

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"Eu<sup>2+</sup> COMO SONDA OPTICA PARA EL  
ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE  
AGREGACION EN KCL: Ba<sup>2+</sup>".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL  
TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

HECTOR VERDIGUEL GOMEZ

MEXICO, D.F.

JULIO DE 1990

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

	PAG.
INTRODUCCION	4
CAPITULO I	
I.1 DEFECTOS EN SOLIDOS CRISTALINOS	6
I.2 FLUORESCENCIA Y FOSFORESCENCIA	14
I.3 ESPECTRO OPTICO DEL $\text{Eu}^{2+}$ EN LOS HALOGENUROS ALCALINOS Y EN ALGUNOS OTROS COMPUESTOS	18
I.4 PROCESO DE AGREGACION Y PRECIPITACION	20
I.5 RESULTADOS DE LA AGREGACION DEL $\text{Eu}^{3+}$ EN LOS HALOGENUROS ALCALINOS	26
CAPITULO II	
II.1 PROCEDIMIENTO DE TEMPLADO Y ENVEJECIMIENTO DE MUESTRAS	29
II.2 OBTENCION DE LOS ESPECTROS DE EMISION Y DE EXCITACION	31
II.3 ESTABILIDAD TERMICA	34
II.4 OBTENCION DE LOS ESPECTROS DE EMISION A BAJAS TEMPERATURAS	34
CAPITULO III	
III.1 ESPECTRO DE EXCITACION Y EMISION DE UN CRISTAL RECIEN TEMPLADO Y UNO "AS GROWN"	37
III.2 RESULTADOS DEL ENVEJECIMIENTO A TEMPERATURAS DE 60 Y 100°C	43
III.3 RESULTADOS DEL ENVEJECIMIENTO A 170 Y 200°C, ESTABILIDAD TERMICA Y ESPECTRO DE EMISION A BAJAS TEMPERATURAS	51

**III.4 DISCUSION Y CONCLUSIONES**

**62**

**BIBLIOGRAFIA**

**66**

## INTRODUCCION

En los últimos años, se han realizado una gran cantidad de estudios, acerca de la determinación de las fases precipitadas de iones metálicos divalentes en los halogenuros alcalinos, debido a que éstas, pueden modificar las propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas y ópticas, y ya que estos cristales presentan la ventaja de que pueden obtenerse con relativa facilidad, además de poseer una estructura sencilla la cual permite probar modelos o teorías.

En el presente trabajo se utiliza el ión  $\text{Eu}^{2+}$  como sonda óptica para caracterizar las fases precipitadas de iones  $\text{Ba}^{2+}$  en monocristales de KCl, ya que en el caso de ciertas impurezas catiónicas divalentes, tales como,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , etc., no es posible el determinar por medio de técnicas ópticas la formación de agregados o precipitados. Mientras que en el caso particular del  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , la formación de precipitados y agregados puede ser determinada directamente del análisis del espectro de absorción y emisión, ya que estos son dependientes del estado de agregación-precipitación de la impureza en la red cristalina.

Se realizaron estudios en particular en cristales envejecidos a temperaturas de 200, 170, 100 y  $60^{\circ}\text{C}$ , donde se inducen precipitados de  $\text{BaCl}_2$  con estructuras ortorrómbicas y cúbicas.

El trabajo está dividido en tres capítulos. En el primer capítulo se mencionan los aspectos más relevantes de los sólidos cristalinos, el espectro óptico del  $\text{Eu}^{2+}$  en los halogenuros alcalinos y en algunos otros compuestos, los fenómenos de agregación y precipitación, y los resultados acerca de la precipitación del  $\text{Eu}^{2+}$  en los compuestos halogenuros alcalinos.

En el capítulo II se describe el desarrollo experimental, detallando los experimentos de envejecimiento, disolución y de la obtención de los espectros de emisión a bajas temperaturas (77<sup>o</sup>K).

En el capítulo III, se presentan los resultados obtenidos en cada uno de éstos, así como la discusión de los resultados de cada experimento.

## Capítulo 1

En este capítulo describiremos lo que es un sólido cristalino, los defectos presentes en redes iónicas, el fenómeno de fluorescencia y fosforescencia, el espectro óptico en los halogenuros alcalinos y en algunos otros sistemas del ión europio divalente, el proceso de agregación-precipitación, y finalmente mencionaremos algunos resultados obtenidos en el estudio de la precipitación del  $\text{Eu}^{2+}$  en los halogenuros alcalinos que son de gran interés para este trabajo.

### 1.1 Sólidos cristalinos y defectos en redes iónicas

Los sólidos están formados de átomos o moléculas, los cuales se encuentran fuertemente unidos y mantenidos en posiciones regulares o periódicas más o menos fijas por fuerzas de origen electromagnético, las distancias entre ellos son del orden de los radios atómicos. Los materiales sólidos, se dividen en dos categorías: los amorfos y los cristalinos. En las sustancias amorfas, los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante firmeza entre sí; pero poseen poca o ninguna regularidad o periodicidad geométrica, en la forma en que están dispuestos o acomodados en el espacio. En cambio, el rasgo común a todos los cristales, es el hecho de que para cada uno de ellos hay un cierto arreglo o patrón que se repite de manera periódica a lo largo de grandes distancias.

Los átomos o moléculas que componen el cristal, se pueden representar mediante un conjunto de puntos llamado red cristalina; Bravais demostró que sólo son posible 14 tipos de redes, estas estructuras reticulares se ilustran en la figura (1). Cuando un grupo de átomos, llamado base se coloca en cada punto de la red, se forma la estructura del cristal. Para el caso del cloruro de potasio,

el cual es de nuestro interés, la red espacial es fcc o F, la arista del cubo mide  $6.29 \text{ \AA}$  y la base esta formada por un ión  $K^+$  y un ión  $Cl^-$ .

Las catorce redes de Bravais se agrupan convenientemente en siete sistemas de acuerdo con los siete tipos de celdas convencionales: cúbica, tetragonal, ortorrómbica, monoclinica, triclinica, trigonal y hexagonal. Las características, así como el número de redes pertenecientes a cada uno de los sistemas, se dan en la tabla 1.1

tabla 1.1

Sistema	Número de redes en el sistema	Símbolo de la red	los ejes y ángulos de las redes convencionales
Cúbico	3	P o sc I o bcc F o fcc	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbica	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinica	2	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinico	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Trigonal	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

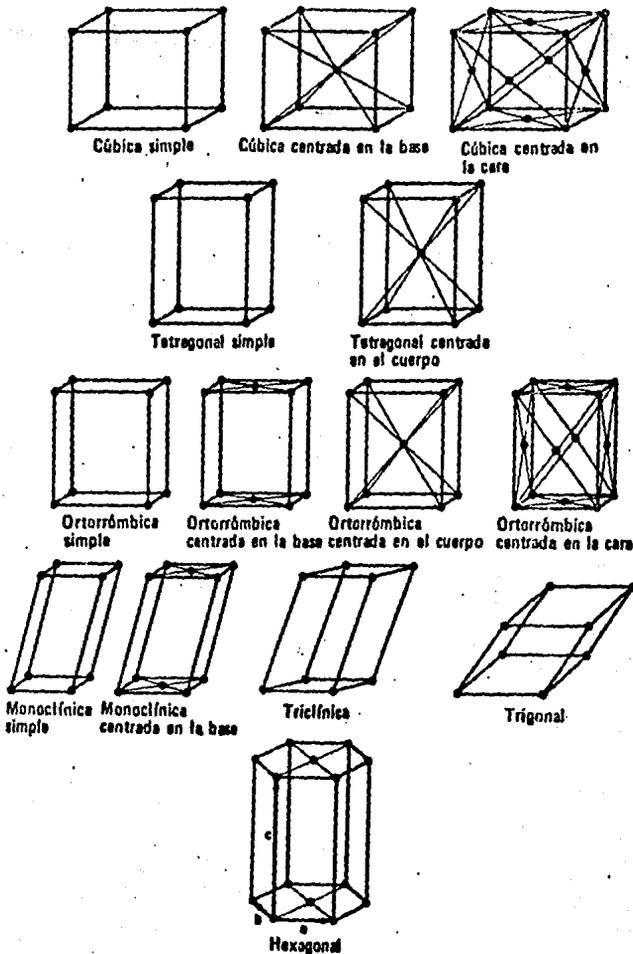


Fig. 1 Las catorce redes de Bravais

Un razonamiento termodinámico sencillo [1] muestra que cualquier cristal real debe presentar algún tipo de defecto en forma espontánea, entendiendo por defecto cualquier desviación del sólido respecto de la red perfecta, sin embargo aunque los cristales no sean perfectos, su desviación de ésta es completamente discreta y finita. Por esta razón nosotros podemos visualizar un cristal real como la superposición de imperfecciones discretas sobre una red cristalina ideal. Los desordenes presentes en redes iónicas, pueden clasificarse en tres grandes grupos.

- 1) Defectos puntuales
  - 2) Defectos lineales o de superficie
  - 3) Defectos de volumen
- 1) Defectos puntuales

Entre las imperfecciones puntuales podemos citar: Vacancias catiónicas y aniónicas, átomos intersticiales, átomos de impureza sustitucional y los diferentes centros de color. Ya que en un sólido cristalino iónico, siempre se debe tener una carga neta igual a cero, entonces una vacancia catiónica(aniónica) deberá contemplar a su vez una vacancia aniónica(catiónica), este par de vacancias es usualmente llamado un defecto Schottky. Evidencia experimental sugiere que en los halogenuros alcalinos este tipo de desordenes son los más comunes. En el caso del KCl la energía de activación de la formación del defecto Schottky es de 2.22-2.3 e.v.[2]. La presencia de un átomo intersticial catiónico(aniónico) y una vacancia catiónica(aniónica) en la red se conoce como defecto Frenkel, estas imperfecciones dominan en los halogenuros de plata puros. Las impurezas atómicas monovalentes positivas(negativas), se pueden encontrar en sitios normales de la red, substituyendo al ión catión(anión) de la red huésped, o bien en posiciones intersticiales, esto quiere decir, que pueden estar en posiciones apretadas entre los átomos solventes, teniendo como resultado un incremento grande en la energía interna y la entropía configuracional: consecuentemente las soluciones sólidas intersticiales son raras ya que ellas están confinadas a átomos muy pequeños. Si las impurezas dentro de la matriz del cristal, corresponden a iones divalentes, el tipo de imperfecciones presentes en la red pueden ser:

a) Impureza sustitucional y vacancias asociadas por compensación de carga

b) Dipolo

Para la red cristalina perfecta, la impureza divalente representa un exceso de carga positiva, mientras que la vacancia catiónica es vista como un exceso de carga negativa, cuando éstas se encuentran a primeros vecinos, es decir muy próximas entre sí ligadas por la fuerza Coulombiana, este complejo es visto por la red como un dipolo eléctrico, mientras que cuando estos defectos están disociados, o muy alejados entre sí, se tendrá la situación (a).

En la figura (2) se representan esquemáticamente algunos de los desordenes mencionados anteriormente.

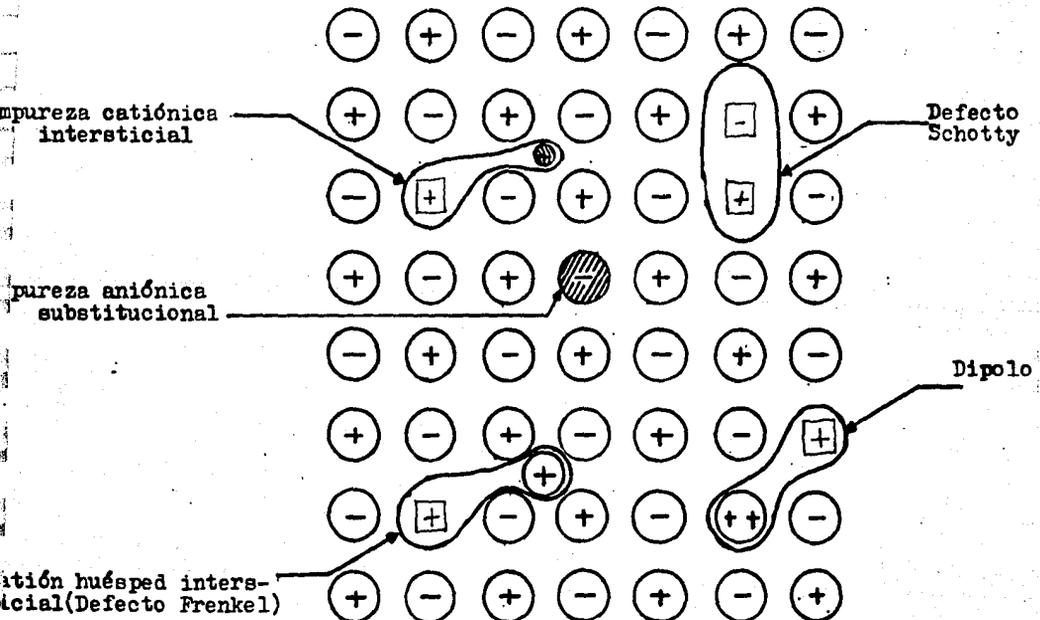


Fig. 2 Defectos presentes en redes iónicas

Los defectos cristalinos que producen la absorción en la región visible, reciben el nombre de centros de color. Entre estas imperfecciones podemos citar: El centro F, que corresponde a un electrón ligado a una vacante de ión negativo; el centro F', que consiste de dos electrones atrapados en una vacancia de ión negativo, el centro F<sub>2</sub>, que son dos centros F adyacentes, el centro Fa que resulta cuando un catión vecino al centro F ha sido substituido por un ión alcalino diferente. La estructura de estas imperfecciones se ilustran en la figura (3).

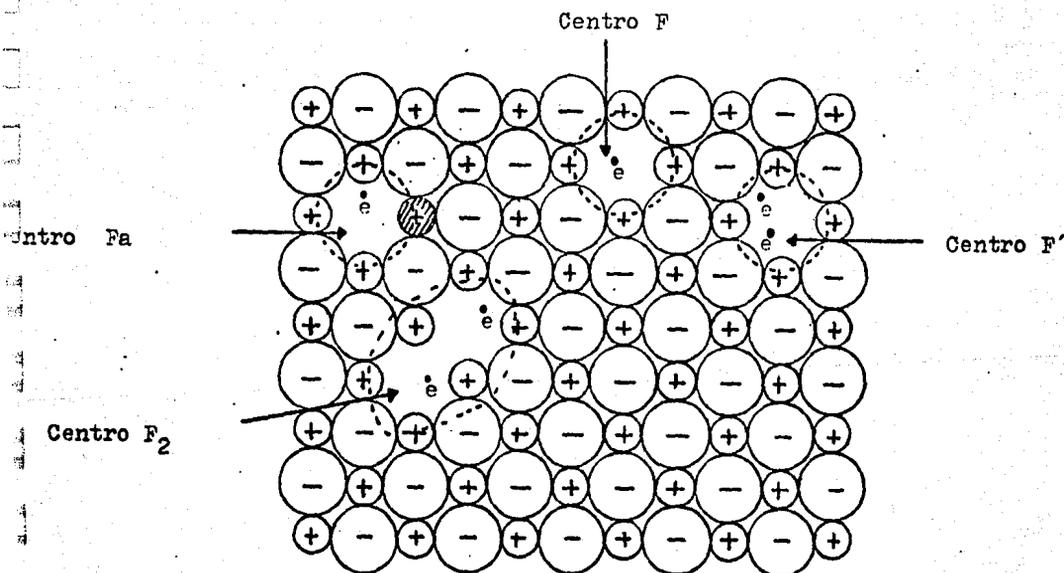


Fig. 3 Estructura de los centros de color

## 2) Defectos de línea

Ciertos defectos lineales reciben el nombre de dislocaciones que pueden ser de dos tipos: "de borde" y "de tornillo", en la figura (4) se pueden apreciar estos defectos, que producen distorsiones de la red cristalina centrados a lo largo de una línea, ésta no necesariamente es recta, puede estar curvada y aún cerrarse sobre sí misma y formar un circuito.

