



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**FORMACION DE NANOESTRUCTURAS  
DE EUROPIO EN MATRIZ DE KBr POR  
EFECTO DE LA TEMPERATURA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FISICO**

**P R E S E N T A :**

**José Nicolás Delgado Medina**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte**



**MÉXICO D.F 2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## *Agradecimientos*

Agradezco al **CONACYT**:

Por otorgarme dos meses de beca de Licenciatura para realizar mi Tesis, dentro del proyecto: **“Estudio óptico y fotoacústico de nanoestructuras de iones de transición en halogenuros alcalinos” N° J51441** y por tres meses de beca de la Red de Nanociencias y Nanotecnología dentro de proyecto **“Luminiscencia de nanoestructuras de iones ópticamente activos en función de su forma y tamaño”**, además por el apoyo recibido de la convocatoria SNI-Licenciatura, para la asistencia de congresos en el proyecto **“Formación de nanoestructuras de europio en matriz de KBr por efecto de la temperatura” N° 104278.**

Quiero extender mis agradecimientos para el **PAPIIT-DGAPA** por la beca recibida del proyecto **“Microluminiscencia de Nanoestructuras de  $\text{Eu}^{2+}$  en Halogenuros Alcalinos” IN 107408.**

# ÍNDICE

Agradecimientos.....	i
Índice.....	ii
Resumen.....	v
Introducción.....	vi
Objetivos.....	vii

## CAPÍTULO I

<b>TEORÍA DE CRISTALES</b>	<b>Páginas</b>
1.1 Generalidades.....	1
1.1.1 ¿Qué es un cristal?.....	1
1.1.2 Empaquetamiento de esferas.....	2
1.1.3 Direcciones y planos cristalográficos.....	3
1.1.4 Índices de Miller para los planos cristalográficos en celdas unitarias cúbicas.....	4
1.1.5 Defectos cristalinos.....	6
1.1.5.1 Defectos puntuales.....	6
1.1.6 Difusión.....	8
1.2 Cristales iónicos.....	9
1.2.1 Cristales iónicos dopados con iones divalentes.....	9
1.3 Campo cristalino.....	10
1.3.1 Interacción estática.....	10
1.3.2 Teoría del campo cristalino.....	10
1.4 Características cristalográficas de KBr : Eu <sup>2+</sup> .....	11
1.4.1 Estado fundamental de ión Eu <sup>2+</sup> .....	12
1.4.2 Estado electrónico excitado del Eu <sup>2+</sup> .....	12
Bibliografía.....	15

## CAPITULO II

<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	
2.1 Teoría fotoacústica.....	16
2.1.1 Efecto fotoacústico.....	16
2.1.2 Generación fotoacústica.....	18
2.2 Espectroscopia óptica.....	19
2.2.1 Materiales luminiscentes.....	19
2.2.2 Espectro de absorción.....	19
2.2.3 Absorción del Eu <sup>2+</sup> .....	20
2.2.4 Emisión y Excitación.....	21

2.2.5	Emisión y Excitación del KBr:Eu <sup>2+</sup> .....	22
2.3	Fases Precipitadas .....	22
2.3.1	Fase precipitada Tipo Suzuki.....	23
2.3.2	Fase Precipitada Tipo Dihaluro.....	24
2.4	Microscópia de fuerza atómica.....	24
2.4.1	Modo de contacto AFM.....	25
2.4.2	Características del cantiléver.....	27
	Bibliografía.....	28

## CAPÍTULO III

### METODOS EXPERIMENTALES

3.1	Crecimiento de cristales.....	29
3.1.1	Método Czochralski.....	29
3.2	Crecimiento de los cristales.....	30
3.2.1	Selección de las muestras.....	31
3.2.2	Tratamientos térmicos.....	31
3.3	Espectroscopia óptica.....	31
3.3.1	Absorción.....	32
3.3.2	Emisión y Excitación.....	33
3.4	Fotoacústica: equipos, diseño .....	34
3.5	Microscopía de Fuerza Atómica.....	35
	Bibliografía.....	38

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1	Selección de muestras.....	39
4.2	Espectroscopia Óptica.....	42
4.2.1	Espectros de Absorción.....	42
4.2.1.1	Fase tipo Suzuki: Resultados de las muestras almacenadas a 100 °C.....	42
4.2.1.2	Fase Dihaluro: Resultados de las muestras almacenadas a 200 °C.....	49
4.3	Análisis de Resultados de Absorción.....	56
4.3.1	Fase tipo Suzuki.....	56
4.3.2	Fase tipo Dihaluro.....	57
4.4	Espectros de emisión.....	58
4.4.1	Fase tipo Suzuki: Resultados de las muestras almacenadas a 100 °C.....	58
4.4.2	Dase Dihaluro: Resultados de las muestras almacenadas a 200 °C.....	63

4.5	Análisis de emisión del KBr:Eu <sup>2+</sup> .....	68
4.5.1	Fase de Suzuki .....	68
4.5.3	Fase tipo Dihaluro.....	70
4.6	Técnica Fotoacústica.....	71
4.6.1	Fase tipo Suzuki: Resultados de las muestras almacenadas a 100 °C.....	71
4.6.2	Fase tipo Dihaluro: Resultados de las muestras almacenadas a 200 °C.....	75
4.7	Análisis de la técnica fotoacústica para el cristal KBr:Eu <sup>2+</sup> .....	79
4.7.1	Fase tipo Suzuki.....	79
4.7.2	Fase tipo Dihaluro.....	79
4.8	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	80
4.8.1	Fase tipo Suzuki: Resultados de las muestras almacenadas a 100 °C.....	80
4.8.2	Fase tipo Dihaluro: Resultados de las muestras almacenadas a 200 °C.....	84
4.9	Análisis de las imágenes de AFM.....	87
4.9.1	Fase tipo Suzuki.....	87
4.9.2	Fase tipo Dihaluro.....	87
	Bibliografía.....	89

## CAPITULO V

Conclusiones.....	90
-------------------	----

## Resumen

La presente Tesis tiene como objetivo principal estudiar la formación de nanoestructuras en monocristales de bromuro de potasio dopado con europio divalente por efecto de la temperatura. Se conoce que los cristales de halogenuros alcalinos dopados con iones de elementos de transición tienden a formar segundas fases dentro del cristal por efecto de la precipitación. Estos agregados poseen tamaños nanométricos y que forman diversas geometrías dependiendo del tipo de ión introducido, la cantidad de impurezas y de la historia térmica al que han sido sometidas. Las muestras bajo estudio son monocristales de bromuro de potasio dopado con europio divalente,  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ , crecidos por el método de Czochralski. Para encontrar la relación entre el tamaño, forma y la energía con el campo cristalino, se aplican técnicas experimentales como: espectroscopia óptica, fotoacústica pulsada y microscopía de fuerza atómica. Las nanoestructuras corresponden a dos fases formadas a diferentes temperaturas; tipo Suzuki y dihaluro a  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  respectivamente. Mediante espectroscopia óptica calculamos los parámetros del europio divalente, el valor de  $10Dq$  en dipolos libres es de  $10293\text{cm}^{-1}$ , al ser almacenadas las muestras a  $100^\circ\text{C}$  el valor de  $10Dq$  es de  $11018\text{cm}^{-1}$  en la fase tipo Suzuki; y en fase tipo dihaluro,  $10Dq$  tiene el valor de  $5647\text{cm}^{-1}$ . La longitud de onda de emisión para cristales con impurezas de europio disueltas está en  $420\text{ nm}$ , en fase tipo Suzuki está entre  $430 - 433\text{ nm}$  y en la fase dihaluro en  $454\text{ nm}$ . Con la técnica fotoacústica, se observó un desplazamiento de la respuesta fotoacústica hacia frecuencias mayores, este comportamiento se asocia a la presencia de nuevas fases en el cristal así como también a las nanoestructuras que se han formado.

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM), muestran que la forma y el tamaño de las nanoestructuras para la fase Suzuki son más definidas, de aproximadamente  $30\text{ nm}$  de altura y entre  $50$  a  $400\text{ nm}$  de diámetro. En la fase dihaluro se presentan nanoestructuras de formas de disco tipo laminar entre  $1$  y  $5\text{ nm}$  de altura y de  $10$  a  $600\text{ nm}$  en diámetro. Las micrografías muestran formas anilladas con algún tipo de estructura central y formas irregulares con concentraciones altas de europio.

Este tipo de estudios en materiales luminiscentes que presentan auto organización son importantes por su potencial uso en dispositivos optoelectrónicos y fotónicos.

## Introducción

Los halogenuros alcalinos han sido objeto de estudio por mucho tiempo debido a que tienen una estructura cristalina sencilla. Son cristales ópticamente transparentes en la región UV-VIS-NIR del espectro electromagnético. Cuando se les dopa o impurifica con iones ópticamente activos, estos tienden a formar segundas, las cuales cambian las propiedades ópticas, mecánicas, magnéticas y eléctricas de las muestras.

En el transcurso de varias décadas, estos materiales han sido estudiados y en particular los de tipo  $d^1$  y  $f^1$ , debido al gran interés en sus múltiples aplicaciones en optoelectrónica, fotónica, espectroscopia, etc.

Cuando a la matriz de KBr se le agregan impurezas divalentes, como el  $\text{Eu}^{2+}$ , éstas se ubican sustitucionalmente en los sitios del potasio, pero para conservar la neutralidad de la carga, se genera una vacancia catiónica cerca del ión de europio. La formación del dipolo se produce por acercamiento de la vacancia a la impureza por un mecanismo de difusión, mediante un intercambio de ésta con el catión de la matriz.

En este trabajo, se propone estudiar por espectroscopia óptica, los espectros de absorción, emisión y excitación, para analizar la respuesta radiativa de la muestra. La técnica fotoacústica nos da la respuesta no radiativa durante su proceso de desexcitación. Con las imágenes de microscopía de fuerza atómica se identifica las diferentes nanoestructuras formadas dentro de los monocristales.

Las muestras se clasificaron en función de la concentración de impurezas de  $\text{Eu}^{2+}$  de aproximadamente 100 a 600 partes por millón (ppm) y fueron almacenadas a 100 y 200 °C, con estos tratamientos térmicos se formaron las fases tipo Suzuki y dihaluro, respectivamente.

En el primer capítulo se presentan los fundamentos teóricos, en términos generales, sobre los monocristales en particular del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  el cual es nuestro objeto de estudio.

En capítulo segundo se describen las técnicas utilizadas en el desarrollo de este trabajo, así como las bases teóricas ya desarrolladas en trabajos anteriores de investigación. Las técnicas que utilizamos son la espectroscopia de absorción óptica, luminiscencia, método fotoacústico y microscopía de fuerza atómica (AFM).

El capítulo tercero se inicia con el proceso de obtención y clasificación de las muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ . Además se presenta el desarrollo experimental de las distintas técnicas experimentales, así como del funcionamiento y características de los equipos utilizados en cada uno de ellos.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados en tablas, gráficas e imágenes obtenidos por las distintas técnicas en cada tratamiento térmico. Para el análisis de estos resultados utilizamos como herramienta de apoyo algunos programas: OriginPro8, Peakfit y WSxM, este último lo utilizamos para ver la topología y morfología de las muestras y nanoestructuras.

Finalmente se presentan las conclusiones de la tesis.



