parámetros de red a_0 .

Las muestras en forma de placa se montan en un difractómetro de tal manera que una de sus caras de exfoliación de la forma cristalográfica $\{100\}$, según se determinó experimentalmente en la sección VIII.5.1, coincida con el plano de trabajo del equipo (figura VIII.8 y VIII.9).

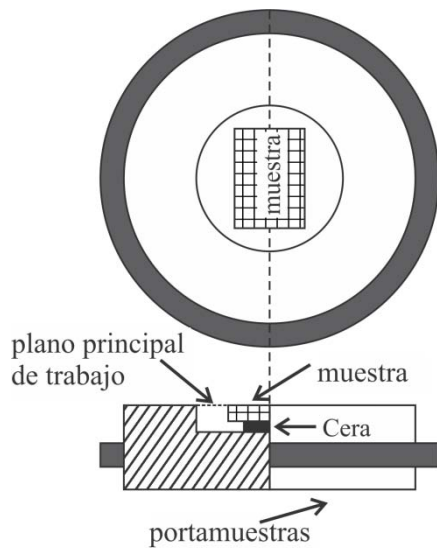
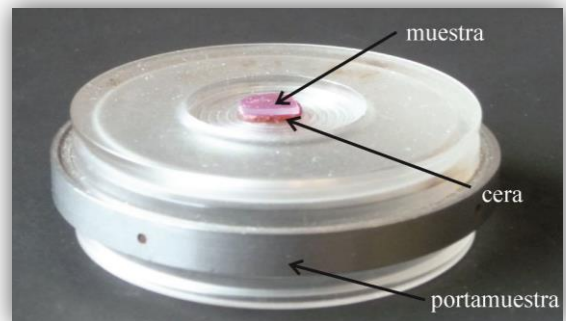


Figura VIII.8. (izquierda). Esquema del portamuestras para difracción de rayos X por placa. En el corte transversal del mismo se observa la alineación de la muestra con el plano principal de trabajo. Esta alineación asegura que el espécimen a su vez sea coplanar al plano de trabajo del difractómetro.

Figura VIII.9. (derecha). Foto del portamuestras donde se ha montado sobre cera una placa del espécimen, la cual está alineada con el plano principal del portamuestras.



VIII.4.6. Espectrofotometría de Absorción.

Los espectros ópticos de absorción se registraron con la ayuda de un espectrofotómetro UV visible marca Cary modelo 50 (figura VIII.10, izquierda). Este espectrofotómetro y su trayecto óptico están descritos en la sección VI.2. Se utilizó una velocidad de barrido de 10 nm/s. El intervalo de longitud de onda con que fueron tomados los espectros fue de 200 a 800 nm, con una resolución de 2.5 nm, La figura VIII.10 (derecha) muestra el portamuestras del espectrofotómetro Cary 50, donde ya ha sido montado la muestra cristalina en placa.



Figura VIII.10. Foto del espectrofotómetro Cary 50 (izquierda) y su portamuestras (derecha), donde se observa ya montada la muestra.

VIII.4.7. Espectrofotometría de fluorescencia.

Los espectros ópticos de fluorescencia se tomaron con la ayuda de un fluorímetro marca Cary modelo Eclipse (figura VIII.11, lado izquierdo). Los espectros se registraron en un intervalo de 350 a 600 nm, con una resolución de 1 nm, excitando con luz de 330 nm. La figura VIII.11 (lado derecho) muestra la fotografía del portamuestras del espectrofotómetro Cary Eclipse, donde ya se ha montado la muestra.



Figura VIII.11. Fotos del fluorímetro Cary Eclipse (izquierda) y su portamuestras (derecha), donde ha montado la muestra.

Después de haber sido tomados los espectros ópticos de fluorescencia, éstos se guardaron como archivos con extensión “.cvs” con el fin de tratarlos electrónicamente con el programa “OriginPro 8”. Dicho tratamiento, el cual se ilustra con la ayuda de la figura VIII.12, consistió de:

a) creación de una línea base.

- i. Tabular, en la hoja de trabajo (*work sheet*) del libro que se esté usando, los datos correspondientes al espectro colocando las intensidades de emisión en la columna de las ordenadas, y las posiciones espectrales (en nm) en la columna de las abscisas.
- ii. Graficar la curva. Para esto se marcan ambas columnas manteniendo presionado el botón izquierdo del mouse sobre los encabezados. Oprimir el botón derecho del mouse y seleccionar la opción *Plot*→*Line*→*Line*.
- iii. Modificar la gráfica seleccionada (dando clic sobre ella)

Desde la *Barra de Menú* de la ventana *Gráfica*, seguir la secuencia:

Analysis> *Spectroscopy*> *Create Baseline*> *Open Dialog*.

Esto abrirá el panel de la función *blcreate*, en ésta marque las opciones de acuerdo a su conveniencia para crear la línea base. Esto originará que surjan sobre el gráfico tantos puntos móviles de la línea base como usted haya seleccionado. Modifique la línea base moviendo estos puntos en el gráfico, de acuerdo a su criterio. Una vez que los puntos se han colocado de tal forma que el conjunto de segmentos de recta interpolados entre los puntos, forma una buena línea base, entonces haga clic en el botón *Apply*, para aplicar los cambios y cerrar el panel de la función *blcreate*.

Esta última acción crea columnas de abscisas y ordenadas correspondientes a la línea base, en el libro (*Book*) del proyecto que se esté manejando en Origin Pro 8.

Al dar clic en *Apply* se generarán dos columnas en el libro (*Book*) donde tenemos nuestros datos de origen (para ver estas columnas oprímase la leyenda “*Book*”).

b) sustracción de una línea base.

Ahora que ya tenemos la línea base, el siguiente paso es sustraer ésta de la gráfica. Partiendo de la ventana del libro (*Book*) se siguen los pasos, visualizar el panel (*Script Panel*) haciendo clic derecho sobre el título de la página, se mostrará un panel de secuencias de comandos al lado derecho del libro (*Book*) en uso. Supongamos que las ordenadas de entrada se muestran en la columna de datos número 2 y que las ordenadas de la línea base creada en la columna de datos número 4. Para restarle su línea base a la curva, se debe de escribir el siguiente comando en el panel del guión (*Script Panel*): *blsubtract 2*

4; y luego oprimir el botón “*Execute All*”. Con esta acción, se crean por interpolación las ordenadas y abscisas de la línea base en todo el intervalo del gráfico, y luego son restados de los datos originales. Automáticamente se genera una nueva hoja en el libro (*Book*) la cual se llama “*Subtracted1*”, para producir el resultado deseado. En seguida se procede a graficar las dos columnas que se crearon en la nueva hoja, y dando como resultado una nueva, que no es otra más que la original menos su línea base.

c) suavizar una curva:

El “suavizado” es una técnica de procesamiento de señales, que normalmente se utiliza para eliminar el ruido de las señales. Para suavizar una curva basta con señalarla haciendo clic sobre ella, entonces se procede según la siguiente secuencia en la *Barra de Menú del Libro de Trabajo*:

Analysis > *Signal Processing* > *Smoothing* > *Open Dialog*.

Se abrirá entonces una nueva ventana, donde se ajustan los parámetros siguientes:

Method → *Adjacent-Averaging*

Points of Windows → 12 (o los que uno crea convenientes, según nuestro criterio).

Boundary Condition → *None*.

Recalculate → *Manual*.

Y finalmente se da clic en *OK*. Se aparecerán dos nuevas columnas que son los datos del *Smoothing* (suavizado). El suavizado, recoge en esencia el promedio de un número específico de datos alrededor de cada punto, y sustituye al punto con el valor medio nuevo.

d) ajuste de picos a una curva (deconvolución)

La función de *multi peaks* de *originPro* ajusta a una curva múltiples picos. Nos permite especificar el número de picos a deconvolucionar, haga clic para escoger los centros de pico en la ventana de gráfico y luego coloque los picos de Lorentz o funciones de Gauss. Seleccione *Analysis: Fitting: Fit Multi-peaks* para abrir el cuadro de diálogo. Seleccione, como tipo de pico (*Peak Type*), Gaussiana (*Gaussian*); Elegir el número de picos en que se quiere deconvolucionar (*Number of Peaks*) en la lista desplegable; en el recuadro *Recalculate*, dejar la opción *Auto* y, después clic en Aceptar. Aparece un cuadro de diálogo, se da clic en Aceptar. Entonces usted puede hacer doble clic en el gráfico para determinar los centros de los picos en que se quiere deconvolucionar dicha gráfica. Después de haber hecho esto, Origin pedirá que introduzca un valor aproximado de ancho de pico en

el cuadro de diálogo emergente. Acepte el valor predeterminado y haga clic en *Aceptar* para que se ajuste. Finalmente le debería de generar una gráfica y un reporte de resultados. Este reporte es generado en el *Book* como una hoja nueva, que tiene como nombre “*Multiple Peaks Fit Report2*”. Que entre otras cosas muestra los centros, alturas y anchos de los picos creados en el proceso de deconvolución.