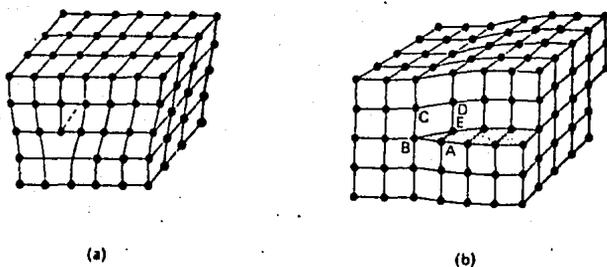


Fig. 4 Defectos de línea

a) Dislocaciones de borde; hay un semiplano extra de átomos, entre los planos atómicos sobre el plano de deslizamiento.

b) Dislocaciones de tornillo, se forman por un desplazamiento de una parte del cristal sobre el plano de deslizamiento paralelo a la línea de dislocación. Las dislocaciones en cristales reales son en general

una combinación de los dos tipos de imperfecciones lineales descritas anteriormente. La energía necesaria para producir este tipo de desordenes suele ser menor de 10 e.v. por átomo. Una dislocación puede contener 100 átomos o más, por lo tanto no es fácil que se produzca en un cristal en forma espontánea, éstas se pueden producir aplicando esfuerzos considerables, pero generalmente se producen durante el proceso de crecimiento.

### 3) Defectos de volumen

Son imperfecciones de gran escala o macroscópicas, que representan una inhomogeneidad en la forma o estructura del sólido, entre estas podemos citar: agregados de defectos puntuales de tamaño considerable tales como agregados de intersticiales, fases precipitadas microscópicas, agregados dipolares, fronteras de grano, etc.

Cuando una sustancia absorbe energía en alguna forma u otra, una fracción de la energía absorbida puede ser reemitida en la forma de radiación electromagnética (en el visible o en una región cercana a ésta). Este fenómeno es llamado luminiscencia. La luminiscencia es un proceso que involucra al menos dos pasos: la excitación del sistema electrónico del sólido y la subsecuente emisión de fotones. Estos pasos pueden o no estar separados por procesos intermedios. La excitación puede ser realizada por bombardeo con fotones (Fotoluminiscencia), con electrones (catoluminiscencia), o con otras partículas. La luminiscencia puede también ser inducida como el resultado de una reacción química (quimoluminiscencia) o por la aplicación de un campo eléctrico (electroluminiscencia). Cuando uno habla de la fluorescencia, usualmente tiene en mente la emisión de luz durante la excitación; la emisión de luz después de que la excitación ha cesado es entonces referido como fosforescencia. Estas definiciones no son muy exactas ya que hablando estrictamente hay siempre un tiempo de retardo entre una excitación particular y la correspondiente emisión de un fotón, aún en un átomo libre. De hecho, el tiempo que tarda un átomo excitado en retornar a su estado base por medio de la emisión radiativa dipolar, es del orden de  $10^{-8}$  segundos. Para transiciones prohibidas, que involucran radiación cuadrupolar o de más alto orden, el tiempo entre la excitación y la emisión de fotones puede ser, del orden de  $10^{-4}$  segundos o mayor. Frecuentemente se toma el tiempo de decaimiento de  $10^{-8}$  segundos como la línea de demarcación entre la fluorescencia y la fosforescencia. Aunque algunos definen a la

fluorescencia como la emisión de luz para la cual el tiempo de decaimiento es independiente de la temperatura y la fosforescencia como la parte dependiente de ésta. En muchos casos esta definición es equivalente a la primera.

Nosotros discutiremos ahora un modelo simple del proceso de transiciones, el cual es referido usualmente como el modelo de coordenada configuracional, ver figura (5). La base física para el desarrollo de éste es la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer. Bajo esta aproximación los eigenestados de un electrón que se mueve bajo la influencia de un núcleo vecino son calculados separando el movimiento nuclear del movimiento electrónico. En forma cualitativa podemos decir que en vista de su masa pequeña el electrón responde a las vibraciones del núcleo, mientras que la red responde solamente a las posiciones promedio de éstos. Se supone que los eigenestados del electrón son sensibles sólo a las vibraciones radiales de los átomos más cercanos. Por tanto, un cálculo detallado intenta evaluar la energía del electrón en el estado base y en el estado excitado en términos de alguna coordenada configuracional que especifique la posición de los núcleos vecinos. Las vibraciones que interactúan en los estados base y excitados respectivamente tienen frecuencias  $\nu_0$  y  $\nu_1$ , las cuales son eigenvalores del oscilador armónico. Así, los eigenvalores para el sistema acoplado son:

$$E_{n_0} = (n_0 + 1/2)h\nu_0 \quad \text{y} \quad E_{m_1} = (m_1 + 1/2)h\nu_1 + E_0$$

Donde  $n$  y  $m$  son los números cuánticos vibracionales y  $E_0$  es la diferencia de energías entre los estados para los cuales  $n = m = 0$ . Estos niveles de energía son mostrados en la figura (5), en la cual se pueden apreciar que la forma de las curvas del estado base y excitado es parabólica. La naturaleza discreta dada por la mecánica cuántica

para las vibraciones de la red, limita los valores permitidos para  $E_u$  y  $E_l$  a aquellos representados por las líneas horizontales en la figura (5) correspondiente a diferentes valores de  $n$  y  $m$ . En comparación con la espectroscopía de átomos donde se observan líneas estrechas, es evidente que la red introduce un gran número de niveles discretos entre los cuales pueden ocurrir las transiciones. Por lo que se espera, la aparición de bandas anchas en el espectro óptico de los sólidos.

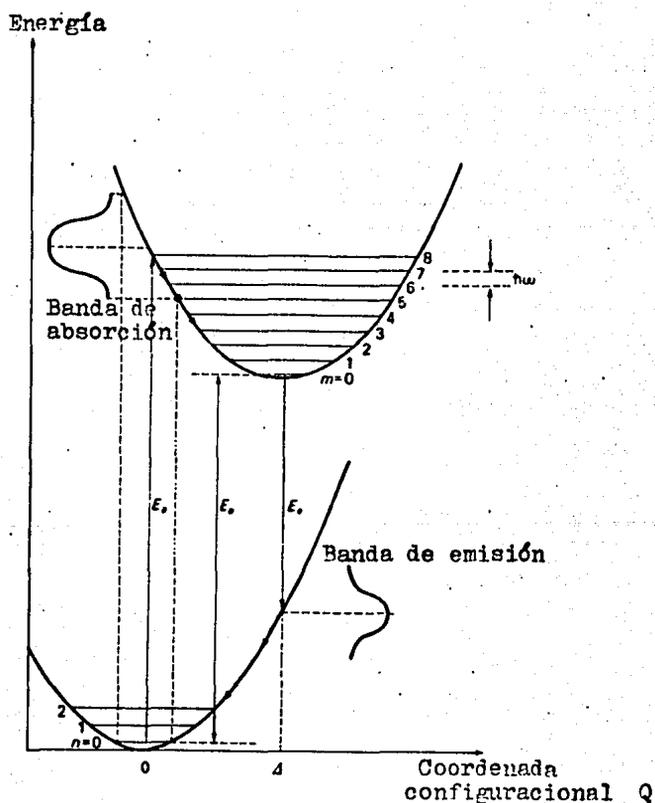


Fig. 5 Modelo de coordenada configuracional

Inmediatamente después de que la configuración de un estado excitado ha sido alcanzado por una transición dentro de la banda de absorción, la red se relaja alrededor del defecto alcanzando el nivel vibracional  $m = 0$ , por emisión de un número apropiado de fonones. El decaimiento radiativo del estado excitado al estado base entonces ocurre, la posición del pico de emisión corresponde al máximo de probabilidad en el estado  $m=0$ , en  $\Omega = \Delta$ . Así, ya que  $E_a > E_e$ , hay un cambio en la posición relativa de las bandas de absorción y emisión: el cual es usualmente referido como el corrimiento de Stokes.

### I.3 Espectro óptico del $\text{Eu}^{2+}$ en los halogenuros alcalinos y en algunos otros compuestos

Recientemente se ha llevado a cabo una serie sistemática de investigaciones en los halogenuros alcalinos dopados con  $\text{Eu}^{2+}$ , con la finalidad de conseguir una buena caracterización de las propiedades ópticas de este ión en estos compuestos. El espectro de absorción, consiste en todos los casos de dos bandas anchas en la región ultravioleta, en concordancia con reportes previos realizados por Reisfeld y Glasner [3], Kirs [4], Kalabukhov [5,6] y otros [7-13], quienes estudiaron los sistemas  $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$ . La banda de baja energía se extiende alrededor de 320-400nm, teniendo una estructura característica "de escalera" aún a temperatura ambiente. La banda de alta energía usualmente no tiene ninguna estructura a 300°K, siendo el KI, una de las excepciones. El esquema de acoplamiento en el cual el nivel de energía del electrón-d es fuertemente desdoblado por el campo cristalino cúbico ( $10Dq \approx 11000\text{cm}^{-1}$ ) en sus orbitales  $T_{2g}$  y  $E_g$ , y considerando además la

interacción Coulombiana y de intercambio entre los electrones  $5d$  y  $4f$ , es adecuada para explicar la estructura observada sobre la banda de alta y baja energía. En la figura (6) se muestra el desdoblamiento del nivel  $5d$ , por el campo cristalino.

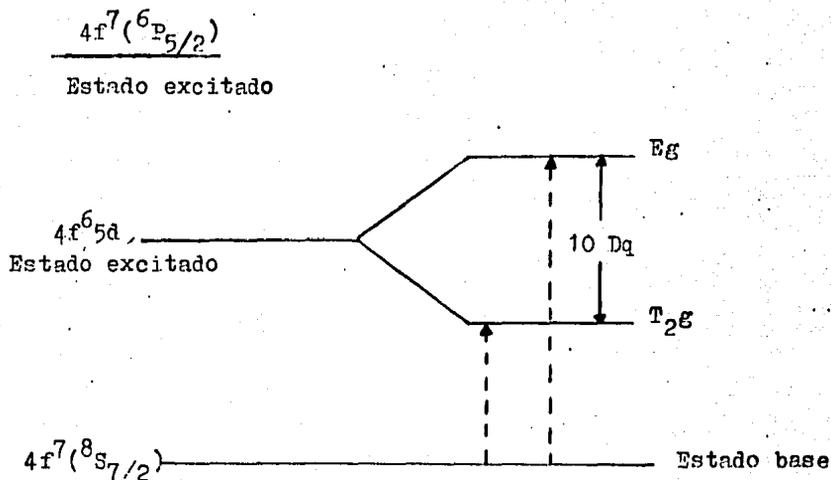


Fig. 6 Desdoblamiento del nivel  $5d$

El espectro de emisión consiste solamente de una banda ancha en cristales rápidamente templados, la cual ha sido atribuida a la transición de la componente  $T_{2g}$  de la configuración  $4f^6 5d$  al estado base, mientras en el espectro de excitación se observa dos bandas anchas, las cuales se correlacionan bastante bien con aquellas observadas en el espectro de absorción. En la figura (7) se pueden apreciar los espectros típicos de excitación y de emisión del  $Eu^{2+}$ . En compuestos del tipo  $MeFX:Eu^{2+}$ , con  $Me=Sr, Ba$  y  $X=Cl, Br$ , se ha

determinado que el espectro de emisión consiste, además de la banda  $5d-4f$ , también de líneas de transición  $4f-4f$ , sus intensidades relativas dependen fuertemente de la red huésped y de la temperatura. En el sistema  $Ba_{1-x}Eu_xCl_2$ , posteriormente investigado por L.H. Brixner y A. Ferretti [14], fué establecido que a temperaturas de nitrógeno líquido puede ser apreciada la emisión de las transiciones  $4f-4f$ .

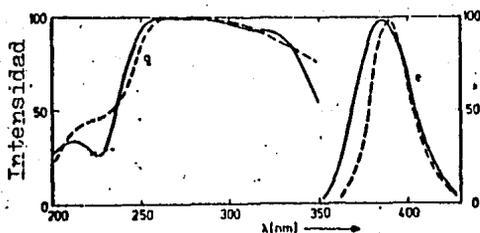


Fig. 7 Espectro de excitación q y emisión e del  $SrFCl:Eu^{2+}$  (curva sólida) y  $BaFBr:Eu^{2+}$  (curva punteada).

#### 1.4 Proceso de agregación-precipitación

Es evidente que la difusión de los iones en una red en la cual todos los sitios están ocupados, es imposible debido a que los iones no tienen un lugar a donde ir. La difusión es por consiguiente posible solamente por la migración de los iones intersticiales o por la migración de los sitios vacantes de la red. Nosotros mencionamos

anteriormente que en los halogenuros alcalinos, las vacancias son el tipo predominante de imperfección. Así los iones positivos circundantes a una vacancia de ión positivo pueden saltar dentro de ésta; consecuentemente la vacancia se mueve por el cristal. La influencia de los iones positivos divalentes sobre la difusión puede ser entendida como sigue: Por cada ión divalente positivo, debe haber una vacancia de ión catiónico. Una fracción de estas vacancias son libres y contribuyen a la difusión como se mencionó anteriormente. Sin embargo, no todas las vacancias están libres, debido a que ellas son atraídas por los iones positivos divalentes como un resultado de la interacción Coulombiana. Así un cierto número de complejos asociados consistentes de un ión positivo divalente y una vacancia de ión negativo llamados complejos dipolares (I-V), puede emigrar por el cristal como un resultado del salto de iones positivos dentro de la vacancia y como un resultado de los posibles saltos del ión divalente. La energía de ligadura de los complejos  $\text{Eu}^{2+}$ -vacancia catiónica en los halogenuros alcalinos, ha sido calculada, obteniéndose valores desde 0.6 hasta 1.3 e.v., en el caso del KCl, se tiene que la energía de ligadura del estado base del par  $\text{Eu}^{2+}$ -vacancia catiónica, es de 0.79 e.v. [15]. El término agregación se utiliza cuando los dipolos dan lugar a aglomerados de tamaño reducido. Si en cambio llega a nuclear una fase bien definida de tamaño apreciable entonces se habla de una precipitación, sin embargo en algunas ocasiones se usan estos términos en forma indistinta.

Experimentalmente se ha encontrado que la cantidad de impurezas que es posible mantener disueltas en el cristal, en forma de complejos (I-V), es una función creciente de la temperatura (figura 8), de tal manera que si durante el crecimiento (a una temperatura  $T_c$ ) se

agregación antes mencionado, en los últimos años ha sido de gran interés el estudio del mecanismo por medio del cual los complejos (I-V) presentes en un sistema llegan a formar fases precipitadas, que modifican las características de dureza y las propiedades ópticas y eléctricas de dichos sistemas. Por supuesto, para estos estudios resulta fundamental un conocimiento preciso de la etapa inicial del proceso de agregación y, en particular, el saber cual es la naturaleza del primer complejo formado durante el mismo. En este sentido, se han realizado una serie de experimentos de los cuales se puede afirmar, que en el proceso de precipitación se tiene como primer producto de la agregación a los dímeros [19,20], estos complejos consisten de la asociación de pares de dipolos; en la figura (9) se representan las posibles estructuras de estos agregados .