# Objetivos

**Objetivo general:**

Formar y caracterizar nanoestructuras en el cristal  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  por efecto de la temperatura.

**Objetivos particulares:**

1. Formar nanoestructuras de diferentes formas y dimensiones con temperaturas de almacenamiento a  $100^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ .
2. Seguir la formación de las nanoestructuras de las muestras por luminiscencia, técnica fotoacústica y microscopía de fuerza atómica.
3. Determinar las propiedades ópticas y morfología de las nanoestructuras.

# CAPÍTULO I

En este capítulo se presentan algunas de las características generales de los cristales como son las celdas unitarias, los planos y sus direcciones cristalográficas, para identificar a los planos cristalinos en una estructura cristalina cúbica se utiliza el sistema de notación de Miller. En la realidad, no existen cristales perfectos pues contienen varios tipos de defectos que afectan a muchas de las propiedades físicas y mecánicas, el defecto puntual más sencillo es la vacancia. El proceso de la difusión por movimiento de vacancias requiere de ellas y las posibilidades de la difusión de las vacancias están en función del número de defectos. Cuando a la matriz de KBr se le agregan impurezas catiónicas divalentes, como el europio divalente, éstas se ubican sustitucionalmente en los sitios del potasio. La movilidad del ión europio dentro de la matriz, depende de la temperatura, este movimiento se produce por difusión a través de la vacancia catiónica.

## TEORÍA DE CRISTALES

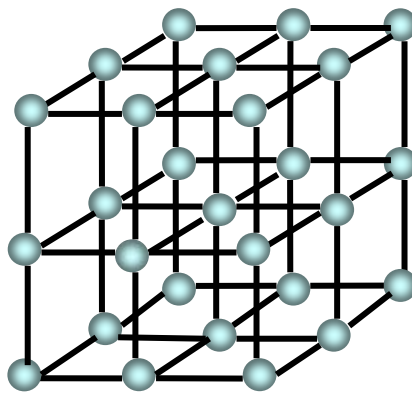
### 1.1.- GENERALIDADES.

#### 1.1.1.- ¿Qué es un cristal?

Los cristales son una disposición periódica de átomos o moléculas en el espacio, es decir, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas.

La definición es más completa si se añade que los cristales están constituidos por dos diferentes elementos:

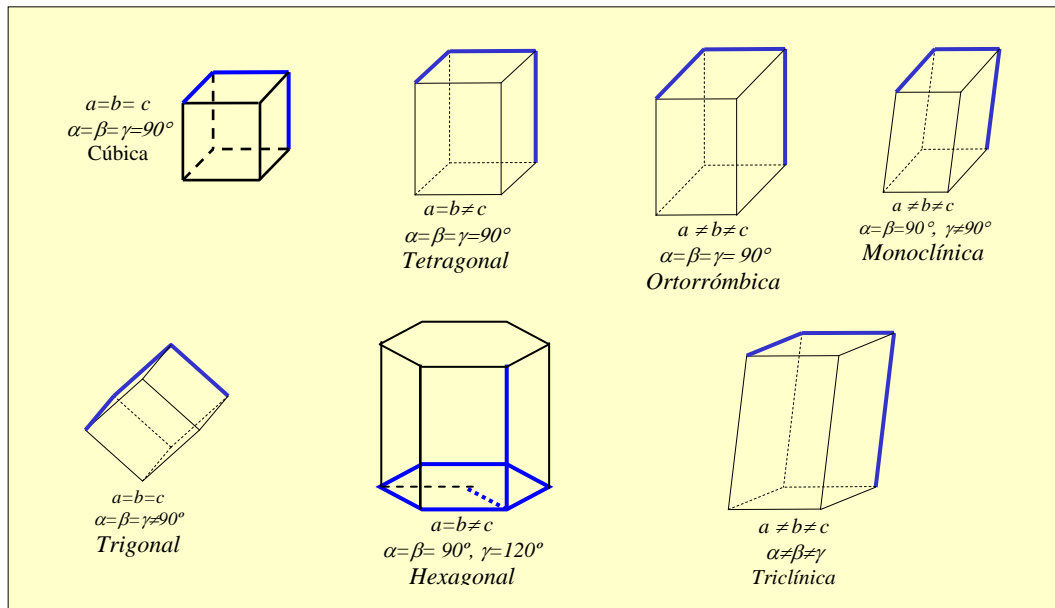
- 1) Una estructura regular, o red regular, de puntos en el espacio que se repiten, como se muestra en la Figura 1.1.
- 2) El motivo, es el conjunto de átomos o moléculas que se repiten en cada uno de estos puntos reticulares.



**Figura 1.1.-** Cada esfera representa un átomo, ión o molécula.

Cada sólido cristalino se describe en términos de siete tipos de celdas unitarias como se muestra en la Figura 2. La geometría de la celda unitaria cúbica es particularmente simple, porque sus lados y ángulos son iguales [1].

Existen diferentes estructuras cristalinas y es conveniente clasificarlas en grupos de acuerdo con las configuraciones de la celda unidad y/o la disposición atómica. Uno de estos esquemas se basa en la geometría de la celda unidad, en la forma del paralelepípedo sin tener en cuenta la posición de los átomos en la celda. Se establece un sistema  $x,y,z$  de coordenadas cuyo origen coincide con un vértice de la celda, los ejes  $x,y,z$  coinciden con las aristas del paralelepípedo que salen de este vértice, como ilustra la Figura 1.2. La geometría de la celda unidad se define en función de seis parámetros; la longitud de tres aristas  $a, b$  y  $c$  y los tres ángulos interaxiales  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$ . Los valores se denominan parámetros de red de una estructura cristalina, también representados en la Figura 1.2 [2].



**Figura 1.2.-** Los siete tipos de celdas unitarias. El ángulo  $\alpha$  está definido por las aristas  $b$  y  $c$ ; el ángulo  $\beta$ , por las aristas  $a$  y  $c$ , y el ángulo  $\gamma$ , por las aristas  $a$  y  $b$ .

### 1.1.2.- Empaquetamiento de esferas.

Una forma de imaginar como es la estructura cristalina de un sólido, es el que se relaciona con el empaquetamiento de esferas rígidas que se tocan unas con otras en forma tangencial en las tres direcciones del espacio.

Entonces podemos decir que los requerimientos geométricos generales para que se forme un cristal se entiende si se analizan las distintas formas en que se puedan empacar varias esferas idénticas para formar una estructura tridimensional ordenada, la manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria final.

La estructura tridimensional se genera al colocar una capa encima y otra debajo de esta, de tal manera que las esferas de una capa cubren totalmente las esferas de la capa interior.

El número de coordinación se define como el número de átomos o ión en una red cristalina. Su magnitud es una medida de que tan compactas están empacadas las esferas, cuanto mayor es el número de coordinación, más juntas están las esferas. La unidad básica que se repite en la distribución de las esferas recién descrita se denomina celda cúbica simple (**sc**), ver Figura 1.3.

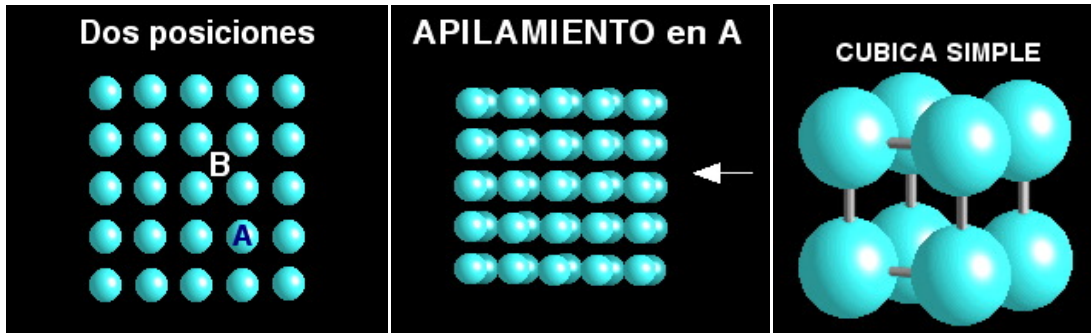


Figura 1.3.- Empaquetamiento Cúbico Simple.

También existen otras celdas cúbicas: la celda cúbica centrada en el cuerpo (**bcc**) y la celda cúbica centrada en las caras (**fcc**) [1].

Para nuestro caso en particular trabajamos con la estructura tipo cloruro sódico, cuya red espacial es **fcc**, y la base tiene un ión  $\text{Na}^+$  en  $000$  y un ión  $\text{Cl}^-$  en  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Las esferas o cationes están en contacto entre sí a lo largo de la diagonal. La longitud de la arista del cubo  $a$  y el radio atómico  $R$  se relacionan mediante la siguiente fórmula:  $a = 2R\sqrt{2}$ . En los cristales de estructura **fcc**, cada átomo del vértice es compartido con ocho celdas unidad, mientras que los átomos centrados en las caras sólo son compartidos con dos celdas [2].

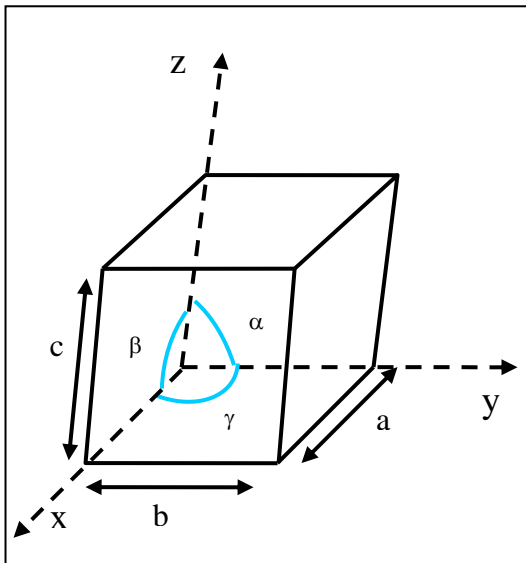
Los cristales poseen simetría translacional, esto significa que desde cualquier punto del cristal podemos llegar a otro punto idéntico. Es decir, el entorno de cada punto de la red es igual para cualquier traslación.

### 1.1.3.- Direcciones y planos cristalográficos

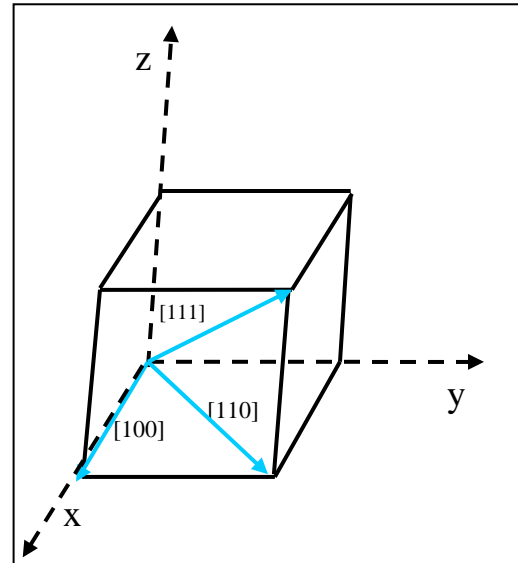
Al hablar de materiales cristalinos, a menudo es conveniente especificar algún plano cristalográfico de átomos en particular o alguna dirección cristalográfica. Convenientemente se ha establecido que para designar las direcciones y planos se utilicen tres enteros o índices. Los valores de los índices se determinan basándose en un sistema de coordenadas cuyo origen está situado en un vértice de la celda unidad (ver Figura 1.4).