En las figuras VIII.12 (a), (b), (c) y (d) se muestran de forma gráfica los tratamientos *a*, *b*, *c*, y *d* respectivamente, mencionadas en la sección VIII.4.7, una vez aplicados sólo al espectro de fluorescencia de la solución sólida (después de ser templada) con un tiempo de añejamiento de 1457 horas a 473 K.

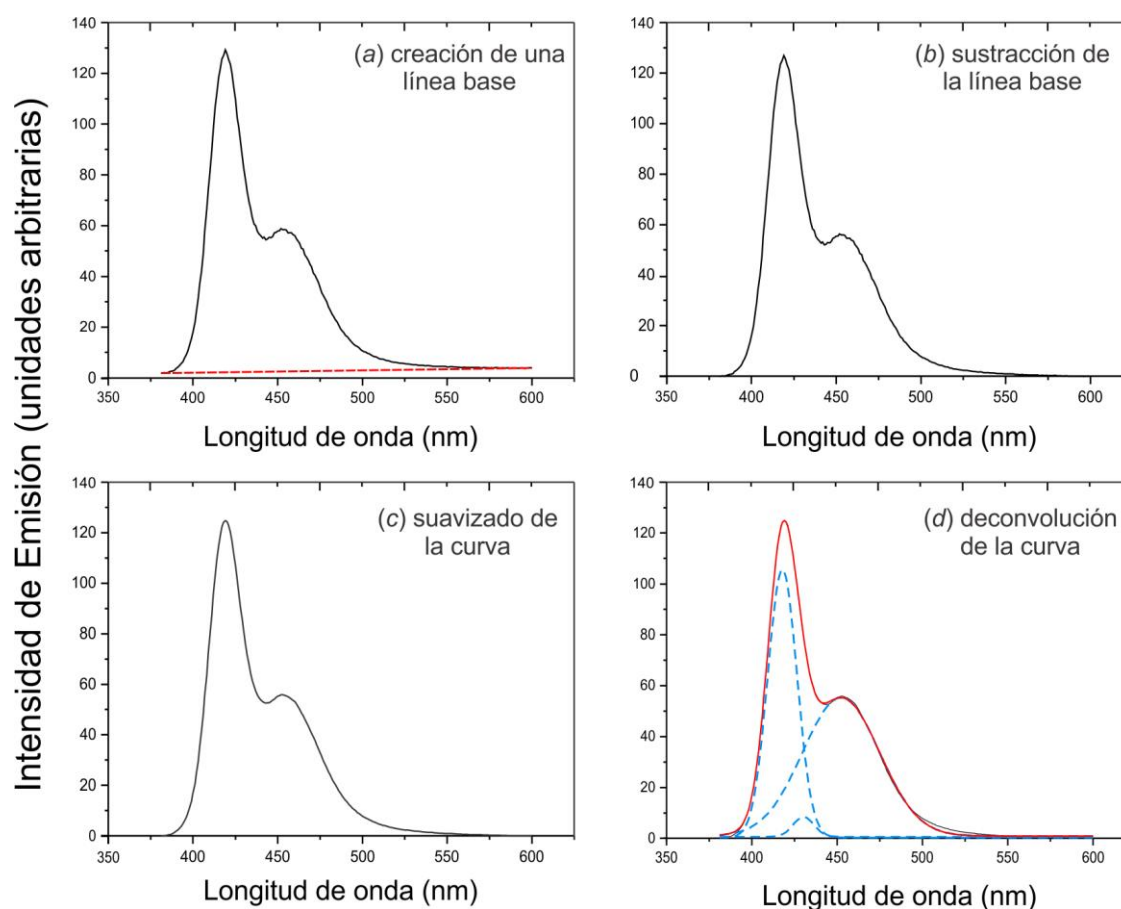


Figura VIII.12. Imagen en la cual se muestra gráficamente los procesos “a)” al “d)”, descritos en la sección VIII.4.7.

VIII.5. Resultados y discusión.

VIII.5.1. Resultados estructurales.

La figura VIII.13 muestra un difractograma de rayos X por polvos de la muestra bajo estudio, ésta recién templada. Este difractograma consiste de 15 reflexiones de Bragg bien definidas (1-15), además de los picos de difracción HKL del silicio (Si_{HKL}), haciendo evidente que la muestra está bien cristalizada. Con fines de comparación se incluyen en la figura las líneas patrón HKL de las sales KBr y RbBr (líneas azules y líneas rojas, respectivamente). Estos patrones difractométricos fueron tomados de *Powder Diffraction File* (PDF) de la *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Se observa que cada pico del difractograma, con excepción de los de Si, se encuentra sistemáticamente entre las líneas de los patrones de las sales (de iguales índices) KBr y de RbBr, haciendo evidente que el material bajo estudio es una solución sólida que puede estudiarse con el mismo tipo de red de Bravais que el de estas sales, es decir, con una red de Bravais cúbica tipo *F*. A los picos observados se les asignaron las triadas de índices de reflexión correspondientes a las líneas, de los patrones de las sales que los enmarcan. A los picos 1-15 les correspondieron las triadas 111, 200, 220, 311, 222, 400, 420, 422, 440, 600, 620, 622, 444, 640 y 642, respectivamente. Esta solución, que puede simbolizarse así $\text{K}_x\text{Rb}_{(1-x)}\text{Br}$, donde x es la concentración relativa de K^+ , tiene un parámetro de red cuyo valor se encuentra entre los parámetros de red de 6.6005 y 6.889 Å, que son los tamaños de las celdas unidad de las sales KBr [Swanson *et al.*, 1953] y RbBr [Swanson *et al.*, 1957], respectivamente. Ahora nos avocamos a calcular este parámetro de red. En las figuras VIII.14 (a), (b) y (c) se muestran de forma gráfica las correcciones *a*, *b* y *c*, respectivamente, mencionadas en la sección VIII.4.5, una vez aplicadas sólo, por motivos de espacio, al pico de difracción 422. En la figura VIII.14 se ejemplifica, también para este pico de difracción, la aplicación de la función *Area* para obtener los valores de 2θ y *d* correspondientes. Estos valores, junto con los correspondientes a los demás picos de difracción observados en la figura VIII.12 (con excepción de los del Si) pueden verse en la Tabla VIII.1.

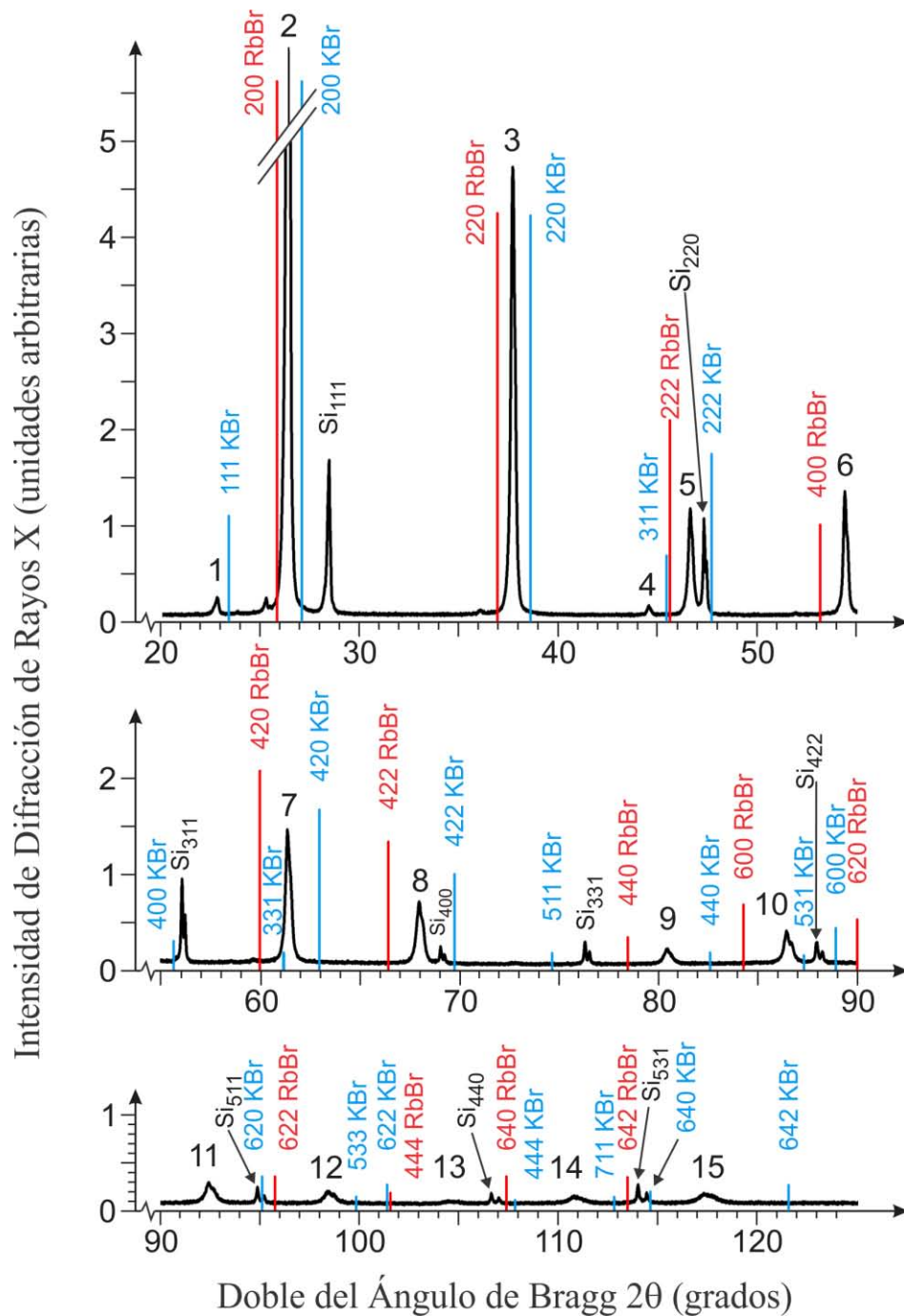


Figura VIII.13. Difractograma típico de rayos X del material bajo estudio obtenido por el método de polvo.