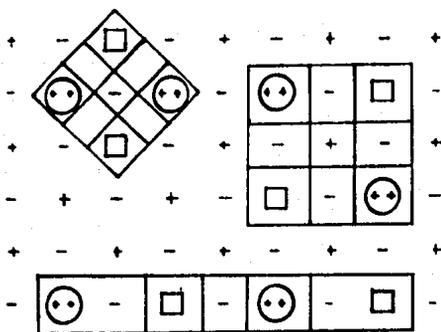


Fig. 9 Dímeros

Las energías de enlace que estabilizan un agregado de dipolos, provienen de una interacción tipo dipolo-dipolo o multipolo, lo cual da lugar a energías de estabilización y radio de captura inferiores al de los complejos dipolares a partir de la impureza y la vacante aisladas. Como además, la difusión de la vacante tiene menor energía de

activación, puede entenderse que la agregación a temperatura ambiente tarde años, mientras que la formación de los dipolos, como se mencionó anteriormente tarde del orden de segundos.

La agregación de dipolos ha sido usualmente monitoreada por medio de las técnicas de :

- 1) Relajación dieléctrica
- 2) Termocorriente iónica
- 3) Absorción óptica y luminiscencia
- 4) Resonancia paramagnética electrónica

La ocurrencia de precipitados , como una consecuencia de la agregación, ha sido establecido a partir de :

- 1) Espectros de difracción de rayos X
- 2) Observaciones de microscopía electrónica
- 3) Experimentos ópticos

Los primeros estudios acerca de la precipitación isotérmica de impurezas en los halogenuros alcalinos fueron realizados por Cook y Dryden[21], quienes trataron el problema a través de estudios de pérdidas dieléctricas. Se ha visto, que las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia, son bastante sensibles al estado de agregación-precipitación de los iones divalentes del  $\text{Eu}^{2+}$  en la matriz de los halogenuros alcalinos, usando estas técnicas, recientemente se han investigado los siguientes sistemas;  $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$  [22],  $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$  [22, 23],  $\text{NaBr}:\text{Eu}^{2+}$  [24],  $\text{NaI}:\text{Eu}^{2+}$  [24],  $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$  [25],  $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$  [26],  $\text{RbCl}:\text{Eu}^{2+}$  [27],  $\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$  [27], encontrándose que los procesos de precipitación del ión  $\text{Eu}^{2+}$  en la serie de los halogenuros de potasio y de rubidio son completamente similares y diferentes a aquellos que ocurren en la serie del sodio. En los sistemas  $\text{KX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  y  $\text{I}$ ) y  $\text{RbX}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ ), recocidos a temperaturas

menores de 100°C, se puede propiciar la precipitación de la fase Suzuki, esta será posteriormente discutida, mientras que en los sistemas NaX (X=Cl, Br y I), esta fase no nuclea aún después de una gran diversidad de tratamientos térmicos. Esto puede entenderse a partir de los cálculos teóricos de A.I. Sors y E. Lilley [28], los cuales indican que la fase Suzuki de los cationes divalentes en los halogenuros alcalinos puede producirse si  $r^{**}/r^{*} < 1.2$ , donde  $r^{**}$  y  $r^{*}$  son los radios iónicos de la impureza y del catión huésped, respectivamente.

Suzuki [29], investigó la naturaleza de los precipitados en el sistema NaCl: Cd<sup>2+</sup>, este autor encontró que los iones se precipitan sobre los planos {100} formando plaquetas de una fase metastable cuya estequiometría es 6NaCl: CdCl<sub>2</sub>. Esta fase consiste de un arreglo ordenado sobre la red del NaCl de vacancias y de iones Na<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Cl<sup>-</sup> los cuales conservan sus posiciones originales, pero debido a la repulsión electrostática con la vacancia catiónica, se ven ligeramente desplazados hacia el ión divalente, en la figura (10), se representa la estructura de la fase Suzuki en el plano {100}.

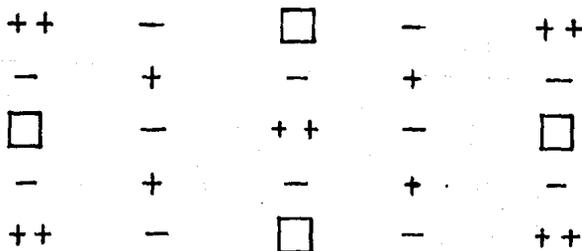


Fig. 10 Fase de Suzuki en el plano {100}

I.5 Resultados de la agregación del  $\text{Eu}^{2+}$  en los halogenuros alcalinos

En los espectros de excitación de los sistemas  $\text{KX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$  y  $\text{NaX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ , se observan siempre dos bandas anchas, mientras que los espectros de emisión, en muestras recientemente templadas consisten solamente de una banda ancha. La posición pico de la banda de emisión se mueve hacia longitudes de onda larga, conforme el parámetro de la red se incrementa. Cuando estos sistemas son sometidos a diversos tratamientos térmicos, se observa la aparición de nuevas bandas.

En la tabla 1.2 se da la posición pico de los diferentes complejos  $\text{Eu}^{2+}$  formados en los sistemas mencionados.

tabla 1.2

Red huésped	Posición pico de la banda de emisión (nm)	Asignación
NaCl	427	Dipolos y primeros productos de agregación
	410	Fase estable del dihaluro $\text{EuCl}_2$
	439	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuCl}_2$ a lo largo de {111}
	485	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuCl}_2$ a lo largo de {310}
NaBr	428	Dipolos y primeros productos de agregación
	428	Fase estable del dihaluro $\text{EuBr}_2$
	453	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuBr}_2$
	487	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuBr}_2$
NaI	439	Dipolos y primeros productos de agregación
	415	Fase estable del dihaluro

		$\text{EuI}_2$
	461	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuI}_2$
	488	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuI}_2$
KCl	419	Dipolos y primeros productos de agregación
	427	Fase Suzuki
	410	Fase estable del dihaluro $\text{EuCl}_2$
	439	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuCl}_2$
	478	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuCl}_2$
KBr	423	Dipolos y primeros productos de agregación
	427	Fase estable del dihaluro $\text{EuBr}_2$
	433	Fase Suzuki
	459	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuBr}_2$
KI	433	Dipolos y primeros productos de agregación
	421	Fase estable del dihaluro $\text{EuI}_2$
	438	Fase Suzuki
	450	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuI}_2$
	470	Precipitado metaestable del tipo $\text{EuI}_2$

---

En la figura 11 (a) se muestra el espectro de emisión del KCl y NaCl, en muestras recientemente templadas, mientras en la figura 11 (b) se puede apreciar el espectro de emisión de los dos sistemas mencionados, envejecidos a 70 y 200°C

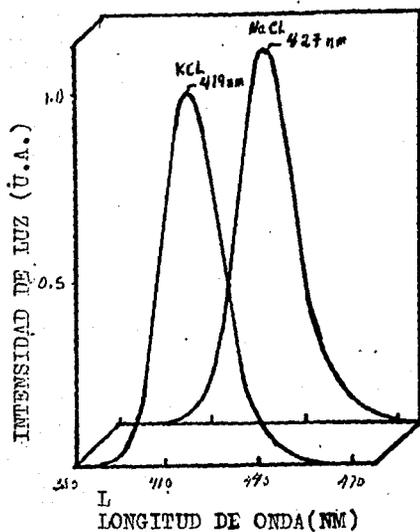


Fig. 11 (a) Espectro de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  en un cristal recién templado de KCl y NaCl.

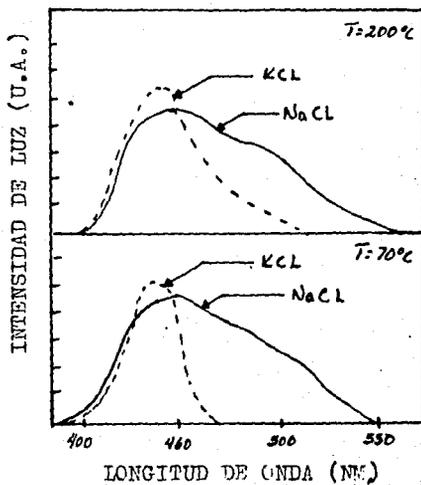


Fig. 11 (b) Espectro de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  en un cristal de KCl y NaCl envejecidos a 70 y  $200^\circ\text{C}$ .

## Capítulo 2

El objetivo de este capítulo, es el describir el procedimiento experimental seguido a lo largo de este trabajo, el cual tuvo por objeto el estudio de las fases precipitadas del ión  $Ba^{2+}$  en cristales de KCL, sometidos a tratamientos térmicos en el intervalo de  $60-200^{\circ}C$ , usando  $Eu^{2+}$  como sonda óptica. Los cristales empleados fueron obtenidos en el laboratorio de crecimiento de cristales del IFUNAM mediante la técnica de Czochalski, el  $Eu^{2+}$  se encuentra en una proporción de 30 ppm y el  $Ba^{2+}$  de 300ppm, esto fué determinado por absorción atómica.

Los pasos realizados a lo largo de este estudio fueron los siguientes:

- 1) Templar muestras
- 2) Envejecer muestras
- 3) Obtener espectros de emisión
- 4) Obtener espectros de excitación
- 5) Estabilidad térmica
- 6) Espectros de emisión a bajas temperaturas

### II.1

#### 1) Templar muestras

Primeramente cortamos del bloque del cristal 36 muestras, de las cuales seleccionamos 24 de ellas por sus características externas adecuadas, como son; que no presentaran fractura alguna y además fueran de un tamaño apropiado para su fácil manejo, los cristales seleccionados se dividieron en cuatro grupos de seis cada uno.

Cada una de las muestras fué depositada en una cazuelita de aluminio y esta a su vez introducida en un horno cuya temperatura es de  $500^{\circ}\text{C}$  o más durante un tiempo de 40 minutos. Transcurrido el tiempo mencionado, se retira la cazuelita rápidamente haciendo uso de un gancho y dejándola caer en un bloque de cobre a temperatura ambiente ( $25^{\circ}$ ), este procedimiento se denomina de "templado" y el fin es dejar el sistema en las condiciones que se tiene a  $500^{\circ}\text{C}$ , es decir disuelta la impureza en la red huésped, una vez hecho esto procedimos inmediatamente a tomar su espectro de emisión, si el templado no resultaba ser satisfactorio en alguna de las muestras, se volvía a repetir cada uno de los pasos descritos anteriormente, hasta obtener un espectro de emisión correspondiente a una disolución completa del  $\text{Ba}^{2+}$ , el proceso de templado se trato de hacerlo lo más eficiente posible. Este proceso fue monitoreado mediante la luminisencia del  $\text{Eu}^{2+}$ .

## 2) Envejecer muestras

Como se mencionó en el capítulo 1, las investigaciones previas realizadas sobre el sistema  $\text{KCl}:\text{EuCl}_2$  revelan que además de la fase Suzuki la cual se genera a temperaturas por debajo de  $100^{\circ}$ , otras tres fases precipitadas pueden nuclearse bajo un tratamiento térmico a  $200^{\circ}\text{C}$ .

Por lo que elegimos las siguientes temperaturas de envejecimiento; 60, 100, 170 y  $200^{\circ}\text{C}$ .

Posteriormente seleccionamos cuatro hornos que se encuentran en el laboratorio de propiedades ópticas del Instituto de Física de la UNAM

emisión y la intensidad es medida por un fotomultiplicador, que tiene una respuesta lineal con respecto a la intensidad. Las medidas realizadas por el fotomultiplicador, pasan amplificadas a una graficadora Perkin-Elmer modelo 56, la cual traza una curva, que corresponde a la gráfica de intensidad de emisión (en unidades arbitrarias) vs. longitud de onda (en nanómetros). En la figura (12) se muestra el diagrama de bloque del espectrofluorímetro.

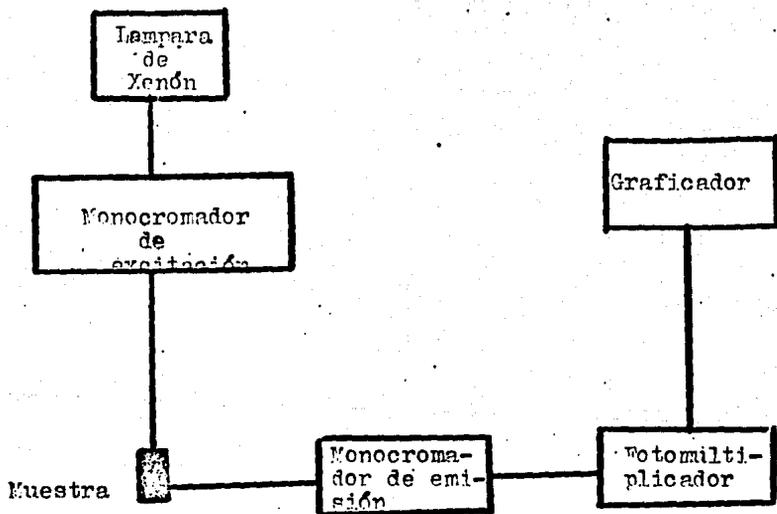


Fig. 12 Diagrama de bloque del Espectrofluorímetro

El espectro de emisión contiene el espectro característico fluorescente de la muestra, estos adquieren una estructura más compleja a medida que avanza el tiempo de envejecimiento, por lo que

es necesario descomponerlo para identificar las bandas que lo forman. El ajuste de los espectros de emisión se hizo a partir de bandas gaussianas mediante un programa de computadora en una Hewlett-Packard modelo 9830A. El programa se alimenta, con los datos experimentales, además del número de gaussianas, posición pico de cada una de ellas, ancho a la mitad de la máxima altura e intensidad de las gaussianas. Los parámetros de las gaussianas se variaban hasta obtener un acuerdo razonable del orden del 10% entre la curva experimental y la curva ajustada.

#### 4) Espectros de excitación

En los espectros de excitación, al contrario que en los de emisión ya descritos, lo que se varía es la longitud de excitación, manteniendo fijo el monocromador de emisión. El espectro explorado de esta forma contiene información de la absorción perteneciente a la muestra. La precisión de muestras medidas es de  $\pm 2\text{nm}$  en todos los casos. La curva de excitación consiste de dos bandas anchas, la banda en el rango de longitudes de onda de 220-290 nm aproximadamente, tiene una intensidad mucho menor en comparación con la otra. Esto se debe a la baja eficiencia luminiscente de la lámpara de Xenón en el rango de longitudes de onda cortas. Por lo que es necesario el corregir nuestros espectros de excitación a la eficiencia de la lámpara y a la sensibilidad del detector, usando un programa que es ejecutado en la misma computadora mencionada anteriormente, el programa se alimenta con los datos experimentales.

Con el propósito de tener mayor información acerca de las diversas fases precipitadas en cristales envejecidos a  $200^{\circ}\text{C}$ , como es el intervalo de temperatura a la que cada fase es estable, se procedió hacer la disolución de las fases precipitadas.

Primeramente elegimos a uno de los cristales envejecidos a  $200^{\circ}\text{C}$  que presenta claramente la banda centrada en 393 nm, posteriormente seleccionamos uno de los hornos del laboratorio con rápida respuesta y finalmente requerimos de un dispositivo construido en el Instituto de Física que nos permite mantener fija la posición del cristal dentro del espectrofluorímetro, ya antes mencionado.

La muestra fué sometida inicialmente a una temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  durante un tiempo de 5 minutos, e inmediatamente templada a  $25^{\circ}\text{C}$  sobre un bloque de cobre, una vez tomado su espectro de emisión el cristal era regresado a la mufla, para reiniciar de nuevo el proceso a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  mayor a la anterior. Los pasos mencionados, fueron realizados tantas veces como fue necesario para obtener la disolución total de las fases del  $\text{Ba}^{2+}$ , lo cual conseguimos hasta los  $470^{\circ}\text{C}$ .