Una dirección cristalográfica se define por una línea entre dos puntos o por un vector. Se utilizan las siguientes etapas para determinar los índices de las tres direcciones.

- 1.- En el origen de coordenadas del sistema se traza un vector de longitud conveniente. Todo vector se puede trasladar a través de la red cristalina sin, alterarse si se mantiene el paralelismo.
  - 2.- Se determina la longitud del vector proyección en cada uno de los tres ejes; en función de las dimensiones  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la celda unidad.
  - 3.- Estos tres números se multiplican o se dividen por un factor común para reducirlos al valor entero menor.
  - 4.- Los tres índices, sin separación, se encierran en un corchete, así:  $[uvw]$ . Los números  $u, v$  y  $w$  corresponden a las proyecciones reducidas a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ , respectivamente.
- Para cada uno de los tres ejes existen coordenadas positivas y negativas. Los índices negativos también son posibles y se representan mediante una línea sobre el índice. Por ejemplo, la dirección  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  tiene un componente en la dirección  $-y$  [2].  
Las direcciones  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[111]$  son únicas, ver Figura 1.5.



**Figura 1.4.-**Celda unidad con los ejes de coordenadas  $x, y, z$  mostrando las longitudes de las aristas ( $a, b, c$ ) y los ángulos interaxiales ( $\alpha, \beta, \gamma$ ).



**Figura 1.5.-**Las direcciones  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[111]$  en una celda unidad.

**1.1.4.- Índices de Miller para los planos cristalográficos en celdas unitarias cúbicas.**  
Para identificar a los planos cristalinicos en una estructura cristalina cúbica se utiliza el sistema de notación de Miller. Los índices de Miller de un plano cristalinico se definen como el recíproco de las fracciones de intersección (con fracciones simplificadas) que el plano presenta con los ejes cristalográficos  $x, y, z$  de las tres aristas no paralelas de la celda unitaria cúbica. Las aristas del cubo en la celda unitaria representan longitudes

unidad y las intersecciones de los planos reticulares se miden con base en estas longitudes unidad.

- 1.- Se elige un plano que no pase por el origen de coordenadas  $(0, 0, 0)$ .
- 2.- Se determinan las intersecciones del plano en la función de los ejes cristalográficos  $x, y, z$  para un cubo unidad. Estas intersecciones pueden ser fraccionarias.
- 3.- Se obtiene el recíproco de las intersecciones.
- 4.- Se simplifican las fracciones y se determina el conjunto más pequeño de números enteros que estén en la misma proporción que las intersecciones. Este conjunto de números enteros son los índices de un plano cristalográfico y se encierran en paréntesis sin utilizar comas. La notación  $(hkl)$  se utiliza para indicar los índices de Miller de un plano cristalino cúbico para los ejes  $x, y, z$ , respectivamente.

Mostramos en la Figura 1.6, tres de los planos cristalográficos más importantes de una estructura cristalina cúbica. Considérese en primer lugar el plano de la Figura 1.6a) que tiene las intersecciones  $1, \infty, \infty$  para los ejes  $x, y, z$  respectivamente. Si se toman los recíprocos de estas intersecciones para obtener los índices de Miller, serán, por tanto,  $1, 0, 0$ . Como estos números no son fraccionarios, los índices de Miller para este plano son  $(100)$ , que se lee como un plano uno-cero-cero. Ahora el segundo plano mostrado en la Figura 1.6b). Las intersecciones en este plano son  $1, 1, \infty$ . Dado que los recíprocos de estos números son  $1, 1, 0$ , que no presentan fracciones, los índices de Miller de este plano son  $(110)$ . Finalmente, el tercer plano (Figura 1.6c) tiene las intersecciones  $1, 1, 1$ , que corresponde a unos índices de Miller  $(111)$  [3].

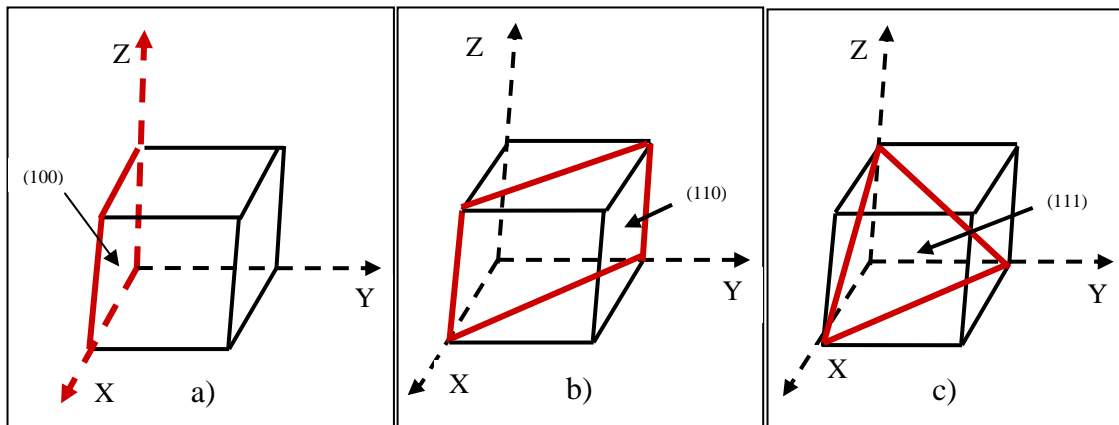


Figura 1.6.- Índices de Miller de algunos planos cristalinos importantes:  
a)  $(100)$ , b)  $(110)$  y c)  $(111)$ .

Si el plano cristalino considerado pasa por el origen de tal forma que una o más de las intersecciones son cero, el plano debe ser movido a una posición equivalente en la misma celda unitaria y el plano debe ser paralelo al plano original. Esto es posible porque todos los planos paralelos equidistantes se encuentran indicados por los mismos índices de Miller.

Si varios grupos de planos reticulares equivalentes están relacionados por la simetría del sistema cristalino, se llaman planos de una familia o forma y los índices de un plano de la familia se encierran entre llaves como  $\{hkl\}$  representando los índices de una familia de planos simétricos.

Por ejemplo, los índices de Miller de los planos de las caras del cubo  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  se designan conjuntamente como una familia o forma mediante la notación  $\{100\}$ , [3].

### 1.1.5.- Defectos cristalinos

En la realidad, no existen cristales perfectos pues contienen varios tipos de defectos que afectan a muchas de las propiedades físicas y mecánicas, que a su vez afectan a muchas de las propiedades importantes de los materiales para ingeniería, como la conformación en frío de aleaciones, la conductividad eléctrica de semiconductores, la velocidad de migración de los átomos en aleaciones y la corrosión de los metales.

Las imperfecciones en la red cristalina se clasifican según su forma y geometría.

Los tres grupos principales son:

- 1) defectos puntuales o de dimensión cero,
- 2) defectos de línea o de una dimensión (dislocaciones) y defectos de dos dimensiones que incluyen superficies externas y superiores de límite de grano.
- 3) Los defectos macroscópicos tridimensionales o de volumen también pueden incluirse [3].

En la presente Tesis, se usará primer caso, defectos puntuales, por lo que se dará una breve explicación de este tipo de defectos.

#### 1.1.5.1.- Defectos puntuales

El defecto puntual más sencillo es la vacante, un sitio atómico en el que ha desaparecido el átomo que lo ocupa (Figura 1.7a). Las vacantes pueden producirse durante la solidificación como resultado de perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales, o por las reordenaciones atómicas en un cristal ya existente debido a la movilidad de los átomos. En los metales, la concentración de vacantes en el equilibrio, raramente excede de aproximadamente 1 átomo en 10,000. Las vacantes en metales son defectos en equilibrio y su energía de formación es aproximadamente de 1 eV.

En los metales pueden introducirse vacantes adicionales durante la deformación plástica, por enfriamiento rápido desde elevadas a bajas temperaturas y por bombardeo con partículas de alta energía, como los neutrones. Las vacantes que no están en equilibrio tienen tendencia a formar “aglomerados” formando divacantes o trivacantes. Las vacantes pueden moverse intercambiando su posición con sus vecinas. Este proceso es importante en la migración o difusión de los átomos en estado sólido, particularmente, a temperaturas elevadas donde la movilidad de los átomos es mayor.

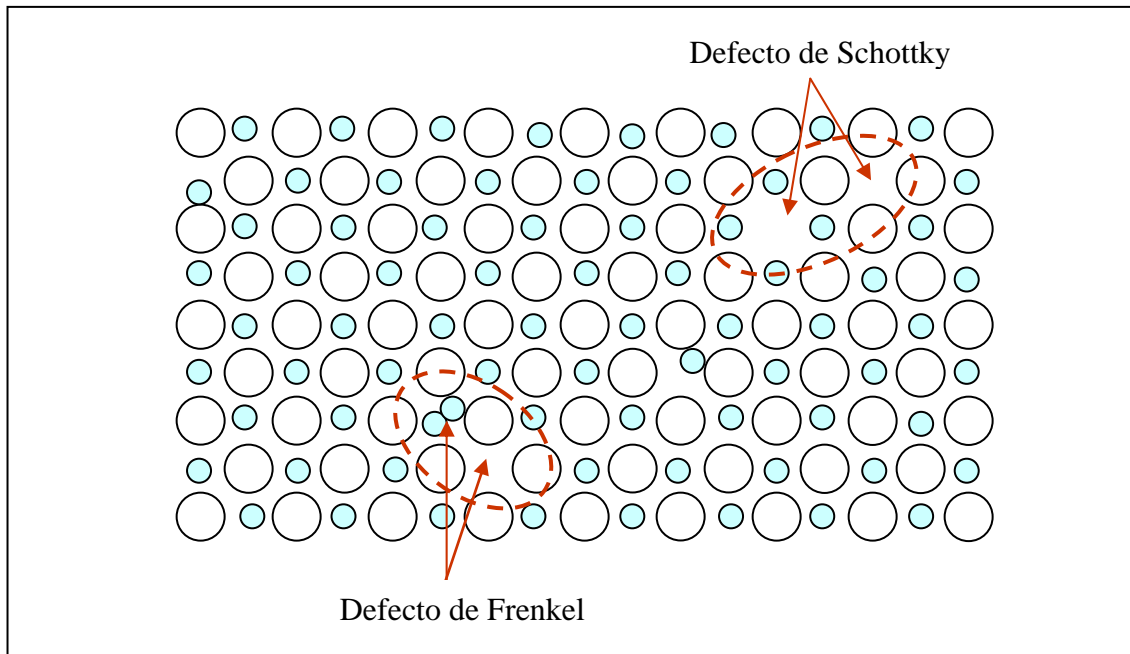
Mencionaremos tres tipos de defectos:

**a) Tipo Schottky.-** En cristales iónicos los defectos puntuales son más complejos debido a la necesidad de mantener la neutralidad eléctrica. Cuando los átomos emigran a la superficie dejando 2 vacancias, vacancia aniónica ( $V_a$ ) y vacancia catiónica ( $V_c$ ). Se define como la ausencia de átomos dentro de una estructura cristalina, generando una “divacante” aniónica-catiónica. No es de forma aleatoria, siempre se toma en cuenta la carga y la estequiometría del cristal que se deben conservar, ver Figura 1.7a.