Después de haber aplicado la función *Area* se procede a obtener información de las posiciones angulares (2θ) y de las distancias interplanares (d_{HKL}). Esta información se obtiene directamente de *EVA*, al desplegar la pestaña de la función *Area* (de la caja de herramientas) donde se muestran los valores de las posiciones

angulares 2θ (del centro de gravedad) y sus correspondientes d_{HKL} . A partir de estos datos se calculan los parámetros de red a_{0HKL} . Estos datos y valores se enlistan en las columnas segunda, tercera y quinta, respectivamente.

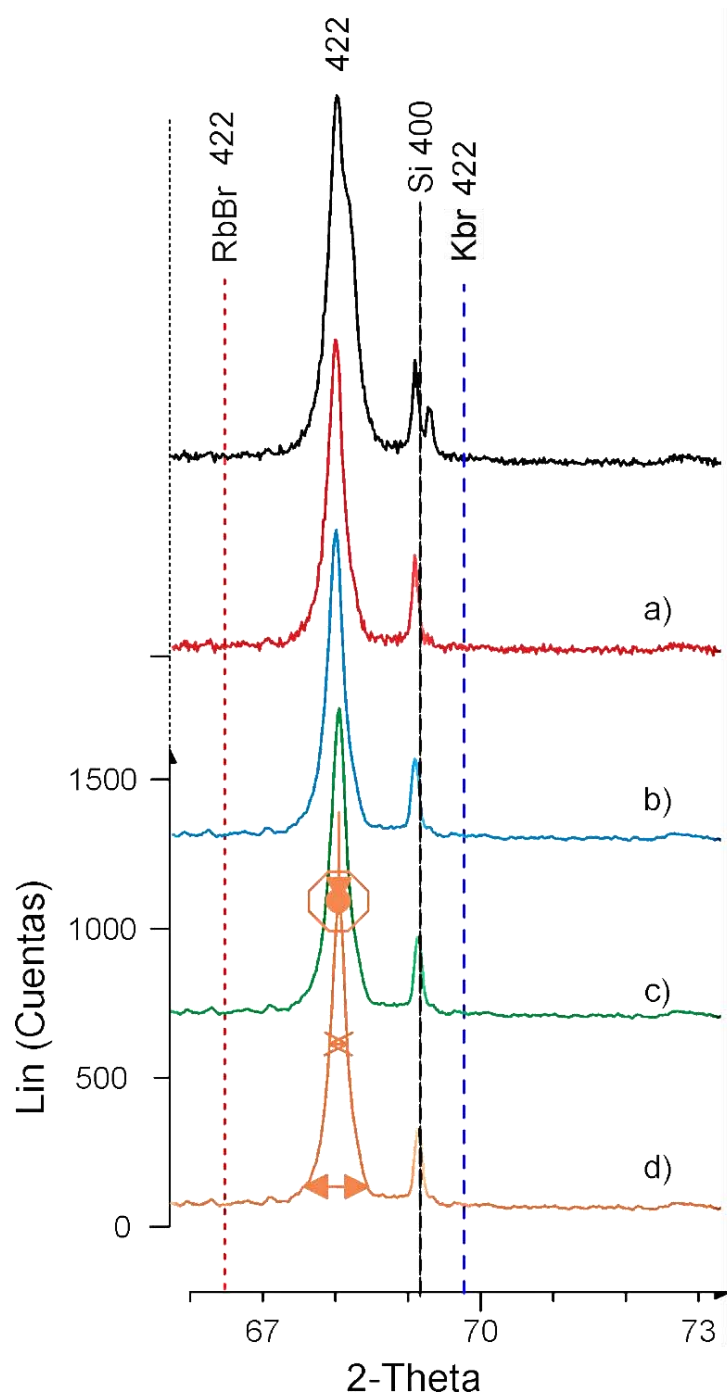


Figura VIII.14. Imagen en la cual se muestra gráficamente los procesos “a)” al “d)”, descritos en la sección VIII.4.5.

Tabla VIII.1. Posiciones angulares (2θ), distancias interplanares (d_{HKL}) y parámetros de red (a_{0HKL}) para las reflexiones HKL de la solución sólida KBr:RbBr:Eu²⁺. Se incluyen de manera explícita las incertidumbres para los valores de d_{HKL} y de a_{0HKL}

<i>HKL</i>	2θ (°)	d_{HKL} (Å)	$\cos^2 \theta$	$a_{0HKL} \begin{matrix} + \delta a_{0HKL} \\ - \delta a_{0HKL} \end{matrix}$ (Å)
111	22.771 ± 0.020	3.90207 ± 0.0035	0.96102959	6.75858 $\begin{matrix} + 0.00580 \\ - 0.00601 \end{matrix}$
200	26.365 ± 0.025	3.37770 ± 0.0032	0.9479916	6.75540 $\begin{matrix} + 0.00626 \\ - 0.00636 \end{matrix}$
220	37.655 ± 0.021	2.38688 ± 0.0013	0.89585179	6.75112 $\begin{matrix} + 0.00371 \\ - 0.00351 \end{matrix}$
311	44.500 ± 0.024	2.03435 ± 0.0011	0.85662522	6.74718 $\begin{matrix} + 0.00342 \\ - 0.00355 \end{matrix}$
222	46.583 ± 0.022	1.94809 ± 0.0010	0.84365153	6.74838 $\begin{matrix} + 0.00336 \\ - 0.00322 \end{matrix}$
400	54.346 ± 0.028	1.68675 ± 0.0006	0.79144452	6.74700 $\begin{matrix} + 0.00240 \\ - 0.00252 \end{matrix}$
420	61.409 ± 0.031	1.50859 ± 0.0006	0.73927697	6.74662 $\begin{matrix} + 0.00277 \\ - 0.00282 \end{matrix}$
422	68.026 ± 0.034	1.37706 ± 0.0006	0.68709291	6.74619 $\begin{matrix} + 0.00265 \\ - 0.00269 \end{matrix}$
440	80.485 ± 0.040	1.19237 ± 0.0004	0.5826529	6.74506 $\begin{matrix} + 0.00232 \\ - 0.00238 \end{matrix}$
600	86.492 ± 0.040	1.12431 ± 0.0004	0.53059395	6.74586 $\begin{matrix} + 0.00252 \\ - 0.00246 \end{matrix}$
620	92.478 ± 0.043	1.06656 ± 0.0004	0.47838211	6.74552 $\begin{matrix} + 0.00234 \\ - 0.00247 \end{matrix}$
622	98.485 ± 0.048	1.01692 ± 0.0004	0.42622476	6.74548 $\begin{matrix} + 0.00245 \\ - 0.00239 \end{matrix}$
444	104.575 ± 0.039	0.97372 ± 0.0003	0.37417645	6.74613 $\begin{matrix} + 0.00173 \\ - 0.00180 \end{matrix}$
640	110.888 ± 0.038	0.93532 ± 0.0002	0.32172883	6.74469 $\begin{matrix} + 0.00151 \\ - 0.00159 \end{matrix}$
642	117.451 ± 0.073	0.90126 ± 0.0004	0.26950507	6.74441 $\begin{matrix} + 0.00262 \\ - 0.00262 \end{matrix}$

Con los datos tabulados en las columnas quinta y cuarta de la tabla anterior, y siguiendo el método de Cohen [1935, 1936], para el cálculo exacto y preciso de tamaños de celda unidad a partir de datos de difracción de rayos x por cristales pulverizados, se obtuvo una gráfica de a_0 vs. $\cos^2 \theta$ (figura VIII.15). En esta gráfica se han omitido los datos de las reflexiones 200 y 111 ya que, de acuerdo a dicho método, sólo se requieren las reflexiones de mayor ángulo de Bragg. También, en la gráfica, se han hecho regresiones lineales a los centros y a las cotas superior e inferior de a_0 (líneas de colores negro, rojo y azul, respectivamente). Estas dos últimas regresiones se han hecho intersectar con los límites de la región experimental (línea discontinua). Los puntos de intersección resultantes (círculos

vacíos) se han unido entre sí diametralmente con sendas rectas (rectas colores naranja y verde, respectivamente). Estas dos rectas y la recta central se extrapolan a $\cos^2 \theta = 0$ para obtener los valores del centro y de las cotas superior e inferior, de la medida exacta y precisa del tamaño de celda unidad del sistema. Este valor, obtenido con una precisión de dos milésimas de Å, es:

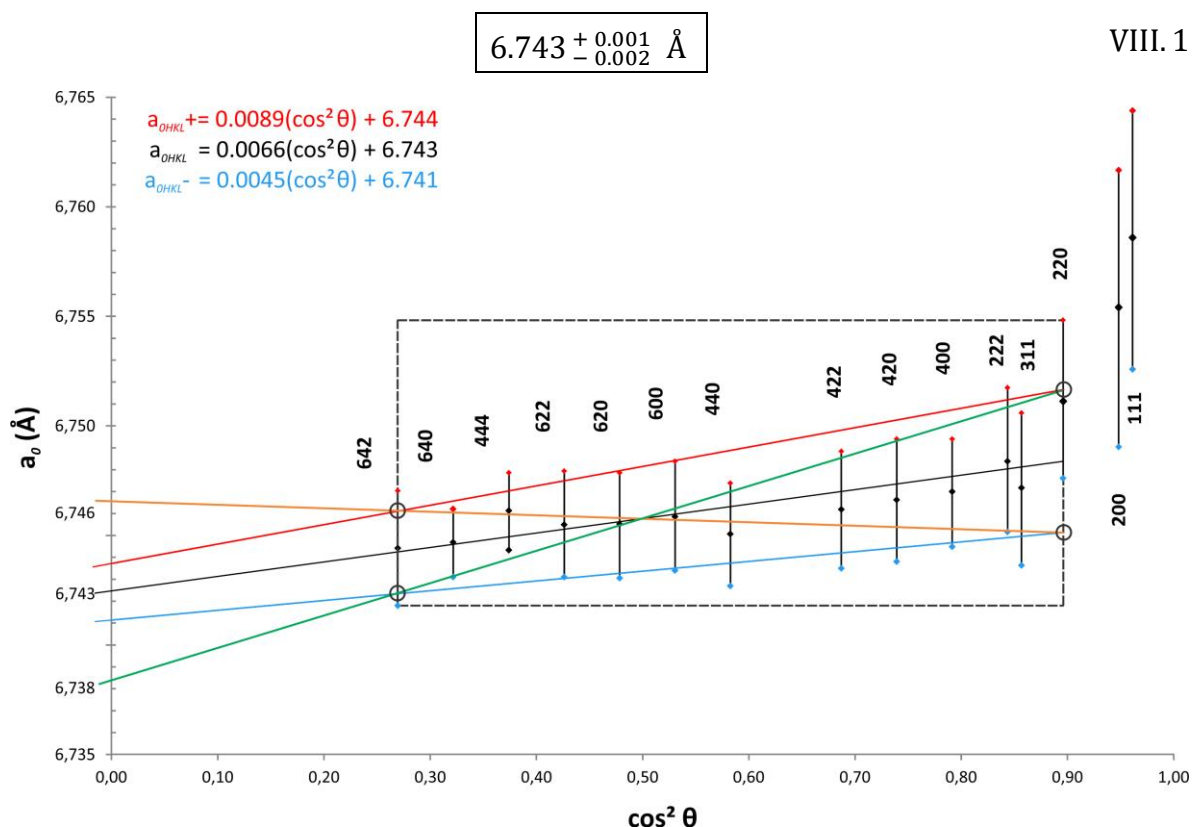


Figura VIII.15. Curva de extrapolación para obtener el parámetro de red (a_0) del sistema $RbBr:KBr:Eu^{2+}$.

En la figura VIII.18 se muestra un difractograma de rayos X de una placa cristalina. En esta figura se puede ver que el difractograma está constituido por sólo tres reflexiones las cuales resultaron ser las reflexiones 200, y sus armónicas (400 y 600), de la solución sólida bajo estudio. Esta observación indica que la placa cristalina usada como muestra difractométrica es un monocristal y, además, que sus caras de exfoliación son caras de la forma cristalográfica $\{100\}$.

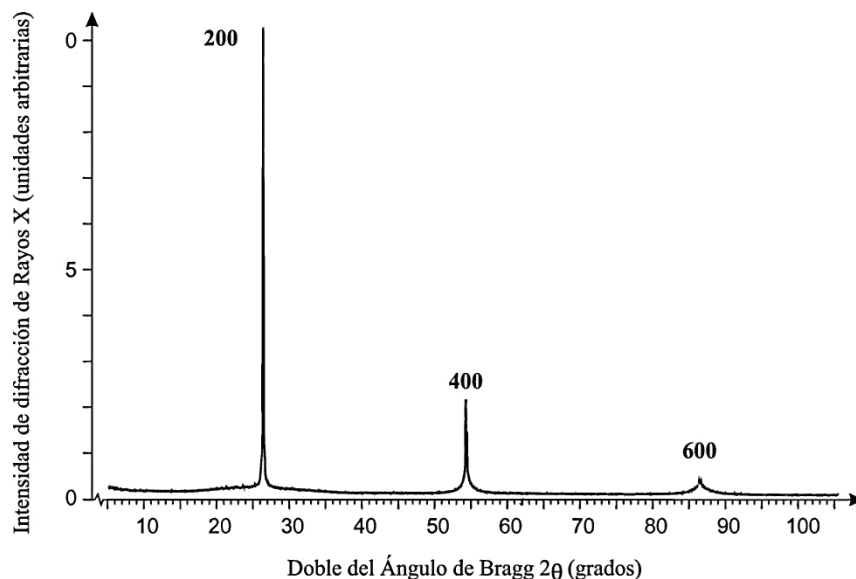


Figura VIII.18. Difractograma de rayos X de una muestra en placa se observa que está constituido únicamente de las reflexiones 200, 400 y 600, de la solución sólida bajo estudio.

VIII.5.2. Determinación de la composición molar de la solución sólida $K_x Rb_{(1-x)}Eu^{2+}(0.1\%)$.

En la sección anterior se obtuvo (igualdad VIII.1) que el parámetro de red a_0 de la solución sólida $K_x Rb_{(1-x)}Br: Eu^{2+}(0.1\%)$, donde x es la concentración relativa de K^+ , tiene el valor de:

$$a_0 = 6.743 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

También sabemos, tal y como se expuso en la sección anterior, que los parámetros de red de las sales KBr [Swanson *et al.*, 1953] y RbBr [Swanson *et al.*, 1957] valen:

$$a_{0 \text{ KBr}} = 6.6005 \pm 0.0001 \text{ \AA}$$

$$a_{0 \text{ RbBr}} = 6.8890 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

Podemos entonces utilizar la regla de Vegard (ecuación II.7) para calcular el valor de x en la primera expresión de esta sección, así:

$$a_{0 \text{ KBr}}(x) + a_{0 \text{ RbBr}}(1 - x) = a_0$$

Y entonces, despejando x , tenemos:

$$x = \frac{a_0 - a_{0 \text{ RbBr}}}{a_{0 \text{ KBr}} - a_{0 \text{ RbBr}}}$$

Sustituyendo en la última igualdad los valores de los parámetros de red de las sales de KBr y de RbBr, llegamos a:

$$x = \frac{(6.743 \pm 0.001 \text{ \AA}) - (6.889 \pm 0.0001 \text{ \AA})}{(6.6005 \pm 0.001 \text{ \AA}) - (6.889 \pm 0.0001 \text{ \AA})} = 0.51 \pm 0.002$$

Finalmente sustituyendo este valor de x en la expresión de nuestra solución sólida se tiene que ésta es:



VIII. 5.3. Resultados ópticos.

En cuanto a los resultados de absorción óptica para muestras recién templadas se puede decir lo siguiente. En la figura VIII.19 se tiene un típico espectro de absorción óptica (línea continua) de una muestra recién templada de la solución $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br:Eu}^{2+}$. Este espectro consiste de dos bandas anchas de absorción; una de ellas, llamada “banda de baja energía”, extendiéndose aproximadamente desde 300 hasta 410 nm, tiene su centro de gravedad en 345 ± 2 nm; la otra, “banda de alta energía”, abarcando el intervalo aproximado de 220 a 290 nm, tiene su centro de gravedad en 253 ± 2 nm. La banda de baja energía presenta una estructura tipo escalera con un máximo principal de absorción alrededor de 328 nm y dos máximos de intensidad secundaria en aproximadamente 338 y 361 nm; la banda de alta energía es menos estructurada y tiene un máximo de absorción cerca de los 250 nm. Para efectos de comparación, los espectros de absorción óptica de monocristales de KBr:Eu^{2+} y RbBr:Eu^{2+} recién templados, que han sido publicados por otros autores [Aguilar *et al.*, 1982 y Medrano *et al.*, 1984; respectivamente], se muestran también en la figura VIII.19 (líneas punteada y discontinua, respectivamente). Al observar esta figura, se aprecia que el espectro de $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br:Eu}^{2+}$ es muy similar a los espectros de KBr:Eu^{2+} y RbBr:Eu^{2+} , lo que sugiere que estos tres espectros tienen el mismo origen electrónico. Las bandas de alta y de baja energía en los espectros de absorción de las sales KBr:Eu^{2+} y RbBr:Eu^{2+} se deben [Murrieta *et al.*, 1983; Rubio *et al.*, 1991] a las transiciones de las componentes Stark más bajas del estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$, de la configuración $4f^7$, al nivel de energía T_{2g} , triplemente degenerado, y al nivel E_g , doblemente degenerado, respectivamente, de la configuración $4f^65d$. La estructura general de estas bandas se explica satisfactoriamente considerando, además de una fuerte división del nivel de energía d en los orbitales T_{2g} y E_g , que la magnitud de las interacciones de Coulomb y de intercambio entre los electrones