Con el objeto de observar en el espectro de emisión la línea de las transiciones  $4f \rightarrow 4f$  del  $\text{Eu}^{2+}$ , la muestra es enfriada hasta temperatura del nitrógeno líquido, ya que se sabe que ésta línea se presenta fuertemente a ésta temperatura en cristales de  $\text{BaCl}_2$  con estructura

ortorrómbica..

El dispositivo experimental para la obtención del espectro de emisión a bajas temperaturas se esquematiza en la figura (13).

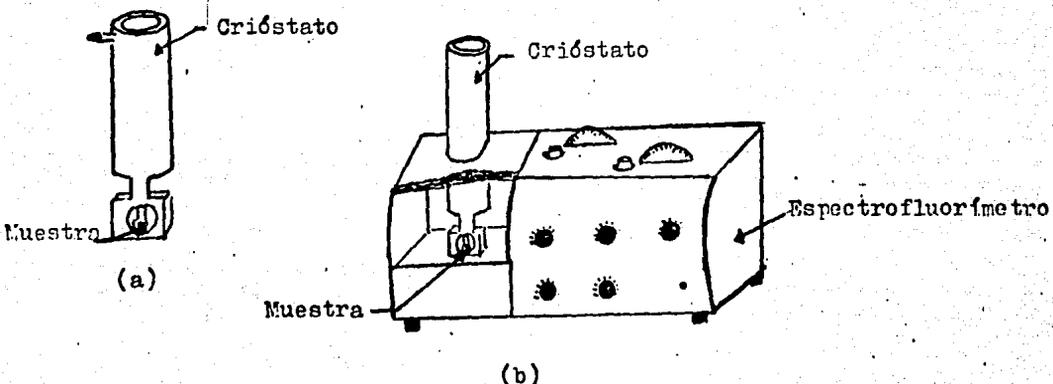


Fig. 13

Dispositivo experimental

El cristal se coloca en el contenedor de muestra del crióstato, construido en el IFUNAM, como se puede apreciar en la figura 13(a),

una vez colocada la muestra, el contenedor se introduce en el espectrofluorímetro, ver figura 13(b). Se conecta el sistema de vacío al DEWAR, durante 30 minutos y después se vierte nitrógeno líquido, propiciando el descenso en la temperatura de la muestra hasta  $77^{\circ}\text{K}$  aproximadamente.

### Capítulo III

Este capítulo está dividido en cuatro secciones. En la primera se presentan los espectros de excitación y emisión, de un cristal que no ha sido sometido a ningún tratamiento térmico previo (AG) y de uno recién templado, así como una breve discusión acerca de la elección de las temperaturas de envejecimiento. En la sección dos presentamos los resultados obtenidos en el envejecimiento a temperaturas  $\leq 100^{\circ}\text{C}$  y en la sección tres a temperaturas  $> 100^{\circ}\text{C}$ , así como los resultados de la disolución térmica y de los experimentos a bajas temperaturas, y por último en la sección cuatro, presentamos la discusión de los mismos.

#### III.1

Como se mencionó en el capítulo II, los cristales de KCL con impurezas de  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  empleados a lo largo de este trabajo, fueron crecidos en el laboratorio de crecimiento de cristales del IFUNAM por R. Guerrero mediante la técnica de Czochalski, el  $\text{Eu}^{2+}$  se encuentra en una proporción de 30 ppm y el  $\text{Ba}^{2+}$  de 300 ppm, estas concentraciones fueron medidas por absorción atómica. Como se mencionó también nuestro objetivo fue el estudio de las fases precipitadas del ión metálico divalente  $\text{Ba}^{2+}$  en la matriz del cloruro de potasio, inducidas a partir de las temperaturas de 60, 100, 170 y  $200^{\circ}\text{C}$ , usando al  $\text{Eu}^{2+}$  como sonda óptica, ya que la presencia de agregados o precipitados de  $\text{Ba}^{2+}$  en la matriz del KCL, no puede ser determinado a partir de experimentos ópticos, ya que el  $\text{Ba}^{2+}$  no es activo ópticamente. El bloque cristalino del cual obtuvimos las muestras fue enfriado lentamente desde la temperatura de crecimiento (la cual es cercana al punto de fusión), hasta temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ), es de esperar por lo tanto, que la impureza se encuentra formando algún tipo de agregado, o aún más de

precipitado, debido a que el número de impurezas por unidad de volumen presentes, sobrepasen el límite de solubilidad a esta temperatura. Por lo que fué necesario llevar acabo el proceso de templado. En la figura 14, se muestra el espectro de emisión de un cristal recién templado desde  $500^{\circ}\text{C}$ , como se puede observar, éste consiste de una sola banda cuya posición del pico se encuentra centrada en 417 nm. Después del proceso de templado, la impureza se encuentra disuelta en la red formando dipolos libres y posiblemente primeros agregados (dímeros, trímeros, etc.), por lo que esta banda es asignada a la fase dipolar del  $\text{Eu}^{2+}$ . En la figura 15, se puede observar que el espectro de emisión de un cristal (A6) es más complejo, esto nos indica la presencia de precipitados o agregados de  $\text{Ba}^{2+}$  en la red huésped.

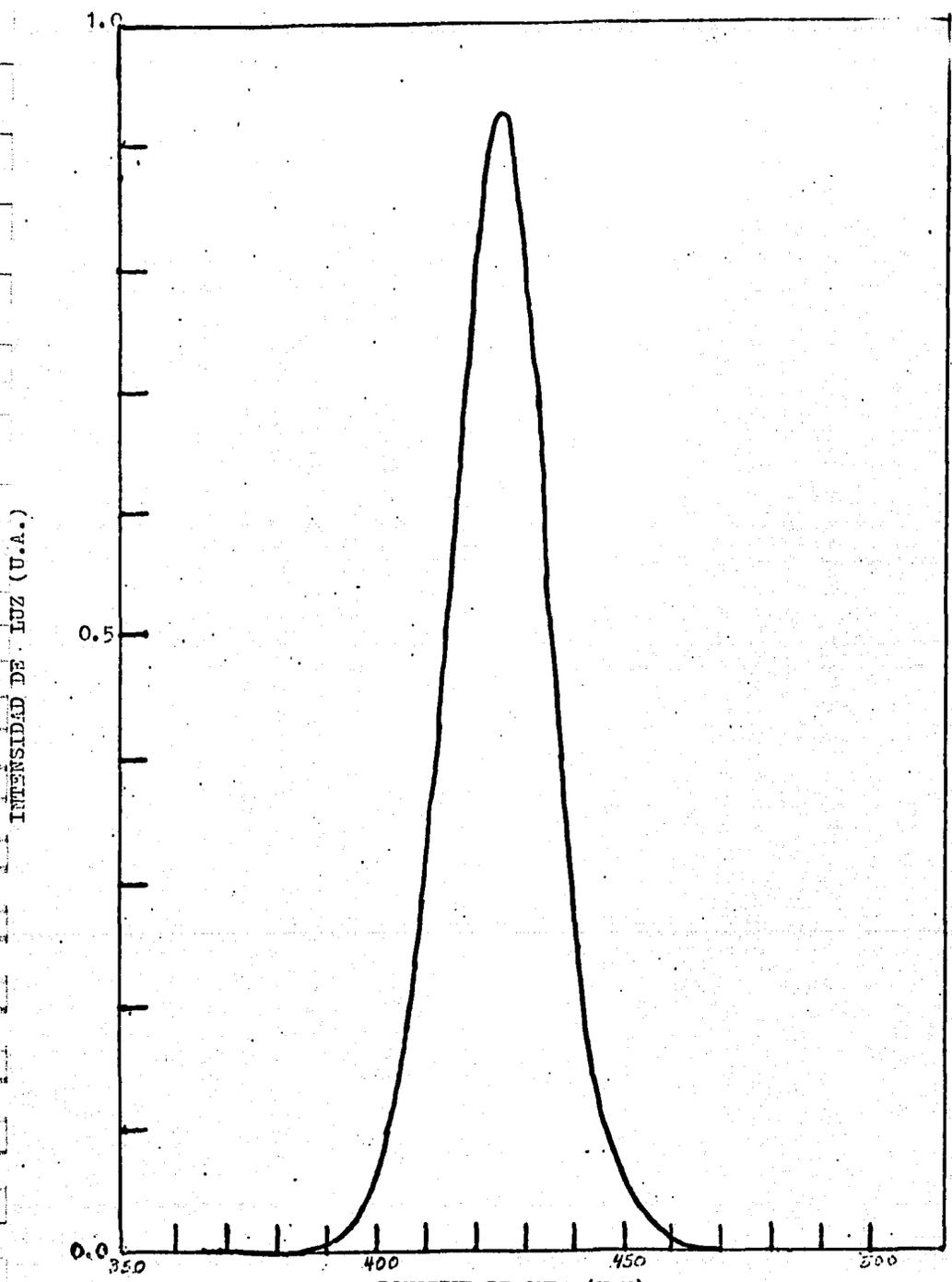


Fig. 14 Espectro de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$  (cristal templado) 39

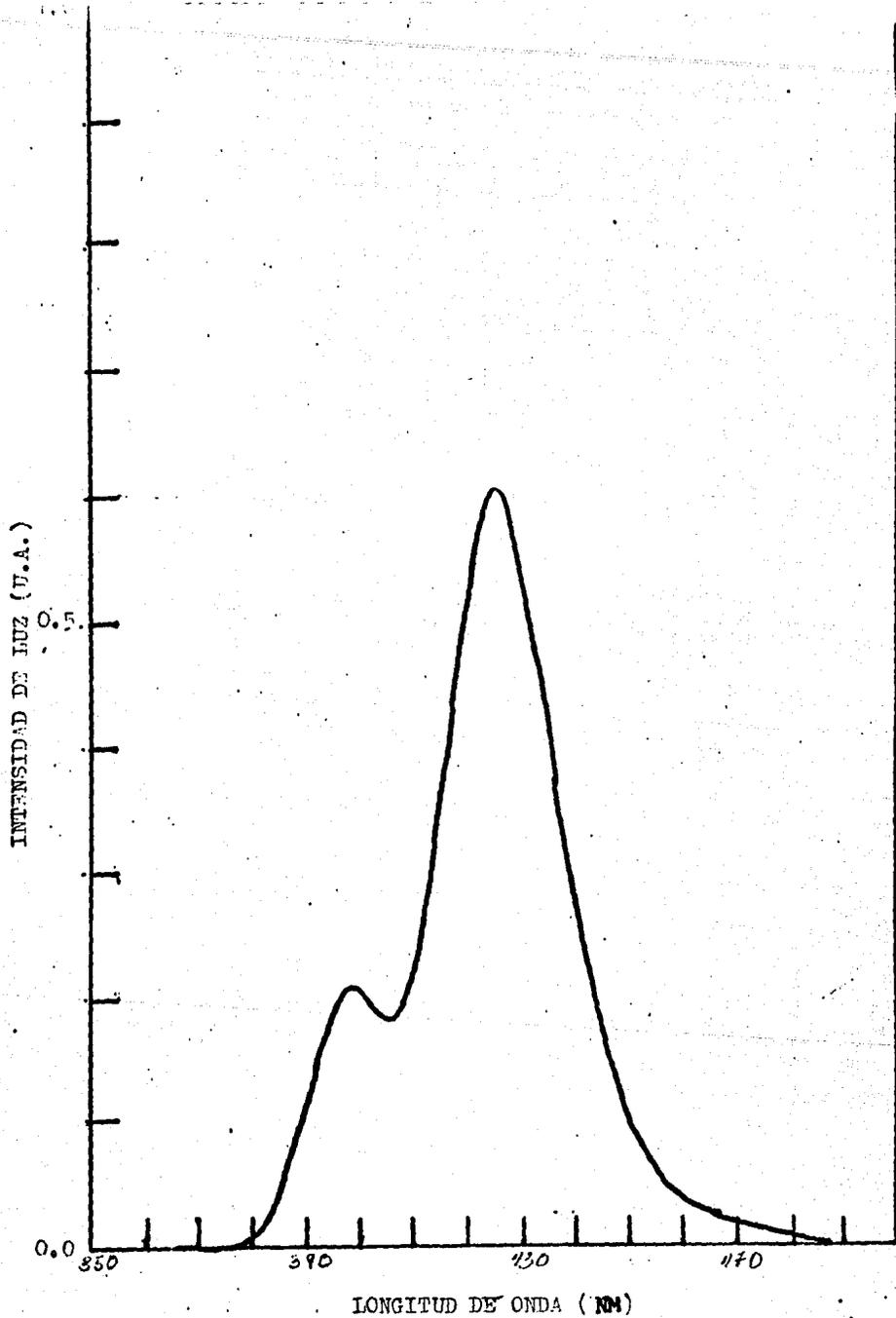


Fig. 15 Espectro de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$  (cristal "AG")

En la figura 16, se muestran los espectros de excitación no corregidos para el caso de un cristal "AG" y uno recién templado, para la emisión en 417 nm, la estructura que presentan estos espectros en ambos casos, es de dos bandas anchas, la primera banda se extiende desde los 220nm hasta los 290nm, mientras que la segunda banda se extiende desde los 290nm hasta los 390nm aproximadamente, estas bandas corresponden a las transiciones del nivel de energía del estado base  $4f^7({}^8S_{7/2})$ , al nivel  $T_{2g}$  y  $E_g$  respectivamente. Como puede observarse la intensidad de la banda de alta energía es muy pequeña en comparación con la de baja energía, esto se debe, a que la intensidad de la lámpara de Xenón es función de la longitud de onda y en el rango de longitudes de onda cortas es poco eficiente, por esto, como se mencionó en el capítulo II es necesario el corregir estos espectros a partir de un programa de computadora.

Los resultados obtenidos acerca de los procesos de precipitación del  $\text{Eu}^{3+}$  en la serie del potasio y el rubidio, muestran que en la región de bajas temperaturas (25-100°C) las fases que precipitan son completamente diferentes a aquellas que nuclean alrededor de los 200°C. De hecho, el recocimiento a 60°C, produce la formación de la fase Suzuki en la red del KCl [24]. Esto, está de acuerdo con los resultados obtenidos por Sors y Lilley [28], según los cuales si  $r^{++}/r^+ < 1.2$  entonces se debe observar la formación de dicha fase, ya que la energía de esta red presenta un mínimo en la energía repulsiva. Ahora bien, a temperaturas del orden de los 200°C, se observa la nucleación de al menos dos fases precipitadas metaestables del cual crece la fase estable del dihaluro de europio. De ahí, que para ver si esto ocurre, ya que  $r_{Ba}^{++} / r_K^+ < 1.2$ , se eligen dichas temperaturas.