**b) Tipo Frenkel.-** Se relacionan con la presencia de vacancias, dentro de la estructura, los átomos que se mueven de su posición original, se mantienen dentro del cristal, ocupando posiciones que no son ocupadas por ningún otro átomo, llamadas posiciones “intersticiales”. Si un catión se mueve a un hueco intersticial del cristal iónico, se crea una vacante catiónica en la posición inicial del catión. Este par de defectos vacante-intersticio se llama defecto Frenkel, ver Figura 1.7a.

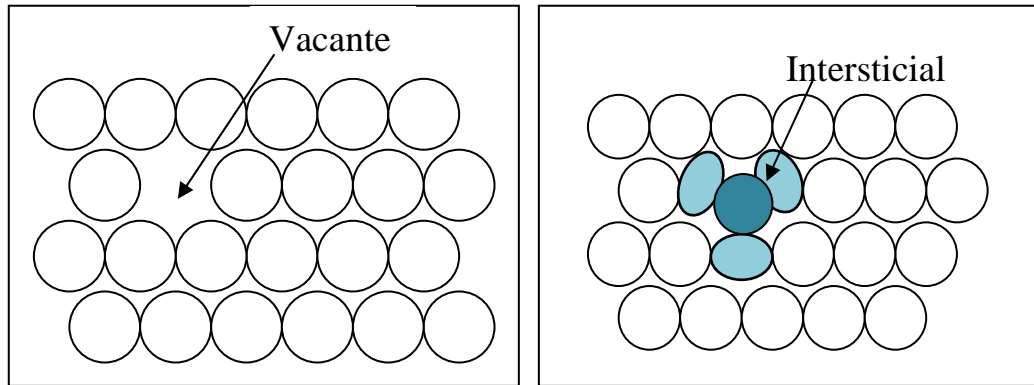
**c) Tipo de átomos intersticiales, impurezas.-** Se trata de átomos diferentes a los que forman el cristal, a este tipo de átomos se les conoce como impurezas. Pueden ocupar posiciones atómicas, de átomos pertenecientes al cristal, por lo que se les llama “átomos sustitucionales”. Otra opción, es que los átomos pueden ocupar posiciones que no son ocupados por ningún átomo de la red cristalina, a este tipo de átomos se les llama “átomos intersticiales”, ver Figura 1.7c.

En el caso de defectos causados por impurezas, la electroneutralidad del cristal se debe de mantener [1].



**Figura 1.7a.-** Representación en dos dimensiones de un cristal iónico ilustrando un defecto de Schottky y uno de Frenkel.





**Figura 1.7.-** b) vacante. c) intersticial o autointersticial, defectos puntuales en una red metálica compacta.

### 1.1.6.-Difusión

Según el punto de vista, cualquier átomo tiene asignada una posición particular en una red cristalina. Suponíamos que los átomos no se movían, aparte de las vibraciones térmicas alrededor de su posición media, en la red cristalina. El hecho real es que los átomos tienen una mayor libertad y pasan de unas posiciones reticulares a otras. Este fenómeno de transporte por movimiento atómico se llama difusión.

A nivel atómico, la difusión consiste en la emigración de los átomos de un sitio en la red a otro sitio. En los materiales sólidos los átomos están en continuo movimiento, cambian rápidamente de posición. La movilidad atómica exige dos condiciones: 1) un lugar vecino vacío, y 2) el átomo debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento.

Por supuesto, no se puede mirar el interior de un cristal y ver los movimientos atómicos a larga distancia. Sin embargo, al considerar la geometría cristalina, resultan evidentes varias características cristalográficas generales. En principio, la difusión se desarrolla casi con toda certeza, en etapas elementales de un diámetro atómico de longitud, aproximadamente, varios ángströms. Los átomos se mueven mediante saltos discretos, de una posición reticular a otra contigua. Estos saltos elementales, cuando se unen, permiten a los átomos recorrer grandes distancias [1].

Existen diversas posibilidades: movimiento de vacantes, movimiento de defectos intersticiales o alguna especie de mecanismo de intercambio atómico. Ya que estos tres mecanismos son geoméricamente posibles, en cierto grado, deben actuar los tres. La cuestión principal entonces, estriba en conocer su importancia relativa en un sistema dado, a una temperatura determinada.

El proceso de la difusión por movimiento de vacantes, necesita por supuesto la presencia de vacantes, y las posibilidades de la difusión de las vacantes es función del número de estos defectos. A elevada temperatura el número de vacantes de un metal es significativo. Puesto que en el movimiento difusivo los átomos y las vacantes

intercambian posiciones, el movimiento de los átomos en la difusión va en sentido opuesto al de las vacantes.

El segundo tipo de difusión implica a átomos que van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada. El mecanismo tiene lugar por interdifusión de solutos tales como hidrogeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, que tienen átomos pequeños, idóneos para ocupar posiciones intersticiales. Los átomos de soluto sustitucionales raramente ocupan posiciones intersticiales y no difunden por este mecanismo [2].

## **1.2.- CRISTALES IÓNICOS**

Algunos cristales iónicos, en particular los halogenuros alcalinos simples (sales), tienen una utilidad científica adicional ya que permiten el estudio de fenómenos en sólidos que son difíciles de estudiar en otros tipos cristalinos, debido a que estos tienen una estructura cristalina sencilla, y son fáciles de crecer en forma de monocristales.

Los defectos estructurales, no deseados o provocados en los cristales y su efecto sobre las diferentes propiedades de los mismos, es uno de los campos de estudio de mayor interés de la Física del Estado Sólido.

Los cristales iónicos son transparentes para la mayoría de las frecuencias hasta el punto llamado frecuencia de absorción fundamental. Para frecuencias mayores que ésta, son opacos. La transparencia muestra que los electrones en la banda ocupada más elevada, no tienen niveles vacíos inmediatamente contiguos a ellos; la banda ocupada más elevada está llena. Sin embargo, en la frecuencia de absorción fundamental, los fotones tienen una energía suficiente para excitar completamente los electrones, a través del intervalo en los estados vacíos, siendo altamente absorbidos los fotones con energía superior a este mínimo. La absorción fundamental tiene lugar para longitudes de onda en el ultravioleta.

### **1.2.1.- Cristales iónicos dopados con iones divalentes**

Cuando un cristal que inicialmente es transparente en una determinada región del espectro, presenta zonas de absorción en esa región de transparencia al introducir una impureza, se dice que el dopante es ópticamente activo en la matriz.

La posición y estructura de las bandas en los espectros de absorción, emisión y excitación, dependen de las situaciones de los niveles de energía de la impureza dentro de la matriz, que modifica el espectro energético del ión libre debido a la interacción de la impureza y el entorno cristalino.

El ión europeo es un excelente fosforo, por lo que permite la utilización de técnicas de espectroscopia óptica para analizar los defectos producidos por la introducción de este dopante en la red de la matriz, así como para estudiar los procesos dinámicos (agregación y precipitación) que pueden tener lugar en el interior de la matriz debido a la presencia del ión impureza. El estudio de sus propiedades en matrices cristalinas permite la utilización paralela de técnicas ópticas como espectroscopia Raman, así como estudios Fotoacústicos.

### 1.3.-CAMPO CRISTALINO.

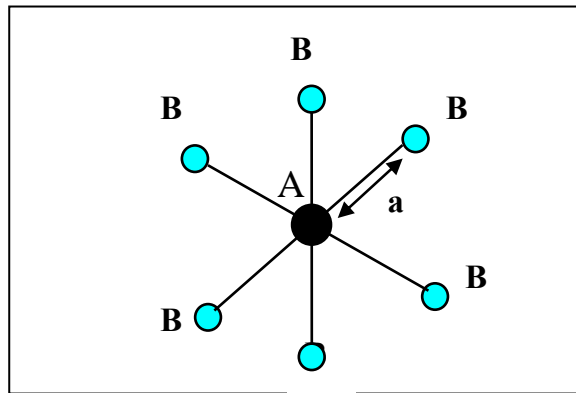
#### 1.3.1.- Interacción estática.

Consideraremos la ilustración centro óptico  $AB_6$  en orden determinados sus niveles de energía. Asumamos la situación ideal de una red rígida (no vibratoria), para que el arreglo A-B a la distancia "a" correspondan a las posiciones de tiempo promedio en el caso vibrante. Sabemos que los niveles de energía de A son modificados (movidos y desdoblados) por la influencia de los iones ligados B a través del campo eléctrico que ellos producen en el sitio de A, este campo eléctrico estático es comúnmente llamado campo cristalino.

Para explicar las bandas de la absorción óptica y las bandas de emisión del centro de  $AB_6$ , primero debemos determinar sus niveles de energía  $E_i$  para resolver la ecuación de Shroedinger:

$$H\Psi_1 = E_i\Psi_1 \quad (1.1)$$

Donde H representa el hamiltoniano que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia del centro de  $AB_6$  y  $\psi_1$  son eigenfunciones del centro. Dependiendo el tipo particular de centro, dos principales metodologías son comúnmente usadas para resolver la ecuación de Schrodinger: la teoría de campo cristalino y la teoría orbital molecular.



**Figura 1.8.-** Esquema ilustrativo de un centro óptico,  $AB_6$ . Este centro particular consiste de un ión óptico dopante A en un complejo octaédrico de iones B.

#### 1.3.2.- Teoría del campo cristalino.

En la teoría del campo cristalino, los electrones de valencia pertenece al ión A y el efecto de la red está considerada a través del campo electrostático creado por los iones B circundantes a la posición de A. Este campo electrostático es nombrado el campo cristalino. Entonces se asume que los electrones de valencia están localizados en el ión A y la carga de los iones B no penetra en la región ocupada por estos electrones de valencia. Entonces el hamiltoniano lo podemos escribir como:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (1.2)$$

donde  $H_{FI}$  es el hamiltoniano relacionado al ión libre A y  $H_{CF}$  es el hamiltoniano del campo cristalino que cuenta para la interacción del ión de A con el campo electrostático creado por los iones B. El hamiltoniano del campo cristalino se puede escribir como:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (1.3)$$

Donde  $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  es la energía potencial creada por los seis iones B en la posición  $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  del  $i$ -ésimo electrón de valencia del ión A, dado en coordenadas esféricas. La suma se extiende sobre el número total de electrones de valencia (N).

Para aplicar la teoría de perturbación en la mecánica cuántica, el termino del ión libre es usualmente escrito como

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (1.4)$$

Donde  $H_0$  es el hamiltoniano de campo central,  $H_{ee}$  es un término que tiene en cuenta cualquier perturbación debido a las interacciones de coulomb entre el exterior (valencia electrónica) y  $H_{SO}$  representa la interacción espín-orbital sumada sobre estos electrones.