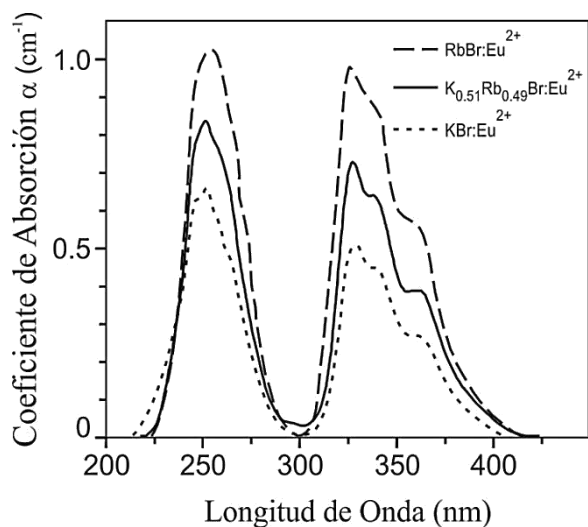


Figura VIII.19. Espectro de absorción (línea continua) de un espécimen recién templado de la solución sólida $K_{0.51}Rb_{0.49}Br:Eu^{2+}$. También se muestran los espectros correspondientes a monocristales recién templados de $KBr:Eu^{2+}$ y $RbBr:Eu^{2+}$ línea punteada y línea discontinua, respectivamente.

5d y 4f es, en el sistema mixto bajo estudio, de aproximadamente la mitad en relación a la del ion Eu^{2+} libre. Tal debilidad, en comparación con el ion Eu^{2+} libre, se atribuye a la contribución covalente del enlace que se da entre el ion Eu^{2+} y los aniones anfitriones y, también, a efectos de apantallamiento de la distribución de carga en el nivel 5d por el campo cristalino en el entorno del sitio sustitucional en la solución sólida. La anchura característica de las bandas de absorción en el espectro de la solución sólida podría ser el resultado de los cambios sufridos por el campo cristalino local, en el sitio de sustitución, como consecuencia de la vibración térmica del ambiente iónico mixto y de diferencias en el entorno estructural. A partir de las posiciones espectrales de los centros de gravedad de las bandas de baja y de alta energías, en muestras recién templadas de $K_{0.51}Rb_{0.49}Br:Eu^{2+}$, se calculó un valor de $10Dq$ igual a $10540 \pm 480 \text{ cm}^{-1}$ para estas muestras. Este valor resultó ser aproximadamente igual al promedio de 10930 cm^{-1} y 10271 cm^{-1} , que son los valores de $10Dq$ reportados [Rubio *et al.*, 1991] para muestras recién templadas de $KBr:Eu^{2+}$ y de $RbBr:Eu^{2+}$, respectivamente. Este resultado apoya fuertemente el hecho de que las bandas de absorción óptica en especímenes recién templados de la solución sólida $K_{0.51}Rb_{0.49}Br:Eu^{2+}$ y de las sales $KBr:Eu^{2+}$ y $RbBr:Eu^{2+}$ tienen un origen electrónico común.

En lo concerniente a resultados de fluorescencia óptica para especímenes recién templados, se puede decir lo siguiente. La figura VIII.20 muestra, además del espectro de fluorescencia del espécimen recién templado del material bajo estudio (línea continua), los espectros de fluorescencia de muestras monocristalinas recién templadas de $KBr:Eu^{2+}$ y

RbBr:Eu²⁺ [Aguilar *et al.*, 1982; Medrano, 1983] (líneas punteada y discontinua, respectivamente). El espectro de la solución sólida consta de una sola banda de emisión que se extiende desde aproximadamente 390 hasta 450 nm con una intensidad máxima en 419 nm. En la figura VIII.20 se puede ver que este espectro es análogo a los espectros de fluorescencia de KBr:Eu²⁺ y RbBr:Eu²⁺. Tal analogía sugiere que los espectros bajo comparación tienen un origen electrónico similar. La banda de emisión en los espectros de KBr:Eu²⁺ y RbBr:Eu²⁺ es debida [Murrieta *et al.*, 1983; Rubio *et al.*, 1991] a la transición de la componente T_{2g} de la configuración 4f⁶5d al estado fundamental ⁸S_{7/2} de la impureza iónica Eu²⁺, la cual en anfitriones recién templados, forma parte de complejos dipolares I–V constituidos de una impureza Eu²⁺ y una vacancia del catión anfitrión próxima al sitio de sustitución y sus primeros productos de agregación. Tales productos pueden ser dímeros (dos complejos I–V), trímeros (tres complejos I – V), etc.

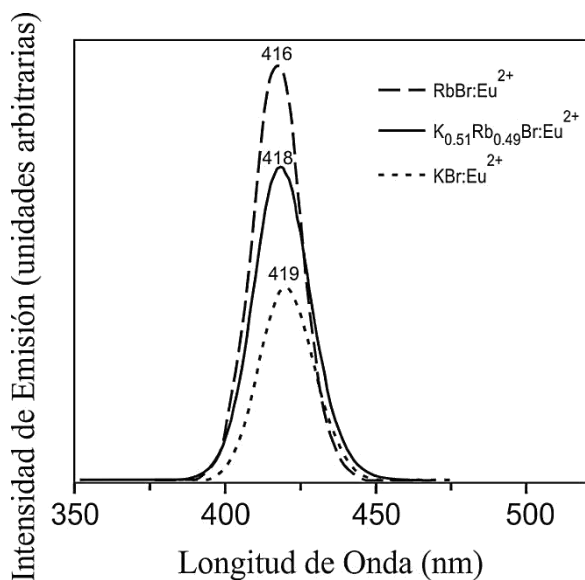


Figura VIII.20. Espectro de fluorescencia (línea continua) de un espécimen recién templado de la solución sólida K_{0.51}Rb_{0.49}Br:Eu²⁺. También se muestran los espectros correspondientes a monocristales recién templados de KBr:Eu²⁺ y RbBr:Eu²⁺ línea de puntos y línea discontinua, respectivamente.

Con el fin de conocer la influencia del añejamiento térmico sobre las propiedades ópticas de absorción y de fluorescencia del material bajo estudio, especímenes recién templados se añejaron a una temperatura de 473 K por varios días. Durante el añejamiento, se registraron los espectros de absorción y de fluorescencia, encontrando que éstos tienen mayor dependencia del tiempo de añejamiento. En la figura VIII.21 pueden verse los espectros de absorción correspondientes a los tiempos de añejamiento de 0, 53, 324, 885 y 1457 horas. A partir del análisis de esta figura, se deja ver que, conforme el tiempo de añejamiento aumenta, las bandas de absorción de baja y de alta energía se mueven hacia la

zona de baja energía del espectro, de modo que sus máximos de intensidad cambian de aproximadamente 250 y 328 nm a 280 y 332 nm, respectivamente. Con fines de comparación, estas posiciones se marcan en la figura VIII.21, usando líneas verticales continuas para especímenes recién templados, y, usando líneas verticales discontinuas para las muestras con un mayor tiempo de añejamiento.