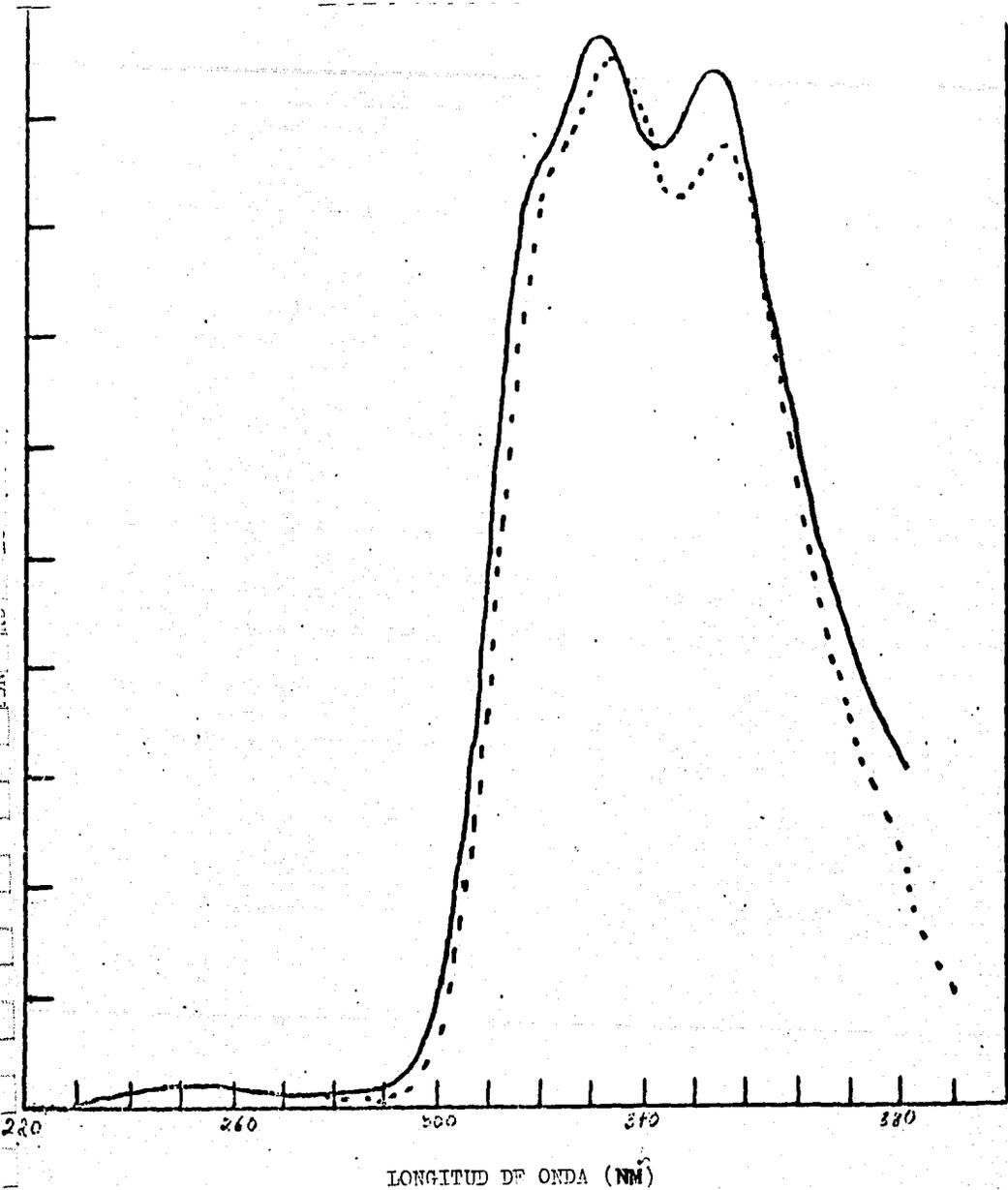


Fig. 16 Espectro de excitación no corregido de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$   
 — cristal (ASG) —      - - - - - cristal templado

### III.2 Envejecimiento a temperaturas de 60 y 100°C

En los envejecimientos realizados a temperaturas de 60 y 100°C, se puede observar, que conforme avanza el proceso de envejecimiento, los espectros de emisión adquieren una estructura más compleja, por lo que es necesario el descomponerlos para poder identificar las bandas que lo forman, como se mencionó, el ajuste de estas curvas es realizado por medio de bandas Gaussianas. De esta forma, fué posible determinar adicional a la banda de 417 la formación de dos bandas en ambas temperaturas, ver figuras 17 y 18. La formación de estas dos bandas se inicia desde las primeras horas del proceso de envejecimiento, mientras que la intensidad de la banda centrada en 417 nm y que es asociada a la fase dipolar decae, lo cual nos indica una disminución en el número de dipolos libres. En las figuras 19 y 20, se muestran las gráficas de las intensidades relativas de estas bandas como función del tiempo de envejecimiento, a partir de estas gráficas, se puede apreciar un rápido ascenso en las intensidades de las bandas centradas en 429 y 441 nm, mientras que la intensidad de la banda de 417 nm desciende, a partir de las 1000 hrs estas se estabilizan. Si se sobreponen las gráficas de las figuras 19 y 20, se puede ver, que la cinética de agregación a las temperaturas de 60 y 100°C es prácticamente la misma. En la tabla 3.1 se muestra la posición y el ancho de estas bandas.

tabla 3.1

Temperatura	Posición (nm)	Ancho (e.v.)
60°C	429	0.16
	441	0.32
100°C	429	0.16
	441	0.32

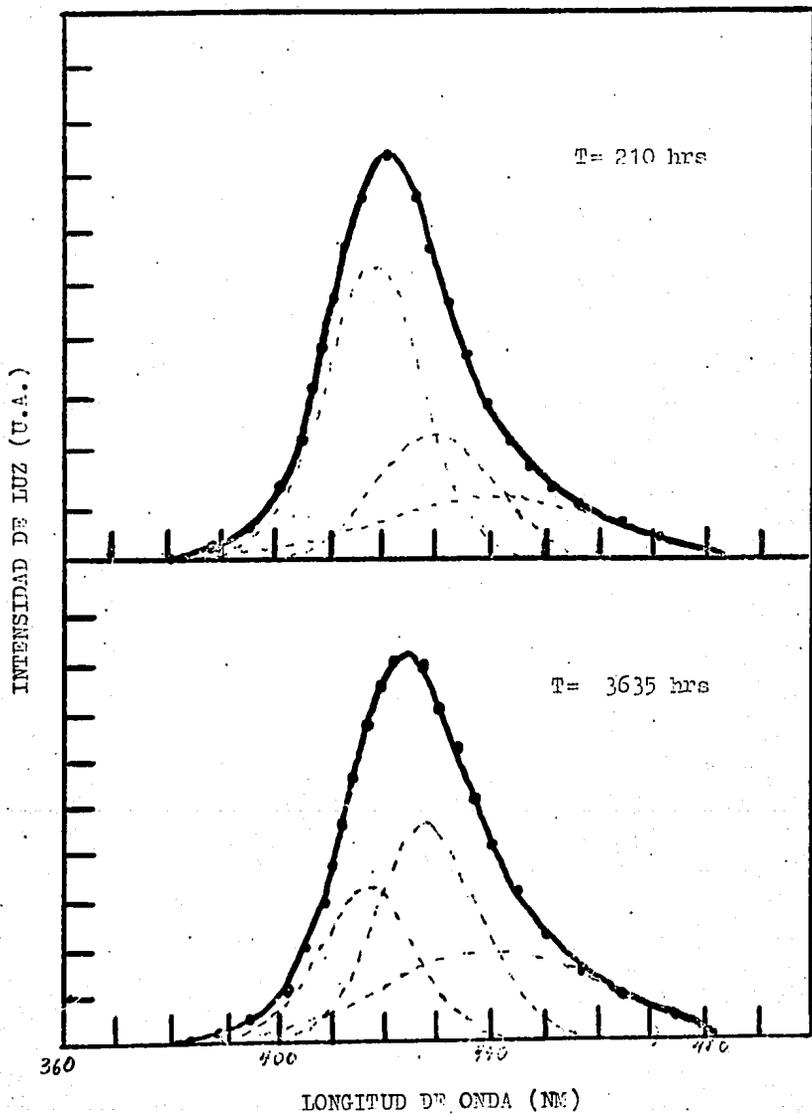


Fig. 17 Ajuste de los espectros de emisión obtenidos en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$  envejecidos a  $60^{\circ}\text{C}$ .

INTENSIDAD DE LUZ (U.A.)

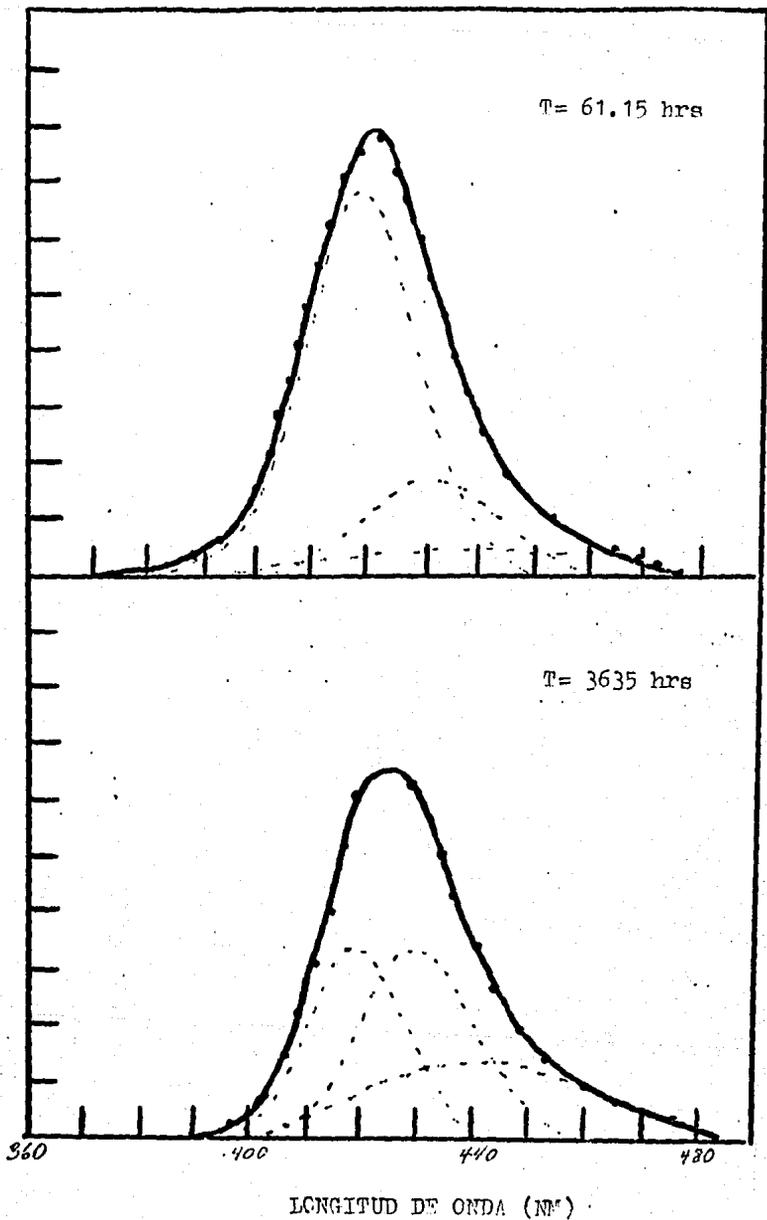
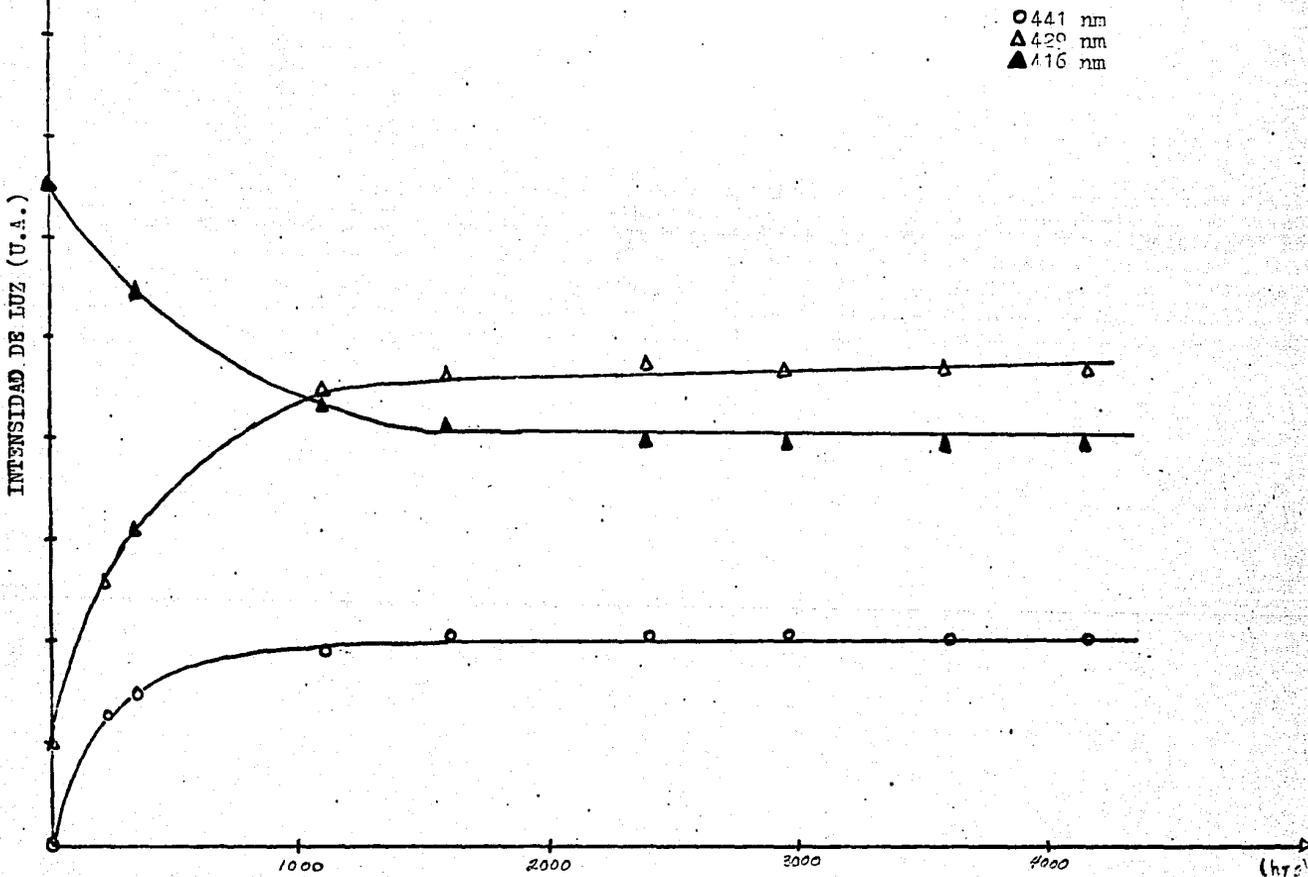
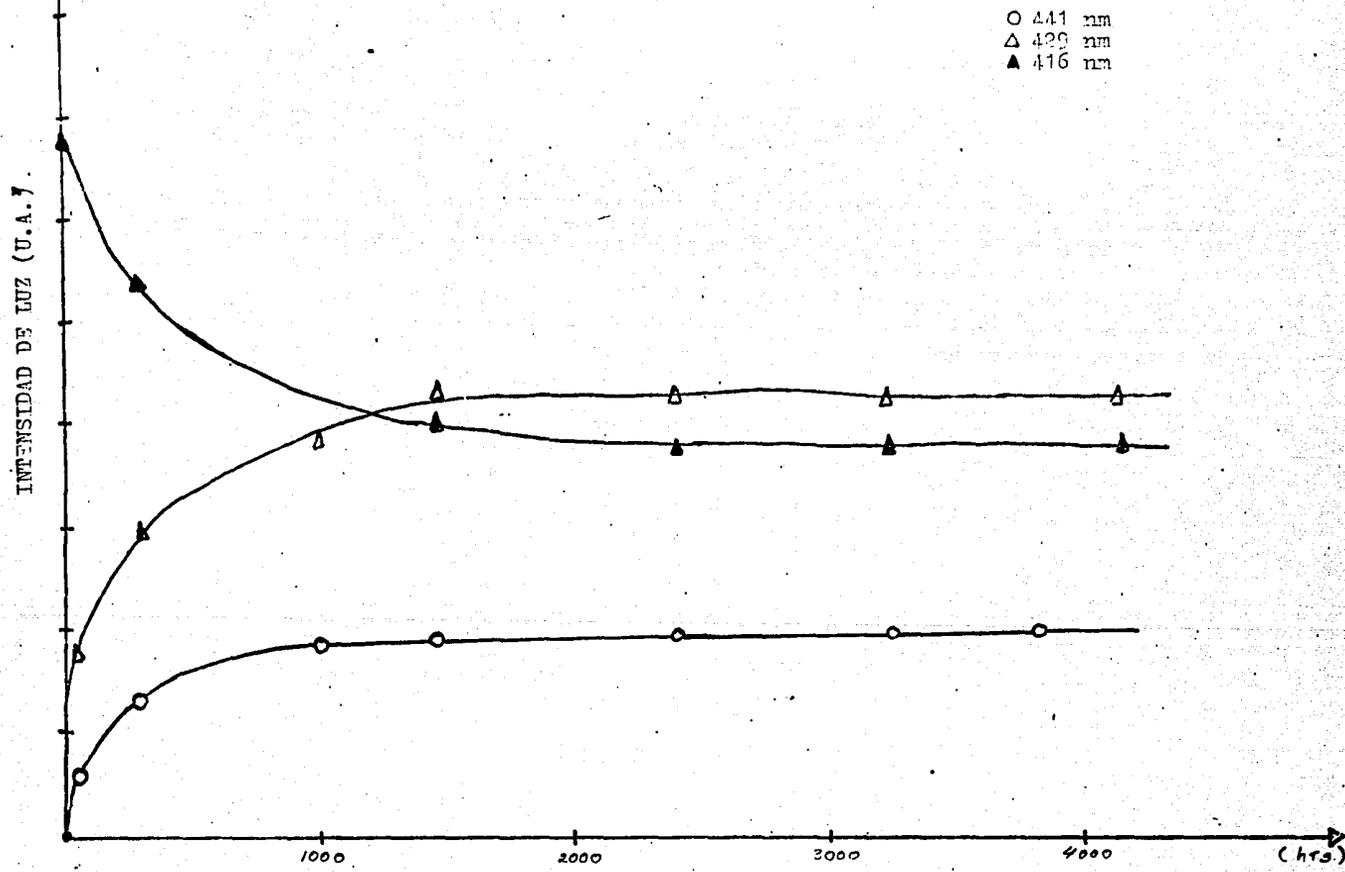