Dependiendo del tamaño del campo cristalino, el término  $H_{CF}$  en comparación a estos tres términos de iones libres, diferentes aproximaciones pueden ser considerados a la solución de la ecuación (1) para métodos de perturbación:

a).- Campo cristalino débil:  $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$ . En éste caso los niveles de energía del ión libre A sólo son ligeramente perturbados por el campo cristalino. La función de onda del ión libre es entonces usada como las funciones de la base para aplicar la teoría de perturbación,  $H_{CF}$  siendo el hamiltoniano de perturbación sobre los estados  $^{2s+1}L_J$  (donde S y L son el espín y el momento angular orbital y  $J = L + S$ ). Esta aproximación es generalmente aplicado a describir los niveles de energía de iones de tierras raras trivalentes, desde para los iones de valencia electrónica 4f hasta por fuera de electrones  $5s^2 5p^6$ . Estos electrones apantallan parcialmente el campo cristalino creado por los iones B.

b).- Campo cristalino intermedio:  $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$ . En este caso el campo cristalino es más fuerte que la interacción del espín-orbital, pero éste es todavía menos importante que la interacción entre los electrones de valencia. Aquí, el campo cristalino es considerado una perturbación en el término  $^{2s+1}L$ .

c).- Campo cristalino fuerte:  $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$ . En esta aproximación, el campo cristalino domina sobre ambas interacciones, la de espín-orbita y la interacción electrón-electrón. Esto se aplica a iones de metales de transición en algunos ambientes cristalinos [4].

#### 1.4.- CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRAFICAS DE KBr: $\text{Eu}^{2+}$

El KBr es un cristal iónico de color transparente, hidróscopico con las siguientes propiedades físicas: Masa molar de 119.01 g/mol, Densidad 2.75 g/cm<sup>3</sup>, Punto de fusión

de 734 °C (1007 K), Punto de ebullición 1435 °C (1708 K) y Solubilidad en agua 53.5 g/100 ml (0 °C). La introducción de impurezas catiónicas divalentes, en cristales de halogenuros alcalinos genera procesos dinámicos, como los de agregación y/o precipitación [5].

#### 1.4.1.- Estado fundamental de ión $\text{Eu}^{2+}$

El estado electrónico fundamental,  $4f^7(^8S)$ , del  $\text{Eu}^{2+}$  no se va a ver esencialmente alterado por la introducción del ión como impurezas en matrices cristalinas dado que, la capa f esta semillena y esta apantallada por las capas completas 5s y 5p de mayor extensión radial, el campo cristalino puede considerarse como una perturbación de segundo orden frente a la interacción electrón-electrón y la interacción spin-órbita [6,7]. Además, el apantallamiento de las capas externas 5s y 5p va a permitir que muchas de las propiedades (las que están ligadas únicamente al estado electrónico fundamental) del ión como impureza se pueden explicar utilizando propiedades del ión libre.

En esta aproximación de campo débil, los términos espectrales están definidos por los valores de  $L$  y  $J$ . cuando los términos  $LS$ , están muy próximos entre sí, el termino spin-órbita suele mezclar estados con idéntico valor de  $J$  (y de  $M_J$ ) pero con distintos  $LS$ . En nuestro caso, el estado fundamental,  $^8S$ , al tener momento angular nulo, no va a ser desdoblado por la interacción spin-órbita pasando a denominarse  $^8S_{7/2}$ . Además, la distancia energética del término  $^8S$  al siguiente termino,  $6p$ , es muy grande (del orden de  $30,000\text{cm}^{-1}$ ) y por tanto la mezcla de estados será muy pequeña.

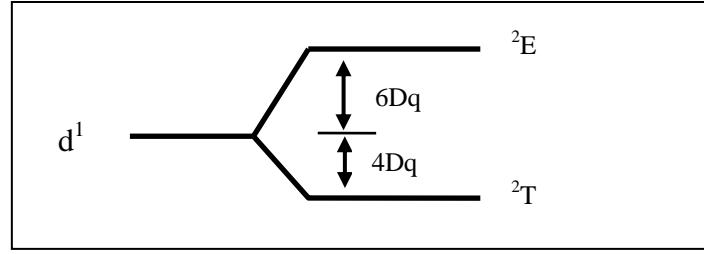
#### 1.4.2.- Estado electrónico excitado del $\text{Eu}^{2+}$

Para el estado excitado la situación cambia considerablemente, siendo el efecto del término campo cristalino más intenso que el del término spin-órbita.

La forma más simple de tratar el problema de una configuración electrónica tipo  $4f^n5d$  sometida a un término de campo cristalino consiste en suponer que el estado electrónico es debido al único electrón d en presencia del campo, teniendo en cuenta la existencia del resto de electrones f y su interacción con el electrón d como una perturbación de segundo orden.

El efecto combinado del campo cúbico y la repulsión interelectrónica (entre electrones d) ha sido calculado en forma precisa para todos los electrones  $d^n$  [8]. No obstante, al margen del tipo de aproximación utilizada, la teoría de grupos nos permite conocer que los electrones tipo d dan lugar a cinco grupos de niveles energéticos, dos simplemente degenerados,  $A_1$  y  $A_2$ , y uno doblemente degenerado E y dos triplemente degenerados,  $T_1$  y  $T_2$ , siendo norma general la introducción del etiquetado por el spin total a la manera habitual ( $2s+1$  como índice superior izquierdo)

Consideremos el caso más sencillo, coordinación octaédrica, en el que el campo cúbico esta creado por seis cargas puntuales colocadas en los vértices de un octaedro en cuyo centro se sitúa el electrón d (ver Figura 1.9).



**Figura 1.9.-** Ruptura energética de un orbital tipo  $d$  por campo cúbico (coordinación octaédrica).

Por medio de la teoría de perturbaciones [9] puede demostrarse que la quintuple degeneración orbital del electrón  $d$  en el espacio libre se rompe, dando lugar a un nivel triplemente degenerado  ${}^2T_2$  y uno doblemente degenerado  ${}^2E$ . además, considerando como hidrogenoide la función de onda del electrón  $d$ , se obtiene que el nivel  ${}^2E$  incrementa su energía un valor  $6 Dq$  mientras que el nivel  ${}^2T_2$  disminuye su energía  $4 dq$  (ver Figura 1.10), siendo

$$D = \frac{35Ze^2}{4a^5} \quad (1.5)$$

$$q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{nd} \quad (1.6)$$

Donde  $a$  es la distancia de las cargas a la impureza,  $Z$  el número de cargas que rodea al ión y:

$$\langle r^4 \rangle_{nd} = \int dr \langle r^2 | R_{nd}(r^2) | r^4 \rangle \quad (1.7)$$

Siendo  $R_{nd}(r)$  la parte radial de la función de onda del electrón  $d$  en la capa  $n$ .

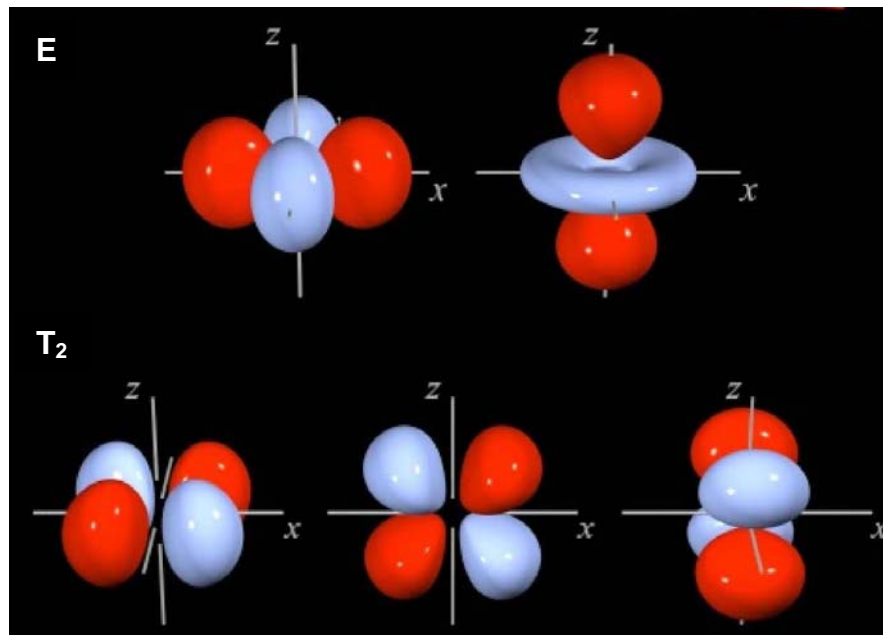
Esta distancia energética entre ambos niveles,  $10 Dq$ , nos da una idea de intensidad de campo cristalino cúbico que actúa sobre la impureza.

Las partes angulares de las funciones de onda del electrón  $d$  correspondientes a los niveles  ${}^2T_2$  y  ${}^2E$  se representan en la Figura (1.10). A partir de esta figura se puede ver que el nivel situado a más alta energía corresponde al orbital tipo  $E$  debido a la configuración angular de estos niveles dirigidos hacia las posiciones en que se sitúan las cargas que generan el campo.

En el caso de coordinación 8 (el campo es debido a 8 cargas situadas en los vértices de un cubo cuyo centro se sitúa la impureza), el razonamiento anterior nos lleva a concluir que la posición de los niveles de campo cristalino debe ser intercambiada, puesto que ahora son los orbitales tipo  $T$  los que se dirigen hacia las posiciones de las cargas y por tanto el nivel  ${}^2T_2$  debe ser el más energético.

Un cálculo del valor esperado del momento angular orbital en simetría cúbica muestra que a primer orden los estados  $A_1$ ,  $A_2$  y  $E$  no tienen momento angular orbital, y por

tanto, el desdoblamiento debido a la interacción spin-órbita solo puede producirse en los estados  $T_1$  y  $T_2$  [10].



*Figura 1.10.- Representación esquemática de la parte angular de las funciones de onda de un electrón d en entorno octaédrico.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Raymond Chang. “Química” sixth edition. McGraw-Hill. USA, 1998.
- [2] William D. Callister Jr. “Introducción a la ciencia e Ingeniería de Materiales”. Barcelona, 1995.
- [3] William F. Smith. “Fundamentos de Ciencia e Ingeniería de Materiales”. España, 2004.
- [4] J. García Solé, L. E. Bausá y D. Jaque. “An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids” Ed. John Wiley and Son, England, 2005.
- [5] Murrieta S.H., Hernández A.J., Rubio O.J., Kinam, 5, 75, 1983.
- [6] Kynch G.J., Trans. Faraday Soc., 33, 1402, 1937.
- [7] Condon E.U., Sortley G.H., “The Theory of Atomic Spectra”, Cambridge University Press, 1951.
- [8] Tanabe Y., Sugano S., J Phys. Soc. Japan, 9, 735 (1954), *ibid.* 9, 766, 1954.
- [9] Sugano S., Tanabe Y., “Multiplets in Transition Metal Ions in Crystals”, Academic Press, 1970.
- [10] Muñoz Santuiste Juan Enrique. Tesis doctoral “Extinción de la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en haluros alcalinos inducida por precipitación. Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Física Aplicada C-IV Marzo, 1991.



# CAPÍTULO II

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las técnicas utilizadas en el desarrollo de este trabajo son la espectroscopia óptica, técnica fotoacústica y microscopía de fuerza atómica (AFM). El espectro de absorción del ión de europio divalente consiste en dos bandas características de la impureza en la región ultravioleta-visible. Bajo excitación con luz de longitud de onda en cualquiera de las dos bandas de absorción se obtiene la emisión característica del  $\text{Eu}^{2+}$ , consistente en una única banda gaussiana que se atribuye a la transición radiativa entre el nivel de menor energía del estado excitado y el estado fundamental. El efecto fotoacústico, básicamente consiste en la generación de señales acústicas después de una excitación con luz modulada, con la cual se obtiene la respuesta no radiativa de las muestras. Mediante la Microscopía de Fuerza Atómica se examina la superficie de una muestra para observar las estructuras formadas y relacionarlas con la respuesta radiativa (luminiscencia) y no radiativa (señal fotoacústica).