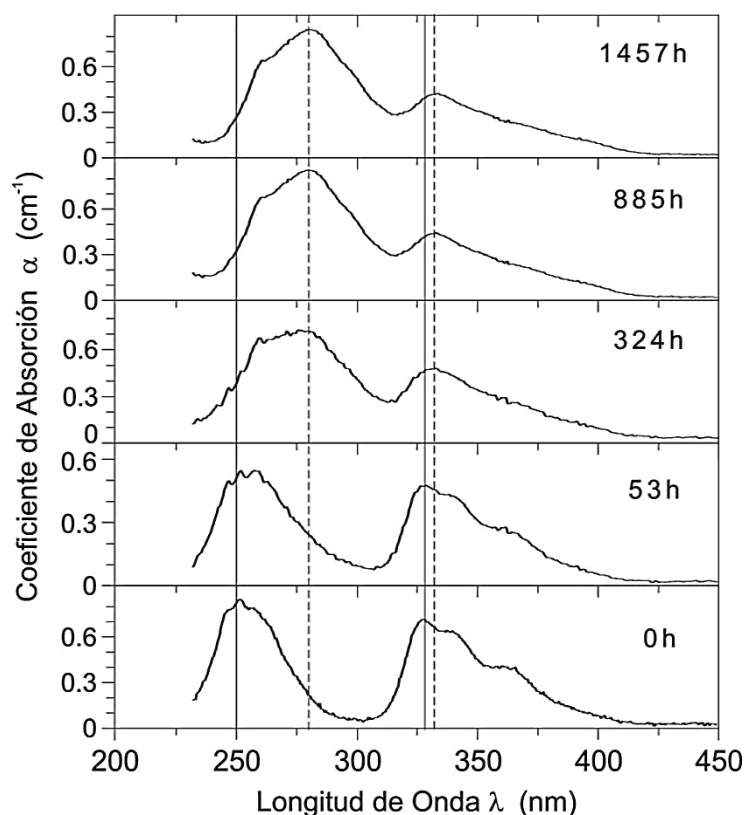


Figura VIII.21. Evolución del espectro de absorción del espécimen $K_{0.51}Rb_{0.49}Br:Eu^{2+}$ templado como función del tiempo de añejamiento a 473 K (en cada etapa, se da el tiempo de añejamiento). Se dibujan las posiciones espectrales de los máximos de intensidad de las bandas de absorción de alta y baja energía, para especímenes recién templados y añejados, por líneas verticales continuas y discontinuas, respectivamente.

Para las muestras largamente añejadas, se estimó un valor del desdoblamiento $10Dq$ dentro del intervalo de 7000 a 8000 cm^{-1} . Esta estimación se obtuvo como la diferencia entre la posición central de la anchura, a la mitad de la absorción máxima, de la banda de alta energía y el centro de gravedad de la banda de baja energía. Las bandas de alta y de baja energía, en los espectros de estas muestras, están superpuestas una a la otra haciendo difícil medir, en estos espectros, el centro de gravedad de la banda de baja energía. Para solucionar este problema, se calcula el centro de gravedad de la siguiente manera: al valor del centro de gravedad de la banda de baja energía del espécimen recién templado se le suma la diferencia en posición espectral entre las absorciones máximas de las bandas de absorción de baja energía, en los espectros de absorción de los especímenes añejados (por 1457 h) y recién templado. Al comparar el valor $10Dq$ de una muestra recién templada con

el de una largamente añejada (1457 h) nos damos cuenta que para esta última el $10Dq$ tiene un valor más bajo que para la primera. Este hecho hace evidente que, durante el añejamiento, el entorno de la impureza cambia de manera tal que el campo cristalino local en el sitio de la impureza va siendo menor conforme el tratamiento térmico transcurre. Este cambio sugiere que se están produciendo los fenómenos de precipitación-agregación, como resultado del tratamiento térmico, dentro de la matriz mixta. Es bien conocido que se produce, conforme aumenta el tiempo de añejamiento térmico a 473 K, en especímenes de KBr: Eu^{2+} [Aguilar *et al.*, 1982] y RbBr: Eu^{2+} [Medrano *et al.*, 1984] una disminución similar a la observada. Para estos especímenes, la disminución en el $10Dq$ ha sido atribuida a la nucleación, como consecuencia del añejamiento, de estructuras metaestables tipo EuBr_2 así como a precipitados estables de EuBr_2 .

Se puede tener una idea de la naturaleza estructural de las diferentes entidades que intervienen en los fenómenos de precipitación y agregación, observados en la solución sólida $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br: Eu}^{2+}$, analizando la evolución de los espectros de fluorescencia de esta solución. La figura VIII.22 muestra los espectros de fluorescencia correspondientes a tiempos de añejamiento de 0, 46, 145, 324, 420 y 799 horas. En esta figura se puede apreciar que para añejamientos prolongados, el espectro ya no consiste de una sola banda simétrica de emisión, como es el caso del espectro correspondiente a muestras recién templadas, sino ahora de una banda ancha de emisión que está estructurada. Esta banda se descompuso en cuatro bandas tipo Gauss con máximos en 419, 427, 454 y 520 nm (líneas discontinuas en la figura). Durante el proceso de descomposición, se mantuvieron fijos los valores de las posiciones espectrales de las bandas en 419 y 427 nm. El primer valor es la posición espectral observada para la banda de emisión en especímenes recién templados; también, y no por casualidad, este valor es, como se enlistó en la tabla VII.1, la posición espectral de la única banda observable, correspondiente a dipolos y primeros productos de agregación, en el espectro de fluorescencia de especímenes recién templados de RbBr . El segundo valor es la posición espectral común para una de las bandas de descomposición en

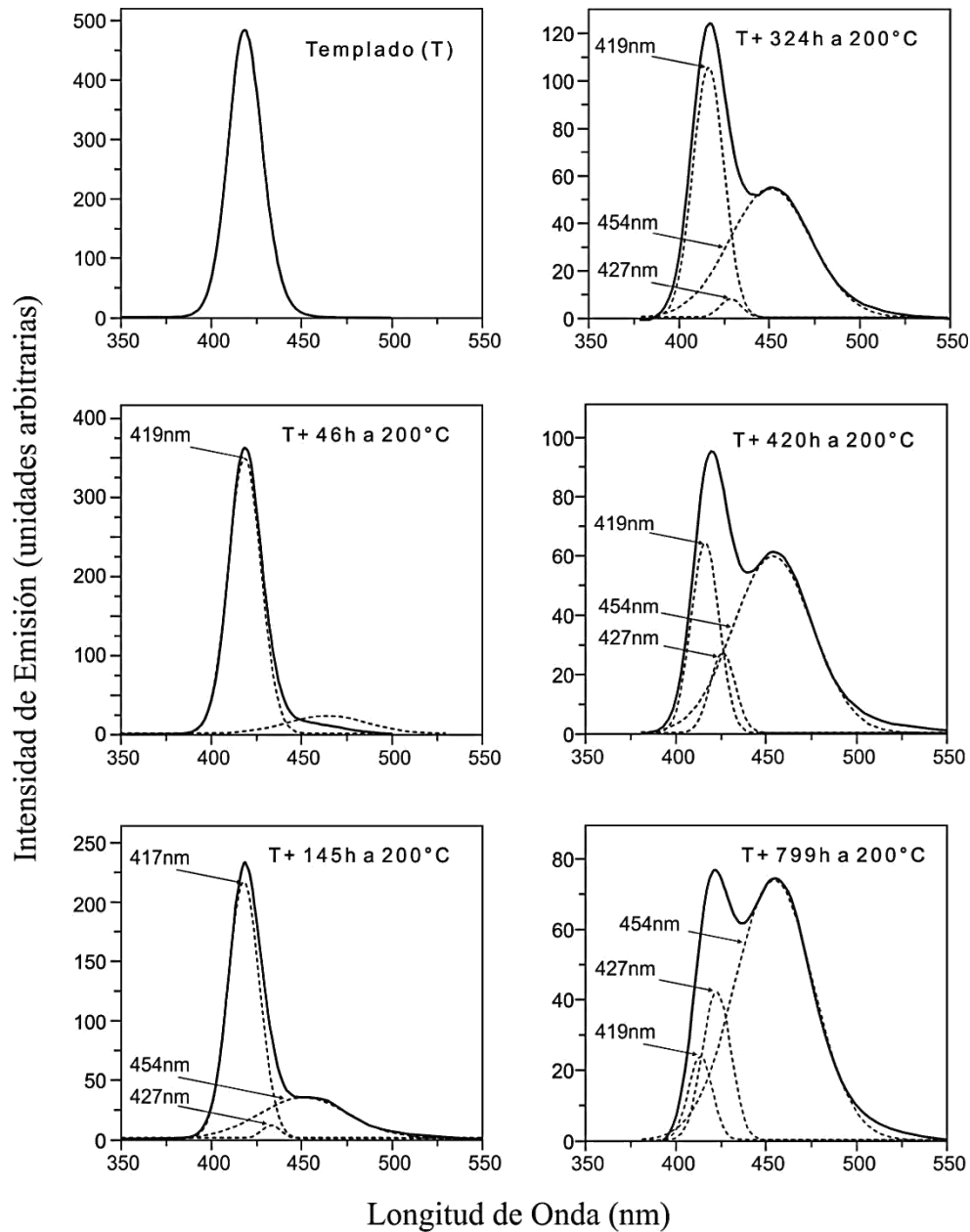


Figura VIII.22. Evolución del espectro de fluorescencia de un espécimen de $K_{0.51}Rb_{0.49}Br:Eu^{2+}$ templado a 473 K (líneas continuas) y bandas de emisión resultantes de la descomposición (líneas discontinuas, con máximos en 419, 427, 454 y 520 nm).

las que se han descompuesto [Aguilar *et al.*, 1982; Medrano *et al.*, 1984] los espectros de fluorescencia de muestras envejecidas de $KBr:Eu^{2+}$ y de $RbBr:Eu^{2+}$. Esta banda corresponde, según la tabla VII.1, a una fase estable tipo $EuBr_2$. Las posiciones espectrales de las otras dos bandas usadas para descomponer nuestro espectro no se constriñeron durante el proceso de deconvolución, resultando ser iguales a 454 y 520 nm. El primero de

estos valores se encuentra entre las posición espectral para una de las bandas [Aguilar *et al.*, 1982] usadas para descomponer el espectro de fluorescencia de una muestra monocristalina a 473 K de la sal madre KBr, y la posición espectral [Medrano *et al.*, 1984] de un monocristal igualmente envejecido de RbBr. La primera de estas bandas, perteneciente al espectro de KBr: Eu²⁺, tiene su máximo de emisión en 459 nm, mientras que la segunda banda, perteneciente al espectro de RbBr: Eu²⁺, tiene su máximo en 440 nm. Por otro lado, se encontró que la posición espectral de la banda en 520 nm es mayor (como era de esperarse) que la de la banda en 464 nm del anfitrión RbBr.