Fig. 18 Ajuste de los espectros de emisión obtenidos en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$  envejecidos a  $100^{\circ}\text{C}$

Precipitación de  $Ba^{2+}$  en KCL 60°CFig. 19 Resultados del envejecimiento de KCL:Ba<sup>2+</sup> a 60°C

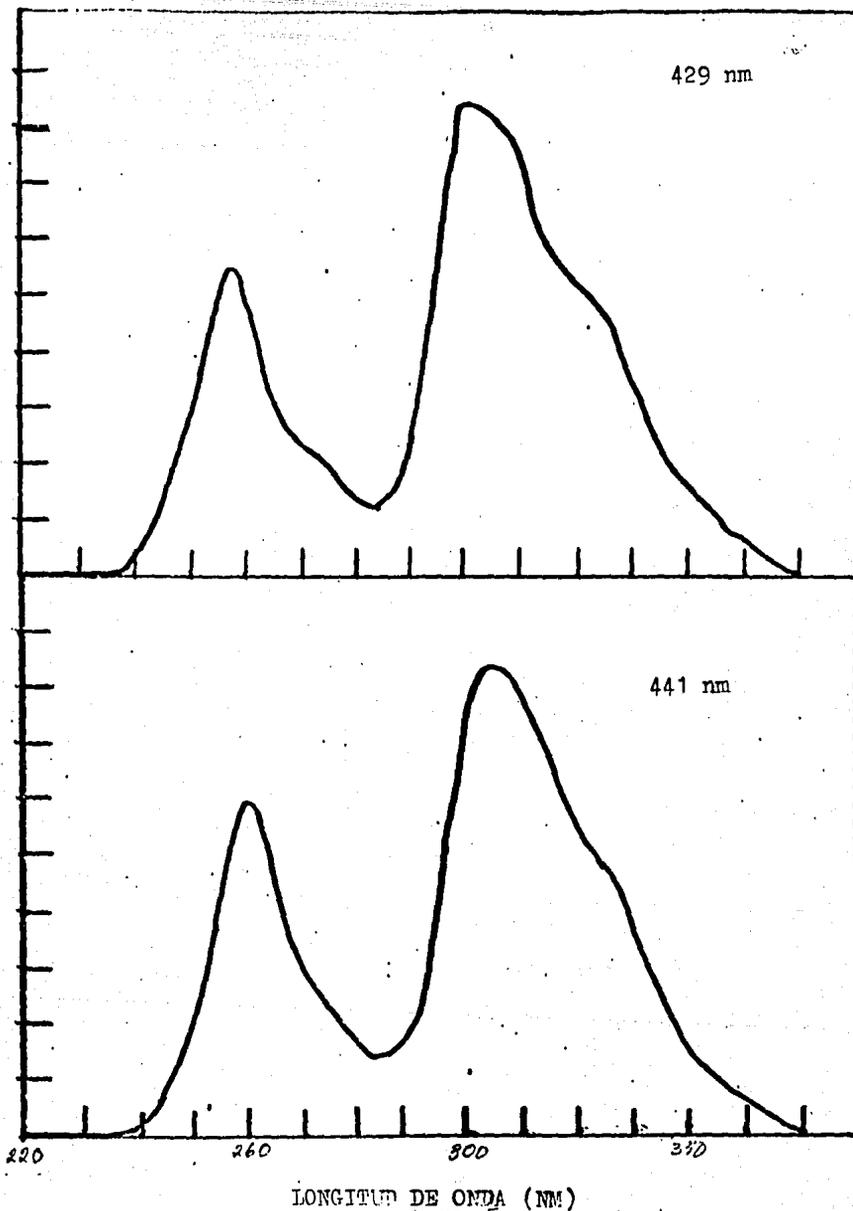
Precipitación de  $Ba^{2+}$  a  $100^{\circ}C$ Fig. 20 Resultados del envejecimiento de  $KCl:Ba^{2+}$  a  $100^{\circ}C$

En las figuras 21 y 22, se muestran los espectros de excitación corregidos de las bandas de 429 y 441 nm. Como se puede observar a partir de estas figuras, los espectros de excitación de estas bandas son muy semejantes entre si, además, el valor de  $10 Dq$  que se determinó a partir de estos espectros, fué de  $11157 \text{ cm}^{-1}$  para la banda de 429 y de  $11225 \text{ cm}^{-1}$  para la banda de 441, estos resultados nos indican que las estructuras de estas dos bandas son semejantes, como ya se mencionó, el  $10 Dq$  es una medida de la intensidad del campo cristalino que actúa en el sitio de la impureza, y se obtiene a partir de la medición de la distancia entre los centros de gravedad de las bandas de baja y alta energía. Los valores mencionados se muestran en la tabla 3.2, se incluye en esta también, el  $10 Dq$  de la fase Suzuki del  $\text{Eu}^{2+}$  en la matriz del KCL, este valor es tomado de la referencia [24].

tabla 3.2

Posición(nm)	$10 Dq(\text{cm}^{-1})$
417	11 133
429	11 157
441	11 225
427	12 331*

\*  $10 Dq$  de la fase Suzuki del  $\text{Eu}^{2+}$  en KCL



Figuras 21 y 22  
 Espectro de excitación corregido de las bandas formadas  
 en 429 y 441 nm en el envejecimiento a 100°C.

### III.3 Envejecimiento a temperaturas de 170 y 200°C

El envejecimiento a 170 y 200°C, ver figuras 23 y 24 , dió como resultado la formación de tres bandas centradas en 393, 429 y 441 nm, las cuales se forman a tiempos muy cortos de envejecimiento a partir de la destrucción de la banda de 417 nm asociada con los dipolos y primeros agregados. De hecho, solo hay una nueva banda centrada en 393 nm, ya que las otras dos coinciden con aquellas obtenidas a 60 y 100°C. Ahora bien, como se puede apreciar a partir de las gráficas de las intensidades relativas contra el tiempo de envejecimiento, en las primeras horas del proceso a 170°C, ver figura 25, las bandas de 429 y 441 nm presentan un crecimiento rápido, mientras que la banda de 393 nm crece lentamente en comparación con las otras dos bandas, a partir de las 1000 hrs la intensidad de estas bandas alcanza un nivel de saturación. A 200°C, ver figura 26, se tiene que la cinética de agregación es distinta a la que presenta el Ba<sup>2+</sup> a 170°C, ya que la banda de 393, 441 y 429 nm, presentan un crecimiento más rápido al observado a 170°C, la estabilización de estas bandas se alcanza antes de las 1000 hrs y la intensidad de la banda de 393 nm supera a partir de las 600 hrs a la de la banda de 441 nm, mientras que a 170°C, la intensidad de esta siempre se mantuvo por debajo de las bandas de 429 y 441 nm. La posición y el ancho de estas bandas se muestra en la tabla 3.3.

tabla 3.3.

Temperatura	Posición (nm)	Ancho (e. v.)
170°C	393	0.17
	417	0.14
	429	0.16
	441	0.31
200°C	393	0.17
	417	0.14
	429	0.16
	441	0.31

INTENSIDAD DE LUZ (U.A.)

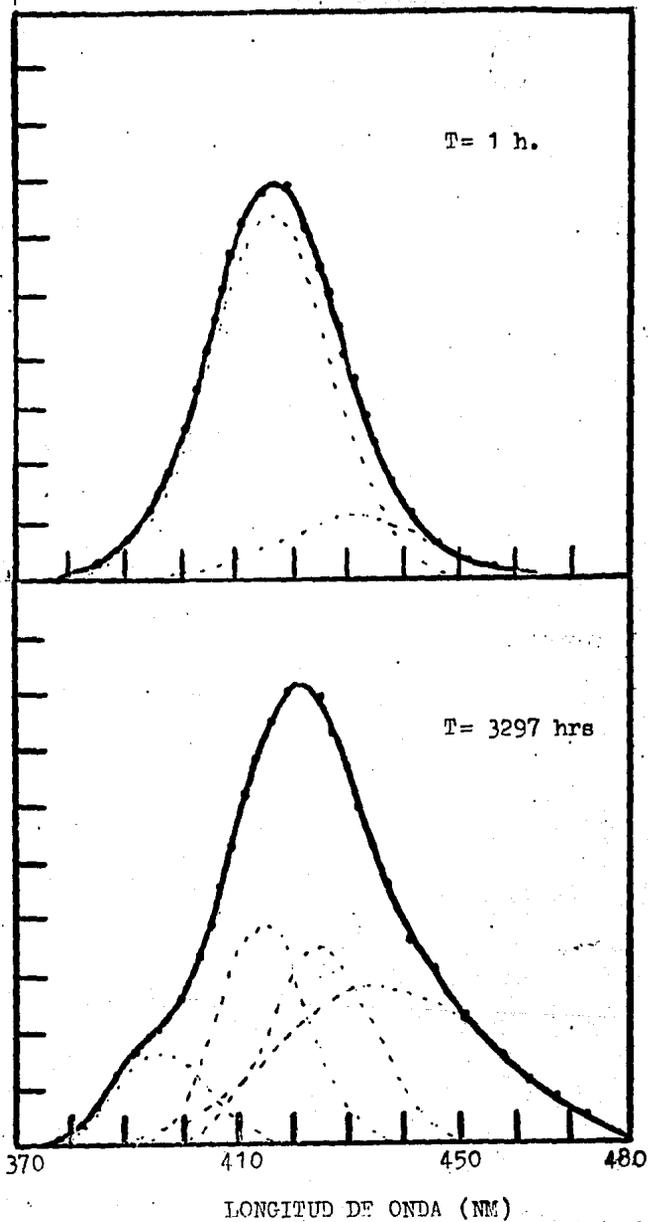


Fig 23 Ajuste de los espectros de emisión obtenidos en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$  envejecido a  $170^{\circ}\text{C}$

INENSIDAD DE LUZ (U.A.)