### 2.1.- TEORÍA FOTOACÚSTICA.

El significado más usual del término fotoacústica u optoacústica es el que hace referencia a la generación de ondas acústicas por la radiación óptica modulada. Sin embargo actualmente se puede decir que se extiende a la generación de efectos termoelásticos por cualquier tipo de haz energético incidente; radiación electromagnética, electrones, protones, ultrasonido, etc.

La más extendida de las aplicaciones se apoya en la sensibilidad del efecto fotoacústico a los fotones aniquilados en un proceso de absorción al incidir la radiación sobre la muestra [1].

La importancia de la Técnica Fotoacústica, (FA), radica en que con ella se determinan los modos de decaimiento no radiativos en un material, y que resulta ser una técnica no destructiva del material por estar trabajando en el nivel termoelástico. Además esta técnica permite su aplicación en el estudio de materiales transparentes, opacos y dispersivos, tales como geles, polvos, o material biológico, etc., permitiendo su uso en una gran variedad de estudios multidisciplinarios, como por ejemplo en la determinación de contaminantes atmosféricos, estudio de compuestos fotosensibles inducidos en ratones con fines médicos [2].

#### 2.1.1.-Efecto fotoacústico

El efecto fotoacústico, básicamente consiste en la generación de señales acústicas en materiales después de una excitación con luz modulada. Este principio básico ha evolucionado en su desarrollo experimental a la par con la tecnología, generando otras variaciones en donde el efecto fotoacústico se sigue cumpliendo. Sin embargo se pueden reconocer tres etapas:

**a) Energía de excitación.**

Utilizando luz blanca para excitar el material (las fuentes más utilizadas son lámparas de luz cuyos espectros van desde el ultravioleta hasta el infrarrojo y cuyas potencias son del orden de los 1,000 Watts), y moduladores mecánicos para pulsar la luz (obturadores que permiten modular desde 1 Hz hasta 4,000 Hz), se generan ondas acústicas de baja frecuencia. Si además, se cuenta con un monocromador, dado que la luz blanca tiene un espectro amplio, se puede realizar un barrido en longitud de onda de la luz, obteniendo así, la espectroscopia fotoacústica. Esta técnica está basada en la generación de una onda de calor en la superficie de la muestra que se difundirá en el material y que por lo tanto dependerá de las propiedades termoelásticas del mismo. Así, es importante el comportamiento del material tanto por la cantidad de luz absorbida (su coeficiente de absorción óptica) como por las propiedades de difusión de calor del material. Los modelos dependen si el material es ópticamente delgado o grueso (es decir, si la luz es absorbida en toda la sección transversal de la muestra ó si sólo es absorbida en una pequeña longitud, comparado con la longitud de onda total de la muestra) y de igual manera si es térmicamente delgado o grueso.

Utilizando luz coherente de láser pulsado, se simplifica la instrumentación utilizada en la técnica convencional. Los láseres pulsados tienen la ventaja de que sus pulsos pueden ser muy angostos temporalmente ( $\mu\text{s}$ -fs), así la onda acústica generada tendrá un espectro amplio y por lo tanto el monitoreo de la señal puede realizarse también en una amplia región del espectro. Por ejemplo en las regiones ultrasónicas, se utiliza sensores piezoeléctricos, los cuales son económicos y como se adhieren directamente a la muestra, presentan buenos acoplamientos acústicos.

**b) Métodos de detección.**

La detección interferométrica es por mucho la técnica más empleada para detectar desplazamientos pequeños generados por ultrasonido y es ampliamente utilizada en la fotoacústica tanto convencional como para la de láser pulsado.

Utilizando pulsos electromagnéticos los procesos físicos generados se pueden resumir como: la energía del pulso electromagnético es absorbida por el material, excitará a sus átomos y después de cierto tiempo éstos se desexcitarán decayendo en energía radiativa y/o no radiativa. Al final de todos los procesos lo que quedará será calor, ese calor expandirá toda la zona iluminada, que pasado un tiempo se contraerá. Con esto tenemos una expansión-compresión que será la causa de la onda mecánica, la cual viajará dentro del material a la velocidad del sonido característico del material.

**c) Materiales de prueba.**

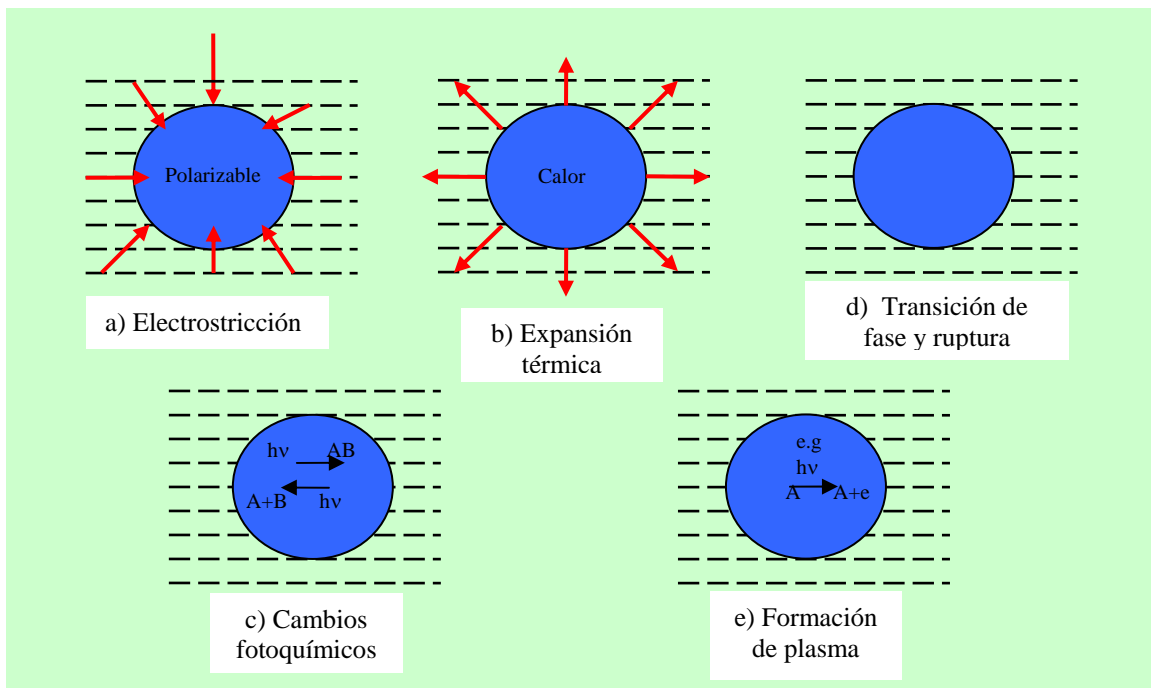
En las últimas décadas, la técnica fotoacústica ha sido utilizada en la caracterización de materiales sin importar la naturaleza del mismo. Sin embargo el desarrollo de la técnica evolucionó de forma diferente para cada tipo de material, este desarrollo también está relacionado con los avances de la electrónica y la óptica (láseres).

Algunos de estos materiales son: gases, materia condensada, películas delgadas, líquidos y geles, plasmas etc.

### 2.1.2.- Generación Fotoacústica

La generación fotoacústica se debe a efectos de calentamiento fototérmico, pero otros mecanismos también son posibles. Algunos mecanismos de generación fotoacústica se muestran en la Figura 2.1, de acuerdo con su eficiencia definida como  $\eta$  que es igual a la energía acústica generada / energía luminosa absorbida. En orden creciente, se pueden mencionar la electrostricción, la expansión térmica del medio, la producción de reacciones fotoquímicas, transiciones de fase y ruptura y generación de plasmas.

En los mecanismos para electrostricción y para la expansión térmica (también llamadas termoelásticas),  $\eta$  es pequeño, típicamente en el orden de  $10^{-12}$  y  $10^{-8}$ , mientras que en el caso de la ruptura dieléctrica  $\eta$  puede alcanzar valores del 30%.



**Figura 2.1.-** Mecanismos comunes de generación fotoacústica, listado en orden típico de eficiencia.

La generación fotoacústica también se pueden clasificar de acuerdo con los dos modos de excitación: a) el modo de modulación de onda continua, para el cual, el haz de excitación es modulado cerca del 50% del ciclo original. b) y el modo pulsado, donde el haz de excitación es de ciclo muy bajo pero alto el pico máximo. En el caso de onda continua, la señal suele ser analizada en el dominio de la frecuencia, amplitud y fase de uno o varios componentes de Fourier son medidos y los filtros de banda estrecha se pueden utilizar para suprimir el ruido.

En mediciones pulsadas de señales fotoacústica, el pulso de excitación suele ser corto y la distancia de propagación acústica durante el pulso de excitación suele ser mucho menor que la dimensión de la muestra, por lo que en la mayoría de los casos, la forma de pulso fotoacústico es independiente de las reflexiones de los límites. Para mediciones fotoacústicos en la onda corta modulada, la frecuencia de modulación es normalmente en el régimen de  $1-10^3$  Hz, y la distancia de propagación acústica durante un período suele ser mucho más grande que la celda unitaria cristalográfica de la muestra [3].

## **2.2.- ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.**

La espectroscopia, es el estudio de la distribución de radiación electromagnética emitida o absorbida por una muestra en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha radiación.

En espectroscopia óptica podemos mencionar los siguientes tipos: espectroscopia de absorción y espectroscopia de luminiscencia.

### **2.2.1.- Materiales luminiscentes:**

Son materiales orgánicos e inorgánicos en su mayoría sólidos, en nuestro caso particular utilizamos un material inorgánico sólido constituido por una red cristalina, intencionalmente dopados con impurezas.

Las concentraciones de impurezas por lo general son bajas en vista del hecho de que a mayor concentración llega a producir efecto de extinción de luminiscencia. Las impurezas absorben la energía y excitan la muestra, al decaer la excitación se produce la luminiscencia de las impurezas.

La energía asociada con las transiciones normalmente se expresan en términos de eV, longitud de onda  $\lambda$  (nm) o números de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), [4].

### **2.2.2.- Espectro de absorción.**

Un espectro de absorción se obtiene cuando la luz de la fuente, que tiene un espectro de emisión continua atraviesa un material, éste absorberá todas las longitudes de onda que corresponden a su región de absorción. Consiguientemente, la transmitancia decaerá y el instrumento presentará un espectro continuo en el cual aparecerán unas líneas negras por no hallarse iluminada la pantalla en los sitios correspondientes a las rayas características del material absorbente [5].

Un espectro de absorción, está constituido por una serie de líneas oscuras superpuestas al espectro continuo de la fuente de luz y se da cuando una onda electromagnética actúa sobre un sistema de cargas, como un átomo o una molécula. Los campos eléctrico y magnético de la onda perturban el movimiento de las cargas, de manera simple, podríamos decir que la onda imprime una oscilación forzada sobre el movimiento natural de las cargas. Esto tiene como resultado una absorción de energía por parte del sistema de partículas. Un oscilador responde con más facilidad cuando la frecuencia de las oscilaciones forzadas es igual a la frecuencia natural en cuyo caso existe resonancia.