La evolución cuantitativa, durante el añejamiento térmico, de las intensidades de las bandas de emisión que componen el espectro de fluorescencia de la solución sólida estudiada se muestra en la figura VIII.23. Durante las primeras 600 h, la banda en 454 nm crece a expensas de la banda en 419 nm lo que sugiere que los dipolos (I-V), cada uno formado por un ion Eu²⁺ y una vacante de ion K⁺ o Rb⁺, y sus primeros productos de agregación, alimentan a las entidades de agregación estructural responsables de la banda en 454 nm. Durante el añejamiento, se encontró que esta banda se comporta como lo hacen las

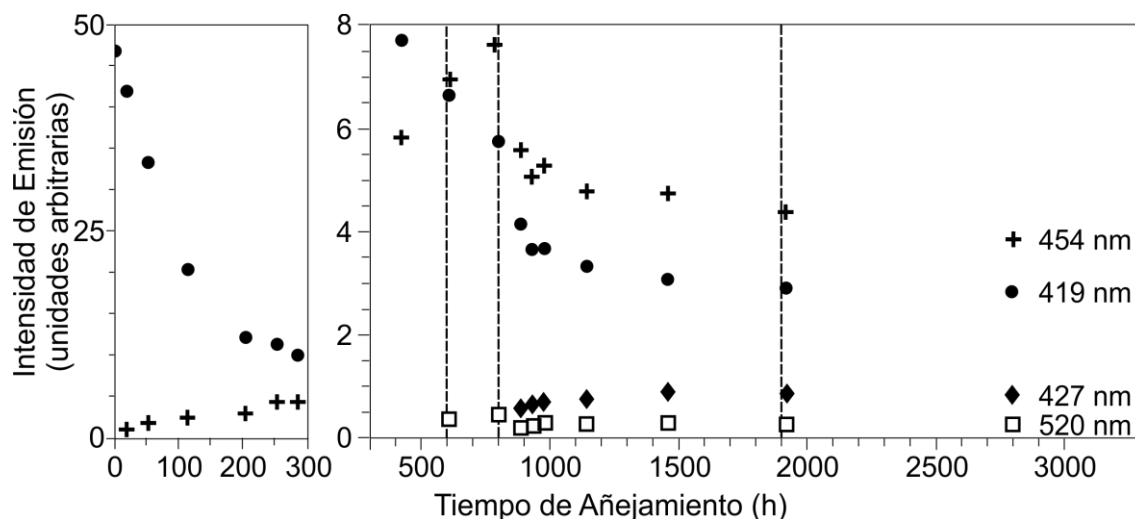


Figura VIII.23. Evolución en la intensidad de fluorescencia de las bandas de emisión alcanzando un máximo de 419 (●), 427 (◆), 454 (+) y 520 (□) nm como función del tiempo del añejamiento posterior al templado. Se muestran líneas discontinuas como guía para los ojos.

bandas de emisión en 459 y 440 nm en los cristales, bajo añejamiento a la misma temperatura, de monocristales de KBr:Eu²⁺ y de RbBr:Eu²⁺, respectivamente. Este hallazgo, debido a que la bandas en 459 y 440 nm son producidas por, tal y como se mencionó en la tabla VII.1, fases meta estables tipo EuBr₂, indica que la banda en 454 nm

es causada probablemente por la formación, como resultado del tratamiento de añejamiento, de una fase secundaria metaestable tipo EuBr_2 dentro de la matriz mixta del sistema estudiado. En aproximadamente 600 h, la banda observada en 419 nm disminuye más, mientras que, simultáneamente, la banda en 520 nm nace para crecer a expensas de la banda en 419 nm, hasta aproximadamente 800 h. Estos hechos, junto con el hecho de que en 600 horas de añejamiento la tasa de crecimiento de la banda observada en 454 nm, no cambia, indican que dipolos (I-V) y sus primeros productos de agregación comienzan a alimentar también la formación de entidades estructurales responsables de la banda en 520 nm. También, se encontró que, durante el añejamiento, esta última banda se comporta como lo hace [Medrano *et al.*, 1984] la banda de emisión en 464 nm del monocristal RbBr:Eu^{2+} , añejado a la misma temperatura. Este hallazgo hace suponer, debido a que esta banda está asociada con un precipitado secundario tipo EuBr_2 en la matriz de RbBr , que la banda en 520 nm es debida probablemente a la formación de una fase secundaria metaestable tipo EuBr_2 dentro de la matriz mixta del sistema estudiado. Alrededor de las 800 horas de añejamiento, se observa una caída súbita en la intensidad de la banda en 454 nm y, también, un descenso moderado en intensidad en la banda de 520 nm; estos sucesos están acompañados del nacimiento de una banda en 427 nm. Esta banda crece, a medida que el tratamiento de añejamiento avanza, a expensas de las bandas en 454 y 520 nm. Este comportamiento sugiere que las entidades estructurales responsables de alimentar la banda en 427 nm, también lo son de alimentar las bandas en 454 y 520 nm, pero sobre todo la banda en 454 nm, ya que el descenso en esta banda es más brusco que el descenso de la banda en 520 nm. A medida que el tratamiento térmico avanza, hasta 2000 horas aproximadamente, hay una disminución moderada en la intensidad de las bandas 419, 454 y 520 nm y, simultáneamente, hay un moderado crecimiento de la banda de 427 nm. Después de este tiempo de añejamiento, no se observa cambio en la evolución de las cuatro bandas. Esto indica que a partir de aproximadamente 2200 horas de añejamiento la cinética de agregación-precipitación es casi estable.

El comportamiento general aquí reportado de los cambios sufridos, durante el añejamiento a 473 K, en intensidad por las bandas de emisión que componen el espectro en el espectro de fluorescencia de la solución sólida $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br:Eu}^{2+}$ es similar a los reportados para las bandas de emisión correspondientes en los espectros de fluorescencia de

KBr: Eu²⁺ y RbBr: Eu²⁺ al añejarlos a la misma temperatura. Esta similitud sugiere que las entidades estructurales responsables de las bandas de emisión observadas en el espectro de fluorescencia de la solución sólida de K_{0.51}Rb_{0.49}Br: Eu²⁺ son similares en estructura a las entidades estructurales que han sido propuestas como responsables de las correspondientes bandas de emisión en KBr: Eu²⁺ y RbBr: Eu²⁺. Es decir, que dos diferentes estructuras metaestables tipo EuBr₂ son responsables de las bandas de emisión observadas en 454 y 520 nm, y que una fase secundaria estable tipo EuBr₂ es responsable de la banda de emisión observada en 427 nm.

VIII.6. Conclusiones.

Para las muestras recién templadas, el espectro óptico de absorción se compone de dos bandas de absorción anchas alcanzando máximos en aproximadamente 327 y 250 nm, mientras que el espectro óptico de fluorescencia consta de una sola banda de emisión con una intensidad máxima en aproximadamente 419 nm. Estos espectros, en general, son muy semejantes en estructura a los espectros correspondientes de monocristales recién templados de KBr:Eu^{2+} y RbBr:Eu^{2+} . Esta similitud, sugiere que el origen electrónico propuesto para los espectros de absorción y fluorescencia de monocristales recién templados de KBr:Eu^{2+} y RbBr:Eu^{2+} , es también el origen electrónico de los espectros de absorción y fluorescencia de muestras recién templadas de la solución sólida $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br:Eu}^{2+}$. Es decir, que las bandas de absorción de baja y alta energía de las que consiste el espectro de absorción de muestras recién templadas de la solución sólida $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br:Eu}^{2+}$ tendrían su origen en las transiciones de las componentes Stark más bajas del estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ de la configuración $4f^7$ al nivel de energía T_{2g} tres veces degenerado y al nivel E_g doblemente degenerado, respectivamente, de los iones Eu^{2+} que forman parte de complejos I – V y sus primeros productos de la agregación, mientras que la banda de emisión en el espectro de fluorescencia de muestras recién templadas de $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br:Eu}^{2+}$ tendría su origen en la transición de la componente T_{2g} de la configuración $4f^65d$ al estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ de estos iones. Un desdoblamiento 10Dq con un valor de $10540 \pm 480\text{cm}^{-1}$ caracteriza el campo cristalino local, en el sitio de la impureza, de muestras recién templadas.