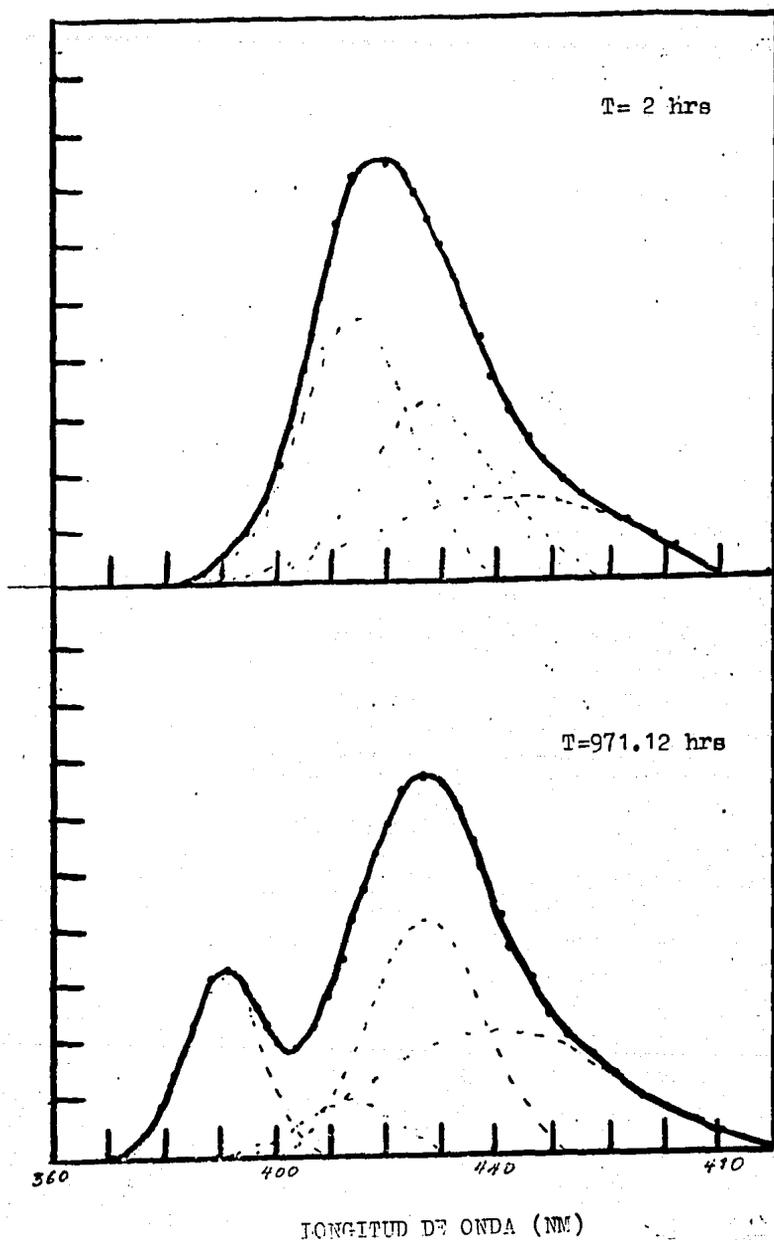
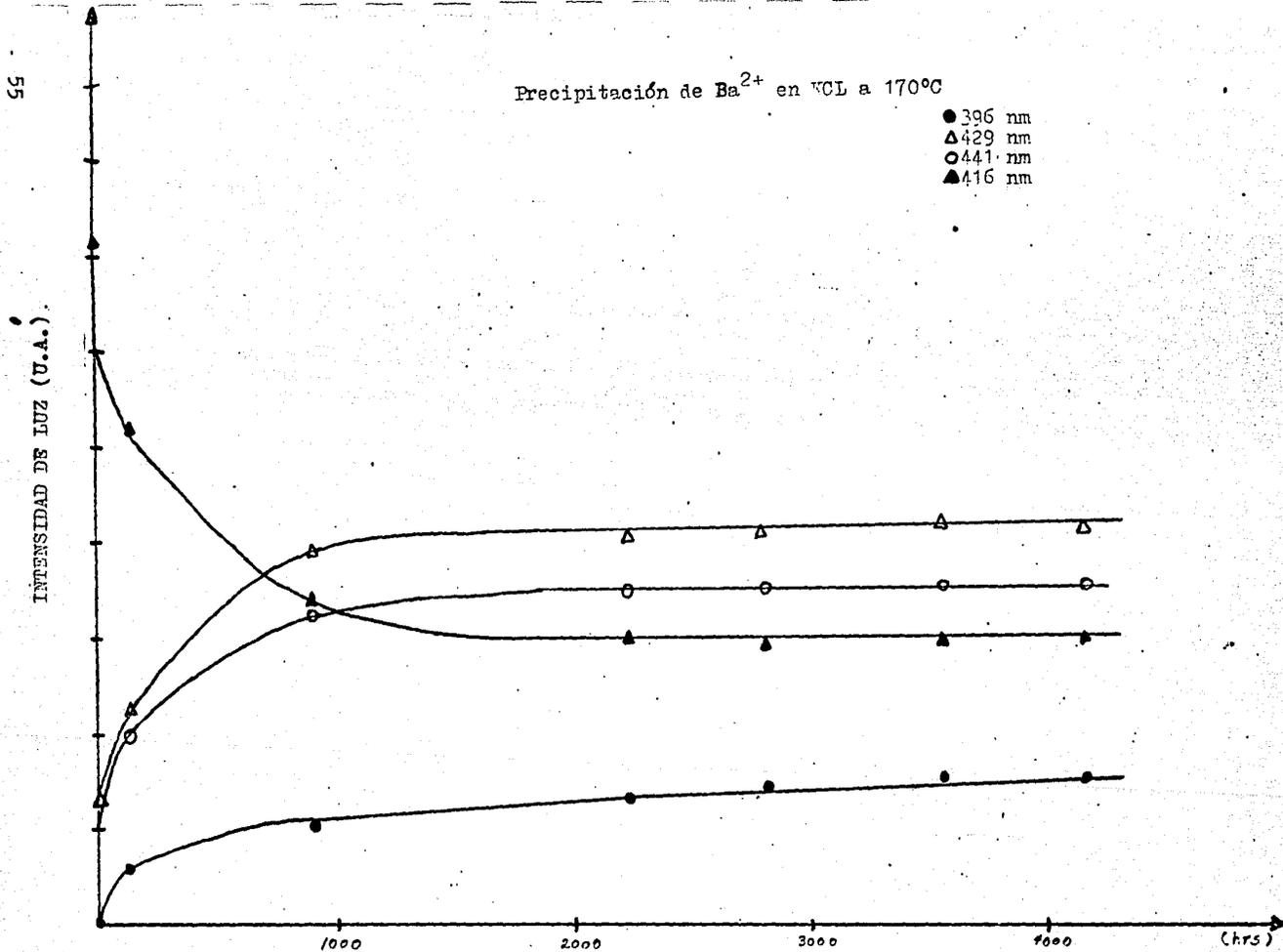
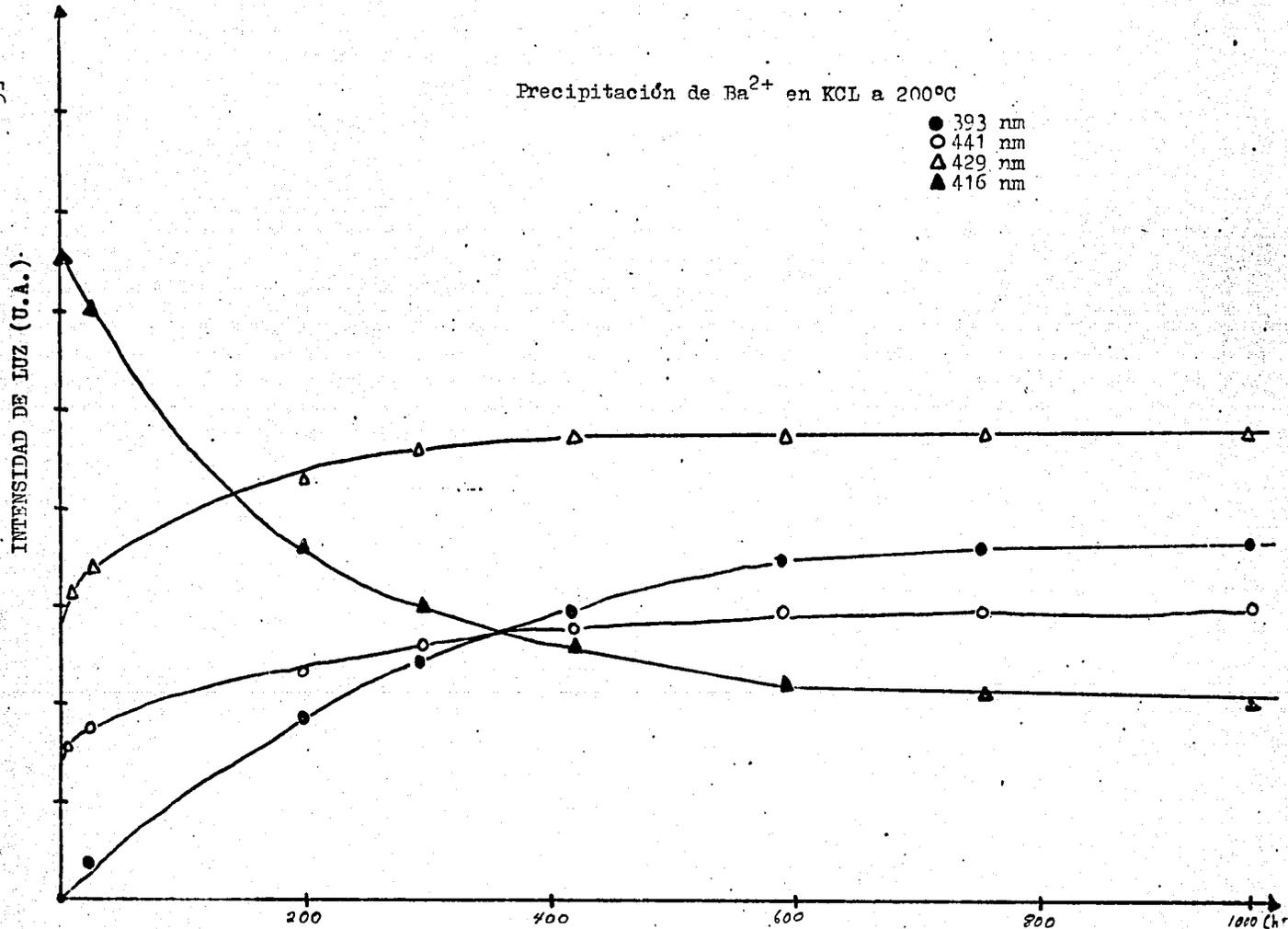


Fig. 24 Ajuste de los espectros de emisión  
obtenidos en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$  envejecidos a  $200^{\circ}\text{C}$

Precipitación de  $Ba^{2+}$  en KCl a  $170^{\circ}C$ 

- 396 nm
- △ 429 nm
- 441 nm
- ▲ 416 nm

Fig. 25 Resultados del envejecimiento de  $KCl:Ba^{2+}$  a  $170^{\circ}C$

Precipitación de  $Ba^{2+}$  en KCl a  $200^{\circ}C$ Fig. 26 Resultados del envejecimiento de  $KCl:Ba^{2+}$  a  $200^{\circ}C$

Los espectros de excitación de las bandas de 429 y 441 nm son los mismos que aquellos mostradas en las figuras 21 y 22, mientras que el espectro de excitación corregido de la nueva banda que esta centrada en 393 y de la banda de 417 nm, se muestran en la figura 27. En la tabla 3.4, además de los valores ya dados anteriormente, se añade el valor de 10 Dq de la nueva banda.

tabla 3.4.

Posición(nm)	10 Dq (cm <sup>-1</sup> )
393	8 867
417	11 133
429	11 157
441	11 225
427	12 331

Por otra parte en la figura 28, se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la disolución térmica de las bandas generadas a 200°C, como se puede observar a partir de esta figura, la intensidad de la banda en 393, tiene un incremento en el intervalo de 50 a 100°C, después del cual, comienza a decrecer rápidamente hasta llegar a los 200°C, de los 300 a los 380°C tiene un rápido ascenso y a partir de

los 400°C, disminuye su intensidad hasta llegar a cero en 470°C. En las bandas centradas en 429 y 441 nm se tiene, que entre 50 y 100°C, la intensidad de la primera decrece, mientras la de la segunda se incrementa, después de este intervalo de temperaturas, ambas disminuyen hasta desaparecer completamente, y por último la intensidad de la banda asociada a la fase dipolar, oscila entre 50 y 300°C, más allá de los 300°C, su intensidad crece rápidamente.

Como se mencionó en el capítulo I, L.H. Brixner y A. Ferreti [14], reportaron que a temperatura de nitrógeno líquido (77°K) es posible el observar las transiciones intraconfiguracionales 4f-4f del  $\text{Eu}^{2+}$  en el sistema  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Cl}_2$ . Por lo que nosotros intentamos resolver este pico, enfriando a 77°K una de las muestras envejecidas a 200°C, que presentara claramente la banda centrada en 393, combinando un mínimo en la anchura de la rendija de emisión, con un máximo en la sensibilidad del espectrofluorímetro; en la figura 29, se muestra el espectro de emisión, obtenido a esta temperatura, como se puede apreciar, solo se observó un corrimiento hacia longitudes de onda más largas en las posiciones de los picos, así como un cambio en el ancho de las bandas.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

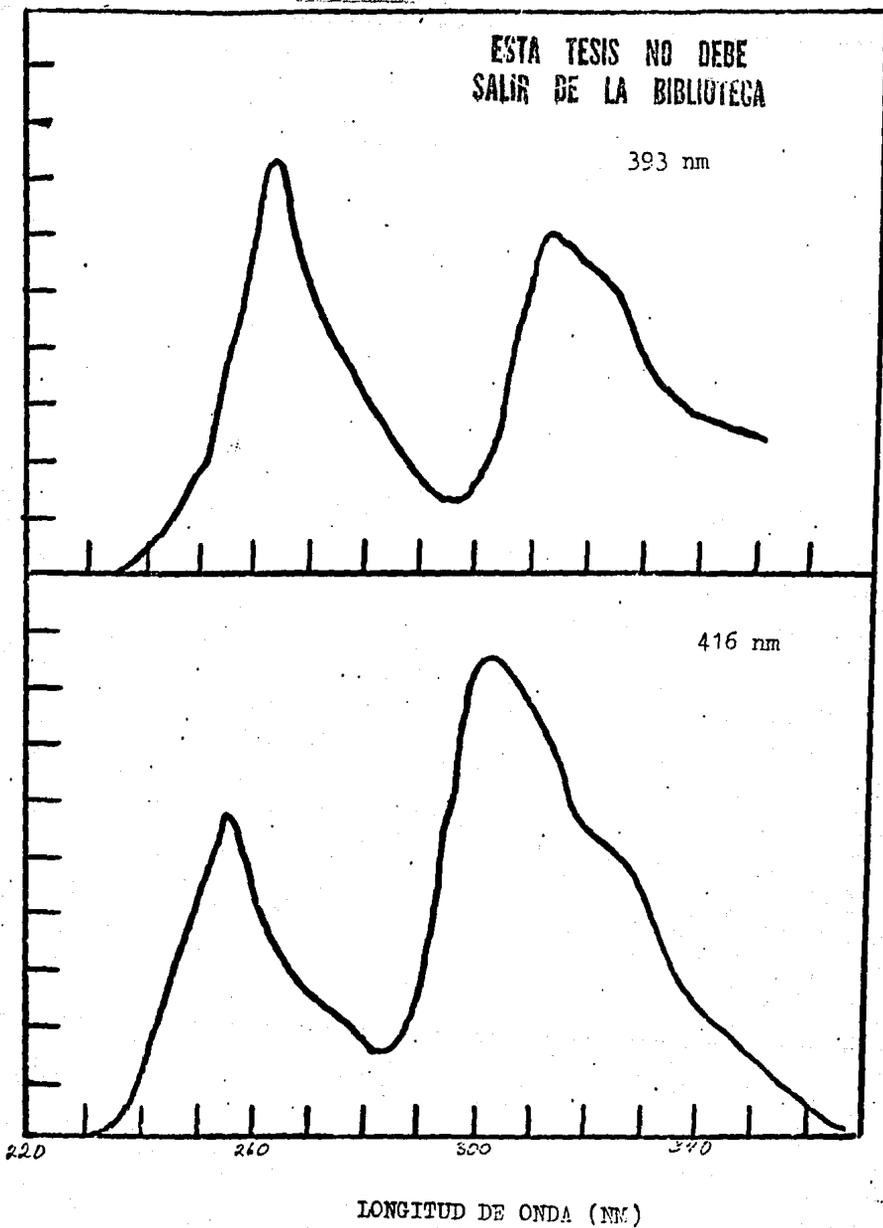
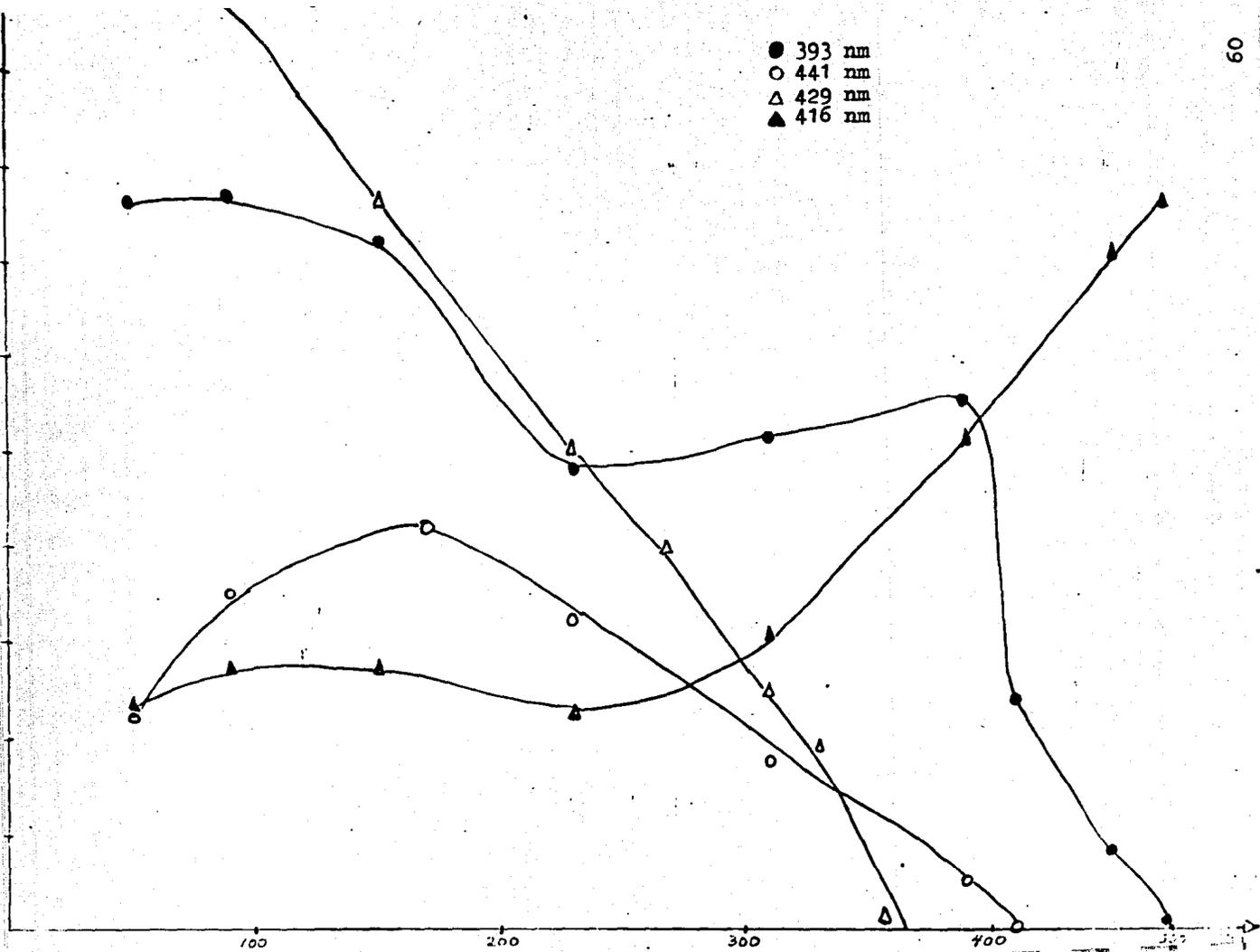


Fig. 27 Espectro de excitación corregido de las bandas de 393 y 416 nm.