En la espectroscopia de absorción de la energía de los fotones de la radiación incidente en la muestra se selecciona mediante un monocromador de barrido. Una típica puesta a punto para la espectroscopia de absorción se muestra en la Figura 2.2. La radiación seleccionada por el monocromador se pasa a través de un prisma que, alternativamente, dirige la radiación a lo largo de una trayectoria del haz de referencia (pasando por el compartimento R) y la ruta que contiene la muestra (compartimento S). La transmitancia,  $T$ , se define como la relación entre la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra y la intensidad de la señal de referencia  $I$ . En un espectro de transmisión,  $T$  se representa en función de la longitud de onda (o una cantidad equivalente). En lugar de transmitancia, absorbancia o densidad óptica,  $A$ , es a menudo la cantidad que se representa en el eje Y, y se relaciona con el coeficiente de transmisión, la absorbancia se puede expresar como:  $A = -\log_{10}(T)$  [5].

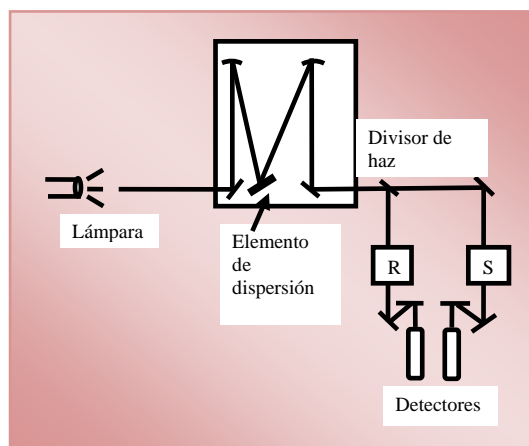


Figura 2.2.- Espectroscopia de absorción.

### 2.2.3.-Absorción del $\text{Eu}^{2+}$

Es bien conocido que el espectro de absorción del ión divalente de europio usualmente consiste en dos bandas de estructuras anchas en la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético [6]. La sensibilidad del espectro de banda ancha a la estructura del cristal ha sugerido que ellos surgen de las transiciones del estado base al estado de configuración  $4f^65d$  en un campo cristalino octaédrico.

Las bandas de absorción son atribuidas a las transiciones del estado base  $4f^7(^8S_{7/2})$  del  $\text{Eu}^{2+}$  a los estados  $e_g$  (banda de absorción de alta energía) y  $t_{2g}$  (banda de absorción de baja energía). La banda de baja energía presenta un triplete y la banda de alta energía presenta un doblete. Debido a la interacción entre el nivel de campo cristalino del electrón  $5d$  y estados del multiplete de la configuración  $4f^6$ . Cuando el  $\text{Eu}^{2+}$  se encuentra en la matriz de KBr, el espectro de absorción también consiste en dos bandas anchas. (Ver Figura 2.3), [6,7].

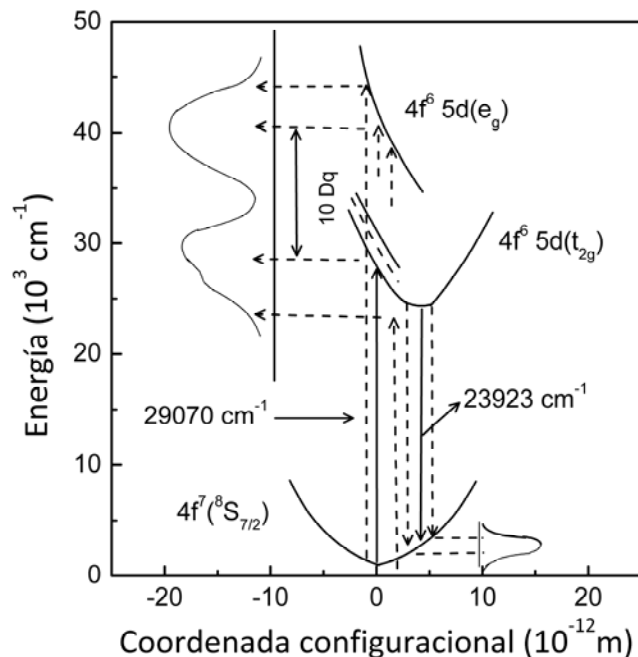


Figura 2.3.-Absorción del  $\text{Eu}^{2+}$ .

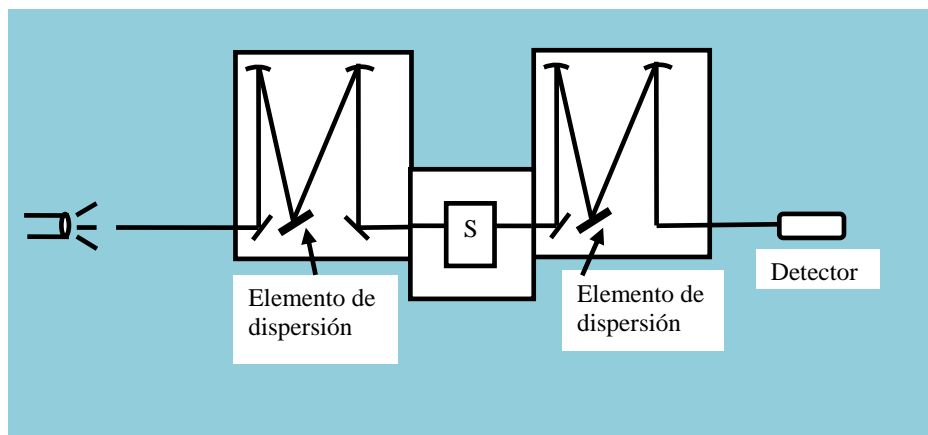
#### 2.2.4.-Emisión y Excitación

Los átomos y las moléculas normalmente se encuentran en el estado de menor energía, estos pueden excitarse a un estado de mayor energía a través de distintos medios. Uno de ellos son colisiones inelásticas, por ejemplo una molécula rápida choca con el átomo o la molécula, de esta manera es posible la transferencia de energía. La radiación emitida por los átomos excitados mientras vuelven a su estado fundamental está compuesta por frecuencias bien definidas que son características de la sustancia. Al conjunto de frecuencias características de una sustancia se le denomina espectro de emisión.

Los espectros de emisión de los átomos y las moléculas tienen marcadas diferencias. Los espectros atómicos están, en su mayoría en la región del visible y ultravioleta y están compuestos de longitudes de onda individuales separadas por espacios en donde no existe radiación, motivo por el cual aparecen como líneas separadas en un espectroscopio, por lo tanto, a los espectros atómicos se les conoce como espectros de líneas, y las componentes individuales se llaman líneas espectrales. Mientras que las moléculas tienen niveles de energía rotacional y vibracional superpuestos a los niveles de energía electrónica (dando lugar así a una multitud de líneas muy poco espaciadas que aparecen como bandas) [8].

La espectroscopia de emisión y excitación, es el fenómeno que después de la excitación de la muestra, la emisión de luz es el resultado de la transición del estado excitado al estado fundamental. Por lo general, las emisiones y la espectroscopia de excitación son realizadas en conjunto (ver Figura 2.4). Contiene una fuente de excitación de banda ancha, un elemento de dispersión de luz para la excitación, un compartimiento de la

muestra **S**, un elemento de dispersión de la luz de la radiación emitida, y un detector sensible para medir la intensidad de la radiación emitida. En espectroscopia de emisión, la luz emitida puede resolverse mediante el análisis espectral del elemento de emisión. En contraste con un espectro de absorción, un espectro de excitación produce información sobre la situación energética de las bandas de absorción que conducen a la emisión de la longitud de onda elegida.



*Figura 2.4.- Esquema de emisión y excitación espectroscópica.*

### 2.2.5.-Emisión y Excitación del $\text{KBr:Eu}^{2+}$ .

El espectro de emisión de todos los haluros alcalinos dopados con europio, consta de una sola banda ancha atribuida a la transición  $t_{2g}$  componente de la configuración  $4f^65d$  en el estado base.

La variación de la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en función de la temperatura en los halogenuros alcalinos ha sido estudiada en el intervalo de 77 hasta 600 °K, donde la intensidad del espectro de emisión es fuertemente dependiente de la temperatura de la muestra.

La emisión del ión de  $\text{Eu}^{2+}$  puede ser excitada por luz de longitud de onda dentro del rango de las bandas del espectro de absorción, para la banda de emisión en particular en el pico de 420 nm es el más destacado en las muestras de templado y se atribuye a dipolos aislados, así como a los primeros productos de agregación [6].

### 2.3.- FASES PRECIPITADAS

Cuando son introducidas impurezas en una matriz cristalina, éstas pueden formar agregados o precipitados, la primera se refiere a aglomerados de tamaño reducido, si estos aglomerados son más grandes (~500 nm) se llama precipitación, aunque el término muchas veces es usado indistintamente. Estos precipitados o agregados pueden ser estables o metaestables de acuerdo a su configuración. Aquí nos referiremos a la fase de precipitación y en este proceso está involucrada la concentración de impurezas y la temperatura. Si la concentración de impurezas rebasa el límite de solubilidad a una temperatura dada se forman precipitados. Cuando las concentraciones de impurezas son

medianas, la temperatura es una variable importante en la precipitación. Cuando las concentraciones son muy altas, es decir, que sobrepasen el límite de solubilidad del cristal, se puede producir la precipitación de forma espontánea [6,7].

**2.3.1.- Fase Precipitada Tipo Suzuki.** La movilidad del  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la matriz, depende de la temperatura, este movimiento se produce por difusión a través de la vacancia catiónica con energías de activación del orden de 3 eV [9]. Cuando la temperatura aumenta, la difusión de impurezas a través de la red se favorece, aumentando con esto la rapidez de formación de precipitados, pero si la temperatura es suficientemente alta puede llegar hasta la ruptura del dipolo. Las energías de enlace que estabilizan un agregado de dipolos, provienen de una interacción tipo dipolo-dipolo, lo cual crea energías de estabilización y razones de captura inferiores a los procesos de formación de los complejos vacancia-impureza a partir de la impureza y la vacante aislada. Además, la difusión de la vacancia tiene menor energía de activación, por lo que a temperatura ambiente una agregación puede tardar muchos años, mientras que la formación de dipolos tarda solo algunos segundos incluso a temperaturas menores de 50 °C [9]. Dependiendo de la temperatura, de la matriz y de la impureza, estos pequeños agregados, conocidos ahora que forman nanoestructuras pueden adquirir formas bien estructuradas dentro de la matriz hasta llegar incluso a formar segundas fases dentro del cristal, las cuales pueden modificar de manera importante las propiedades intrínsecas del mismo [10].

Kazuo Suzuki realizó estudios por difracción de rayos X, de diferentes precipitados en los halogenuros alcalinos con impurezas catiónicas divalentes. En el sistema  $\text{NaCl}:\text{Cd}$  encontró que los iones se precipitan en los planos (100) formando plateletas de una fase metaestable cuya estequiometría es  $6\text{NaCl}:\text{CdCl}_2$ . Esta fase consiste de un arreglo ordenado sobre la red de  $\text{NaCl}$  de vacancias y de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  los cuales conservan sus posiciones originales, pero debido a la repulsión electrostática con la vacancia catiónica, se ven ligeramente desplazados hacia el ión divalente. Investigaciones posteriores mostraron que otras impurezas divalentes como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  se precipitan en la red cristalina formando también la fase de Suzuki.