Las propiedades ópticas de absorción y de fluorescencia de los iones Eu^{2+} , incorporados como impurezas sustitucionales en una solución sólida $\text{K}_{0.51}\text{Rb}_{0.49}\text{Br:Eu}^{2+}$, cambian drásticamente al ser añejada tal solución a 473 K esta solución sólida. Este cambio alcanza un estado estable, alrededor de 2200 horas de envejecimiento térmico. En tal estado, el espectro de absorción óptica consiste de dos bandas anchas de absorción cuyos máximos de absorción están en aproximadamente 332 y 280 nm, y el espectro de fluorescencia óptica consta de cuatro bandas de emisión con máximos en aproximadamente 419, 427, 454 y 520 nm. El desdoblamiento 10Dq , varía dentro del intervalo de 7000 a 8000 cm^{-1} , el cual caracteriza el campo cristalino local, en el sitio de la impureza, en muestras largamente añejadas.

El comportamiento observado, durante el añejamiento a 473 K, de las bandas de emisión en el espectro de fluorescencia de la solución sólida $K_{0.51}Rb_{0.49}Br:Eu^{2+}$, en comparación con el comportamiento reportado, bajo añejamiento a 473 K, para los espectros de fluorescencia de monocristales de $KBr:Eu^{2+}$ y $RbBr:Eu^{2+}$, sugiere que las bandas de emisión en 427, 454 y 520 nm son debidas a la precipitación, dentro de la matriz solución sólida, como resultado del añejamiento térmico, de una fase secundaria estable $EuBr_2$ y dos diferentes fases secundarias metaestables tipo $EuBr_2$, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA.

- Alonso, M., & Finn, E. J. (1976). *Física volumen III. Fundamentos Cuánticos y Estadísticos*. Distrito Federal: Fondo Educativo Interamericano, S. A.
- Beiser, A. (1970). *Conceptos de Física Moderna*. Edo. de México: McGraw-Hill de México, S.A de C.V.
- Cotton F. A. & Wilkinson G. (1972). *Advanced Inorganic Chemistry*, Third Edition. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Cotton, F. A. & Wilkinson, G. (1976). *Química Inorgánica Avanzada*. Distrito Federal: Editorial Limusa S. A.
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction, second edition*. Indiana: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Kittel, C. (1976). *Introduction to Solid State Physics, fifth edition*. New York: (John Wiley & Sons, Inc.
- Moeller, E. T. (1952). *Inorganic Chemistry*, Pág. 903. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Moffatt, W. G., Pearsall, G. W. & Wulff, J. (1964). *Structure, Volume I: The Structure and Properties of Materials*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Resnick, R., Halliday, D. & Krane, K. S. (1999). *Física, Tercera Edición, Vol. 2, Traducido por Andion, F.* Distrito Federal: Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V.
- Tipler, P. A. (1980). *Física Moderna, versión española de Aguilar J. y de la Rubia J.* Barcelona: Reverté, S.A.

REFERENCIAS.

- Aguilar A. M., Benitez F., Verdiguél H., Aguilar G. S., Camarillo E., Hernandez J. A., Cabrera E. B. & Murrieta H. S. (1998). Optical studies of divalent europium doped mixed KCl-KBr crystals. *Rad. Eff. and Def. in Sol.*, **145**, 233-244.
- Aguilar M. G., Rubio J. O., López F. J., García-Solé J. & Murrieta H. (1982). Optical absorption and fluorescence investigation of the precipitated phases of Eu^{2+} in kbr single crystals. *Solid State Comm.* **44**, 2 141-142.

- Amigo, J. M., Claire de Brianso, M., Brianso, J. L., Coy Yll, R.R. & Solans Huguet, J. (1981). *Cristalografía*. Madrid: Editorial Rueda.
- Bravais, M. A. (2005). *On the Systems Formed by Points Regularly Distributed on a Plane or in Space*. New York: Dover Publications, Inc.
- Bridgman P. W. (1925). Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, **60**, 6, 305-383.
- Clark A., Pérez R., Aceves R., Hernández J. A. & Rubio J. O. (1987). Optical, electron paramagnetic resonance, and ionic thermocurrent investigation of divalent europium in $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ and $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ mixed crystals. *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Matt.*, **14**, 91-104.
- Cohen, M. U. (1935). Precision Lattice Constants from X-Ray Powder Photographs. *Rev. Sci. Instr.* **6**, 68-155.
- Cohen, M. U. (1936). The Elimination of Systematic Errors in Powder Photographs. *Zeit. F. Krist.* **94**, 288-298.
- Cordero-Borboa, A. E. (2012). Structural singularities of the Eu^{2+} -doped spatially coherent $[\text{KBr}_{0.097}\text{I}_{0.903}](0.348):[\text{KBr}_{0.459}\text{Cl}_{0.511}\text{I}_{0.030}](0.652)$ composite as seen under the epifluorescence optical microscopy. *Phil. Mag.* **92**, 32, 3891-3908.
- Cordero-Borboa, A. E., Cano-Corona O., Clavel-Hernandez A. & Orozco E. (1986). X-ray diffraction study of the origin of the 410 nm emission band in Eu-doped NaCl. *Solid. State. Phys.* **19**, 7113-7120.
- Curran, S. C. (1953). *Luminescence and the Scintillation Counter*. Londres: Butterworths Scientific Publications, Ltd.
- Fishbane, P. M., Gasiorowicz, S. & Thornton, S. T. (1994). *Física para Ciencias e Ingeniería, Traducido por González, V.* Edo. de México: Prentice-Hall, Hispanoamericana, S. A.
- Guinier, A. (1984). *The Structure of Matter from the Blue Sky to Liquid Crystals*. Lodon: Edward Arnold.
- Hecht, E. (1998). *Optics, Tercera Edición*. New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

- Hernández J. A., López F. J., Murrieta H. S. & Rubio J. O. (1981), Optical Absorption, Emission, and Excitation Spectra of Eu²⁺ in the Alkali Halides. *J. Phys. Soc. Japan* **50**, 1, 225-229.
- Jackson, J. D. (1975). *Classical Electrodynamics*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Kaelble, E. F. (1967). *Handbook of X-Rays for Diffraction, Emission, Absorption, and Microscopy*. New York: McGraw-Hill Book Co.
- Kitaigorodski, A. I. (1984). *Mixed Crystals*. Berlin: Springer-Verlag.
- Klug, H. P. & Alexander, L. E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, second edition*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lehmann, C. H. (1978). Geometría Analítica, traducido por Díaz, R. G. Distrito Federal: Unión Tipográfica Editorial Hispano – Americana.
- Medrano C. (1983). Estudio de las fases precipitadas de Eu²⁺ en monocristales de RbCl y RbBr utilizando las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia, Ph. D. Thesis, Distrito Federal: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Medrano C. P., Murrieta H. S. & Rubio J. O. (1984). Europium Precipitation in Monocrystalline RbCl and RbBr Monitored by Optical Techniques. *J. of Luminesc.* **29**, 223-233.
- Murrieta H., Hernández J. & Rubio J. (1983). About the optical properties of the Eu-ion as an impurity in non-metallic crystal. *Kinam* **5**, 75-121.
- Nuffield, E. W. (1966). *X-Ray Diffraction Methods*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Pedrero E. N., Hernandez J. A., Orozco E. M. & Murrieta H. S. (1996). Precipitation processes of divalent europium ions in NaBr_{1-x}Cl_x mixed crystals. *Rad. Eff. and Def. in Sol.* **138**, 277-284.
- Rubio J. (1991). Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals, *J. Phys. Chem. Solids.* **52**, 1, 101-174.
- Ruíz-Mejía C., Oseguera U. V., Murrieta H. S. & Rubio J. O. (1980). Binding energies of the Eu²⁺ cation vacancy complexes. *J. Chem. Phys.* **73**, 1, 60-67.
- Siemens AG (1989). *D5000 Diffractometer Manual*. Federal Republic of Germany.
- Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. (1985), *National Bureau of Standards*, U. S. A.:US Government Printing Office, Washington DC, Monogr. 22.

- Sugano S., Tanabe Y. & Kamimura H. (1970). *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. New York: Academic Press.
- Sugar, J. & Spector, N. J. (1974). Spectrum and energy levels of doubly ionized europium (Eu iii). *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 1484-1497.
- Swanson H. E., Gilfrich N. T. & Cook M. I. (1957). *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, vol. 7*. U.S.A.: National Bureau of Standards, US Government Printing Office, Circular 539, p. 43-44.
- Swanson H. E., Tatge E. (1953). *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, vol. 1*. U.S.A.: National Bureau of Standards, US Government Printing Office, Circular 539, p. 66-67.
- Vegard, L. & Schjelderup, H. (1917). The constitution of mixed crystals. *Phys. Z.* **18**, 93-96.
- Vegard, L. (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Phys. Z.* **5**, 17-26.
- Wasastjerna, J. A. (1939). On the Structure of Solid Solutions. *Phys. Rev.* **55**, 986.
- Westgren, A. & Phragmén G. (1924). On the Structure of Solid Solutions. *Nature* **113**, 122-124.