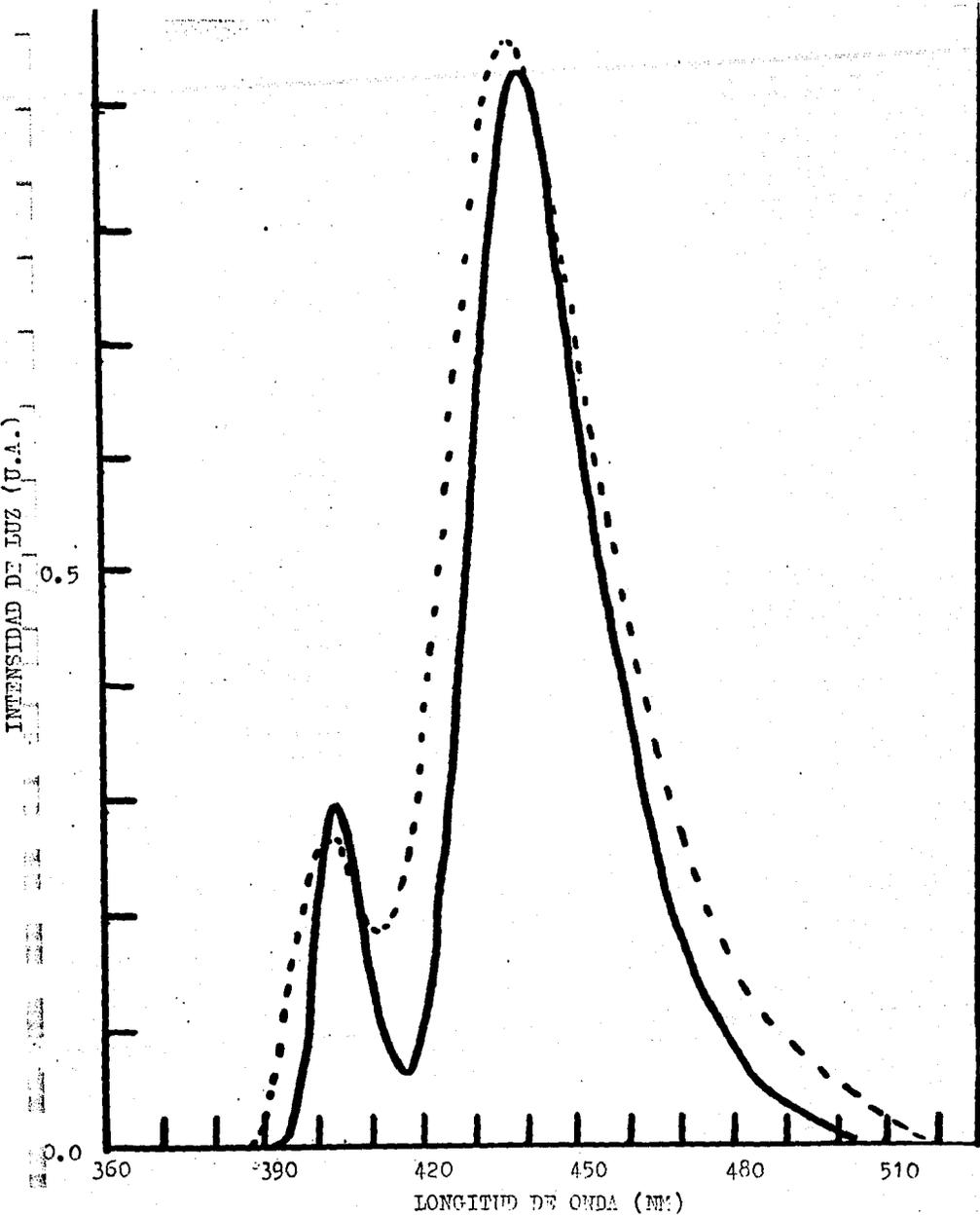


Figura 29

--- Espectro de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$  a temperatura ambiente

--- Espectro de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}$  a 77°K

### III.4

#### Discusión

El ancho de la banda centrada con pico en 417 nm, es el mismo en todos los cristales en los que el templado se realizó de manera eficiente, y por lo tanto no existen fases agregadas que causen estos espectros, además esta banda es muy semejante a aquella reportada en las muestras templadas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ , aunque su posición esta ligeramente corrida hacia el azul, entonces uno puede considerar que los complejos dipolares  $\text{Eu}^{2+}$ , son los responsables de esta banda.

Brixner y Ferreti [24], han llevado a cabo una serie de investigaciones en relación con el espectro fluorescente del  $\text{Eu}^{2+}$ , encontrando que el sistema  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Cl}_2$  con  $x = 0.01$ , presenta a temperatura ambiente una sola banda con pico en 398 nm. Y que en todos los compuestos con  $x \leq 0.03$ , el  $\text{BaCl}_2$  tiene únicamente estructura ortorrómbica, mientras que si  $\text{BaCl}_2 \approx \text{EuCl}_2$ , entonces es posible obtener una fase cúbica metaestable a  $60^\circ\text{C}$  (esto es determinado por rayos x). También se sabe, que Swamy Rao y A.S. Parasnis [30,31] hallaron usando difracción de rayos x evidencia de la formación de plaquetas de estructura ortorrómbica de  $\text{Ba}^{2+}$  en la matriz del  $\text{NaCl}$ , con estos antecedentes en la formación de fases precipitadas de  $\text{Ba}^{2+}$  en  $\text{NaCl}$ , así como el 10 Dq obtenido para la emisión en 393 el cual es muy semejante al 10 Dq del  $\text{Eu}^{2+}$  cuando este se encuentra en la fase  $\text{EuCl}_2$ , y tomando también en cuenta su estabilidad térmica, entonces podemos asegurar que la banda con pico en 393 nm corresponde a un precipitado de cloruro de bario de estructura ortorrómbica. Ahora bien, la emisión centrada en 429 nm, podría deberse a un precipitado cuya estructura correspondiera a la de la fase Suzuki, ya que los cálculos teóricos de Sors y Lilley, indican la posibilidad de nucleación de esta fase si

$r^{++}/r^{+} < 1.2$ , donde, como ya se mencionó  $r^{++}$  es el radio de la impureza divalente y  $r^{+}$  el del catión huésped, y en nuestro caso, se tiene que  $r_{Ba^{++}}/r_{K^{+}} \approx 1.02 < 1.2$ , además, estudios previos realizados en el sistema  $KCl:Eu^{2+}$  [24], indican que la emisión de esta fase se encuentra centrada alrededor de 427 nm, y que su  $10 Dq$  es de  $12\ 331\ cm^{-1}$

Ahora bien, el  $10 Dq$  obtenido para la banda centrada en 429 ( $11\ 157\ cm^{-1}$ ) es del orden del de la fase Suzuki, por lo que esta banda, podría ser asignada a un precipitado cuya estructura correspondiera a dicha fase. Pero, se tiene de los resultados de la estabilidad térmica, que ésta presenta un rango de estabilidad térmica grande, mientras que la disolución de la fase Suzuki ocurre en un rango estrecho de temperaturas ( $\Delta T \approx 50^{\circ}C$ ), por lo que podemos afirmar, que la banda de 429 nm, no corresponde a dicha fase metaestable, en el caso de la banda centrada en 441 nm, se tiene que su  $10 Dq$  ( $11\ 225\ cm^{-1}$ ) es cercano al  $10 Dq$  de la banda de 429 nm ( $11\ 157\ cm^{-1}$ ) y que su rango de estabilidad térmica es grande, por lo que podemos sugerir que la fase responsable de esta banda presenta una estructura semejante al precipitado que es responsable de la banda de 429 nm. Como ya se dijo, Brixner [14] menciona que es posible obtener una fase cúbica de  $BaCl_2$  a  $60^{\circ}C$ , por lo que las bandas de 429 y 441 nm pueden corresponder a precipitados de  $BaCl_2$  con esta estructura, sólo que ahora puede ser que la red de KCl permita su estabilidad a temperaturas más altas, esta suposición, se ve reforzada, de los trabajos de Swamy Rao y A.S. Parashis [30, 31] en los cuales se menciona también la formación de estructuras cúbicas en forma de barras y plaquetas de  $BaCl_2$  en la matriz del NaCl.

## Conclusiones

En este trabajo se han estudiado las fases precipitadas de la impureza  $Ba^{2+}$  en cristales de KCL, usando  $Eu^{2+}$  como sonda óptica.

Los resultados obtenidos en el sistema  $KCL:Ba^{2+}$  pueden resumirse como sigue.

1. Al someter el cristal a un proceso de templado, sólo se observó una sola banda centrada en 417 nm.

2. Se estudiaron las fases precipitadas formadas durante el envejecimiento a 60, 100, 170 y 200°C. Para esto, se siguió a lo largo del proceso de envejecimiento la variación en los espectros de emisión y excitación. Encontrándose que a temperaturas  $\leq 100^\circ C$  se forman dos bandas centradas en 429 y 441 nm, que se asociaron tentativamente a precipitados cúbicos de  $BaCl_2$ . Se piensa que esta asignación es correcta pues se tomó como evidencia el comportamiento observado durante el envejecimiento y su estabilidad térmica.

3. En los precipitados formados a 170 y 200°C se observó la formación de tres bandas, de hecho, solamente una nueva banda centrada en 393 nm aparece, ya que las otras dos, coinciden con aquellas a 60 y 100°C, esta nueva banda es asignada al  $BaCl_2$  ortorrómbico.

4. No nos fué posible el observar la línea delgada de las transiciones  $4f-4f$  en el espectro de emisión a 77°K, debido posiblemente a que éstas quedan cubiertas por las transiciones  $4f^65d$  aún a esta temperatura, o bien, que la sensibilidad del espectrofluorímetro empleado, no haya sido lo suficiente, como para resolver este pico.

El 10 Dq, la posición, y la asignación de cada una de estas bandas se muestra en la tabla 3.5, se incluye en esta también las fases precipitadas del  $Eu^{2+}$  en KCL.

tabla 3.5

	Posición (nm)	10 Dq (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
KCl:Ba <sup>2+</sup>	393	8 867	Fase ortorrómbica de BaCl <sub>2</sub>
	429	11 157	Fase cúbica de BaCl <sub>2</sub>
	441	11 225	Fase cúbica de BaCl <sub>2</sub>
KCl:Eu <sup>2+</sup>	419		Dipolos y primeros productos de agregación
	427		Fase Suzuki
	410		Fase estable del dihaluro EuCl <sub>2</sub>
	439		Precipitado metaestable del tipo EuCl <sub>2</sub>
	478		Precipitado metaestable del tipo EuCl <sub>2</sub>

Para finalizar, mencionaremos que el europio divalente confirmó ser un elemento apropiado, para la caracterización de las fases precipitadas de iones Ba<sup>2+</sup>.

## BIBLIOGRAFIA

1. Solid State Physics, A.J. Dekker, Macmillan Student Editions (1972).
2. Defects in Crystalline Solids, B. Henderson, Edward Arnold (1972).
3. R. Reisfeld and A. Glasner, J. Opt. Soc. Am 54 331(1964).
4. J. Kirs and A. Nilish, Tr Inst Fiz i Astron Akad Nauk Est SSR 18, 36(1962).
5. N.P. Kalabukhov and V.K. Kovalev, Opt Spect 30, 53(1971).
6. N.P. Kalabukhov and V.K. Kovalev, Sov Phys Solid State 15, 385(1973).
7. B.S. Gorobets, A.I. Novozhilov, M.I. Samoilovich and L.M. Shamovskii, Sov Phys Solid State 13, 519(1968).
8. B.S. Gorobets and L.M. Shamovskii, Bull Acad Sci USSR Phys Ser (USA) 33, 925(1969).
9. O.Y.U. Begak, V.P. Avdonin, B.T. Plachenov, Opt Spect 28, 442(1970).
10. G.D. Varenko, V.P. Avdonin, B.T. Plachenov and V.A. Shibaev, Opt Spect 28, 36(1970).
11. G.D. Varenko, V.P. Avdonin, S.G. Zazuborich and B.T. Plachenov, Opt Spect 28, 153(1970).
12. B.S. Gorobets, V.T. Dubinchuck and L.M. Shamovskii, JETP Lett 10, 41(1969).
13. G.D. Potapenko and V.F. Pisarenko, Opt Spect 32, 105(1972).
14. L.H. Brikner and A. Ferreti, J. of Solid State Chemistry 18, 111(1976).
15. C. Ruiz-Mejia, U.V. Oseguera and H.S. Murrieta, J. Chem. Phys 73, 53(1980).
16. Strut J. Lilley E.; International Symposium on the reactivity of Solids. Bristol(1972).
17. Kirk D.L. Khan A.R. Pratt P.L.; J. Phys. D8, 2013(1975).
18. H.F. Symmons; J. Phys. C. Solid State Physics, 3, 1846(1970).
19. Wintle H.J.; Phys. Rev. 179, 769(1969).

20. Antonio Muñoz F., Tesis de Maestria, Fac. de Ciencias. U.N.A.M. (1986).
21. J.S. Cook, J.S. Dryden; Proc. Phys. Soc. 80, 479 (1962).
22. F.J. López, H.S. Murrieta, J.A. Hernandez and J.O. Rubio, Phys. Rev. B22 (1980) 6428
23. J.O. Rubio, H.S. Murrieta, J.A. Hernandez and F.J. López, Phys. Rev. B24 (1981) 4847
24. F.J. López, H.S. Murrieta, J.A. Hernandez and J.O. Rubio, J. Lumin. 26 (1981) 129.
25. M.G. Aguilar, J.O. Rubio, F.J. López, J. Garcia-Solé and H.S. Murrieta. Sol. St. Comm. 44
26. F. Cusssó, J. Garcia-Solé, H.S. Murrieta and J.O. Rubio, and F. Agulló-López, Cryst. Latt. Def. and Amorph (In Press)
27. C.P. Medrano, H.S. Murrieta and J.O. Rubio, J. Lumin. 29 (1984) 223
28. A.I. Sors and E. Lilley, Phys. Stat. Solidi 27 (1975) 469
29. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan 16, 67 (1961).
30. Swamy Rao, K.N., and Parasnis, A.S., 1969, Electrochem. Soc., 503.
31. Swamy Rao, K.N., and Parasnis, A.S., 1977, Philosophical Magazine, Vol. 36, No. 2, 265-278.