Este tipo de precipitados no se forman en todos los sistemas, por ejemplo, en  $\text{NaCl}:\text{Ca}^{2+}$ , pero sí se forma una distribución en forma de varillas. En este caso, Suzuki observó reflexiones difusas de rayos X que interpretó como debidas a la precipitación de pequeñas estructuras en forma de placas paralelas a los planos (111) y (310) de la red de  $\text{NaCl}$ . Después de un mes observó, placas formadas en los planos (111) y a tiempos mayores, pequeños cristales de la fase  $\text{CaCl}_2$  en la matriz de  $\text{NaCl}$ . Al envejecer los cristales a una temperatura menor a 100 °C se observaron ambas plateletas. A medida que la temperatura aumentaba, las plateletas (111) daban lugar a puntos difusos más intensos en el patrón de difracción, mientras que las plateletas de los planos (310) desaparecían casi por completo. Suzuki propuso que la estructura de las plateletas (111) y (310) consistían en un arreglo periódico en dos dimensiones en direcciones paralelas al



plano de la plaqueta, con estequiometría similar a la de  $\text{CaCl}_2$ , pero coherente con la matriz. Además de esta estructura, se observó que a expensas de la plaqueta encontrada en los planos (111), crecía la fase estable del dihaluro  $\text{CaCl}_2$ , la cual era incoherente con la matriz. Esta fase tiene dos características principales: **(a)** el parámetro de red es aproximadamente el doble que el de la matriz de KBr **(b)** los iones no quedan tan lejos de los centros de inversión [11,12].

**2.3.2.- Fase Precipitada Tipo Dihaluro.** El almacenamiento de los cristales a temperaturas moderadamente altas, producen diferentes fases precipitadas en el interior de las matrices cristalinas. El espectro de emisión consiste en la superposición de varias bandas, de forma gaussiana, cada una de las cuales está asociada a cada tipo de precipitado. Esto es de gran importancia porque nos permite identificar cuál es el grado de precipitación y cuáles son las fases precipitadas que se han formado. Si las muestras son mantenidas entre 150 y 300 °C, durante un largo periodo de tiempo, el espectro de emisión inicialmente formado por una sola banda, va cambiando y forma un espectro amplio con dos bandas sucesivas; una ubicada a longitud de onda corta tipo gaussiana y otra a longitud de onda larga con tendencia lorentziana. La emisión de luz con longitud de onda más corta ha sido asociada con la fase estable dihaluro y la otra banda con fases metaestables. Se ha comprobado que estas fases intermedias se desarrollan a lo largo de planos de red (111) y (310) y suelen llamarse plateletas metaestables.

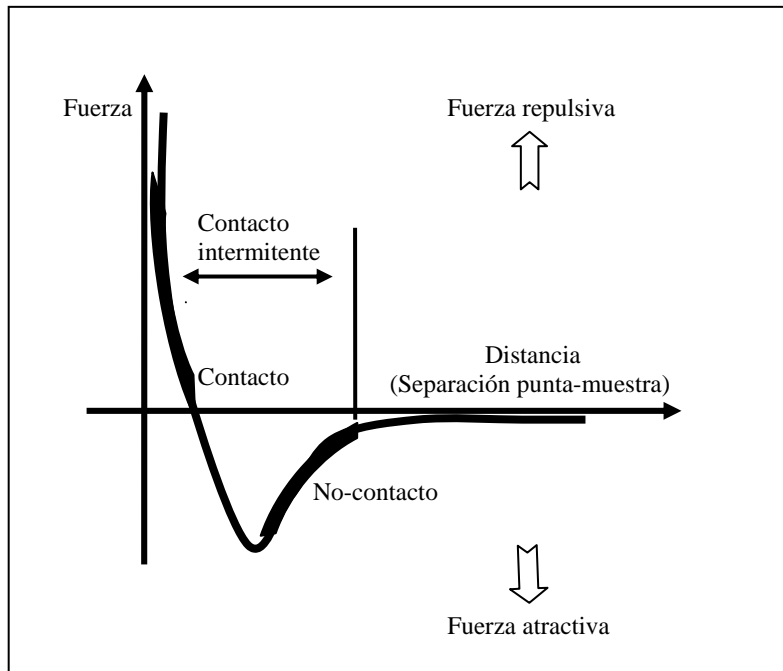
La diferencia entre los diferentes tipos de precipitados es que la precipitación de estructuras tipo dihaluro lleva aparejada una disminución de valor de  $10 Dq$ , en este segundo tipo de fase precipitada tipo Suzuki, el valor de  $10 Dq$  aumenta cumpliéndose en general la relación:

$$10 Dq_{\text{dihaluro}} < 10 Dq_{\text{metaestable}} < 10 Dq_{\text{disuelto}} < 10 Dq_{\text{Suzuki}}$$

#### 2.4.- MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) examina la superficie de una muestra con una punta afilada o fina, de un par de micras de largo y a menudo menos de 100 Å en el diámetro. La punta esta libremente localizada en un lugar alto entre 100 a 200 μm de longitud. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra causan que el cantiléver se flexione. Un detector mide la flexión del cantiléver mientras que la punta pasa por encima de la muestra. Las flexiones medidas del cantiléver permiten a la computadora generar un mapa topográfico de la superficie de la muestra.

Varias fuerzas típicamente contribuyen a la deflexión de un cantiléver de AFM. La fuerza más comúnmente asociada con la microscopia de fuerza atómica es la fuerza interatómica llamada fuerza de Van Der Waals. La dependencia de la fuerza de Van Der Waals entre la punta y la muestra se presenta en la Figura 2.5.



*Figura 2.5.- Fuerza Interatómica contra distancia.*

Se etiquetan dos régimen de distancia:

- 1) el régimen de contacto.
- 2) el régimen de no-contacto.

En el régimen de contacto, el cantiléver se sostiene menos de unos ángström de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantiléver y la muestra es repulsiva. En el régimen del non-contacto, el cantiléver se sostiene en el orden de diez a los centenares de ángström de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantiléver y la muestra es atractiva.

#### **2.4.1.- Modo de contacto AFM.**

En el modo en contacto-AFM, también conocido como el modo repulsivo, una punta de AFM hace suave el "contacto físico" con la muestra. La punta está sujeta a un cantiléver con un zuncho pequeño, bajo este zuncho se registra los átomos de la muestra. Cuando se escanea suavemente, la punta analiza la muestra, la fuerza de contacto flexiona al cantiléver para ajustar los cambios en la topografía.

Esta atracción aumenta hasta que los átomos están tan juntos que su nube electrónica empieza a rechazarlos electrostáticamente. Esta repulsión electrostática progresiva debilita a la fuerza atractiva, como la interatómica, y la separación disminuye. La fuerza se vuelve nula cuando la distancia entre los átomos alcanza un par de ángström, sobre la longitud de una unión química.

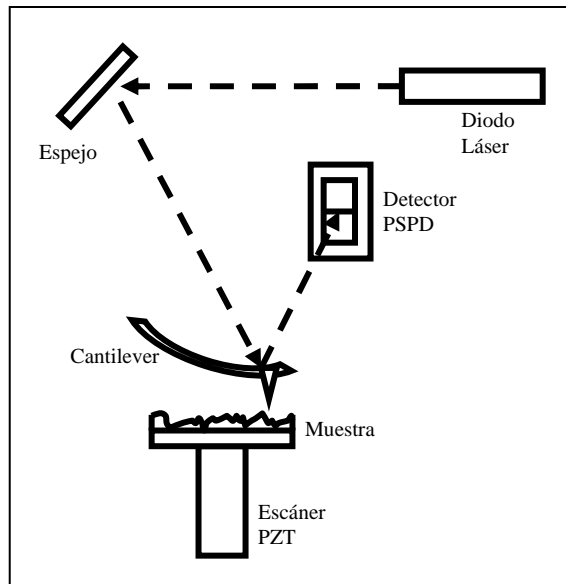
Cuando la fuerza total de Van Der Waals se pone positiva (repulsivo), los átomos están en contacto. La pendiente de la curva de Van Der Waals es muy grande en el régimen de contacto repulsivo

Como resultado, la fuerza repulsiva de Van Der Waals equilibra la fuerza e intenta acercar a los átomos. En AFM esto significa que cuando el cantiléver empuja la punta contra la muestra, el cantiléver se curva en lugar de forzar a los átomos de la punta contra la muestra. Aún si se designa un buen cantiléver rígido para ejercer gran esfuerzo en la muestra, la separación interatómica entre la punta y los átomos de la muestra, no disminuye mucho. En cambio, en la muestra es probable que la superficie se deforme.

La mayoría de equipos de AFM que existen en el mercado detectan la posición del cantiléver con técnicas ópticas.

El esquema mayormente usado se muestra en la Figura 2.6, un haz láser es enfocado en la parte posterior del cantiléver y reflejado sobre una posición sensitiva del fotodetector (PSPD). Cuando el cantiléver es flexionado, la posición del haz láser sobre el detector se desplaza. El PSPD puede medir el desplazamiento de la luz para distancias tan pequeñas como  $10\text{Å}$ . La razón de la longitud de la trayectoria entre el cantilever y el detector a la longitud del propio cantilever produce una amplificación mecánica. Como resultado, el sistema puede detectar desplazamientos verticales de sub-Ångström de la punta del cantiléver, esta punta se puede observar en la Figura 2.7.

Otros métodos de detección de deflexión del cantilever son la interferencia óptica, o incluso un barrido de la punta del microscopio de tunelaje para leer la deflexión del cantilever. Una técnica particularmente elegante es fabricar el cantiléver de un material piezoresistivo para que su deflexión pueda detectarse eléctricamente. Para la detección piezoresistiva, un haz láser y el PSPD no son necesarios [13].



*Figura 2.6.- El esquema de detección.*

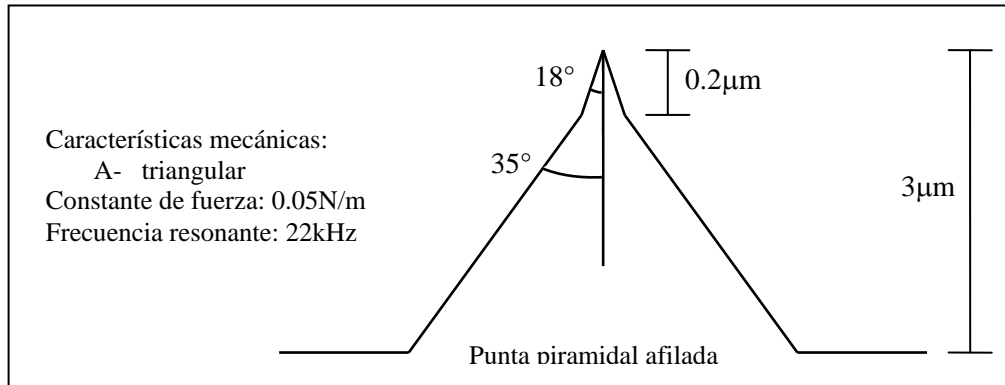
### 2.4.2.- Características del cantiléver

- Compatible con todas las principales marcas de AFM
- Radio de curvatura de las puntas:

Puntas afiladas o finas: <20nm.

Puntas no afiladas: <50nm.

- Disponible con una capa de oro para la alta reflectividad
- Esquinas retiradas para facilitar el acercamiento de la muestra



*Figura 2.7.- Punta y características del cantiléver.*

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. G. Bell. *Am. J. Sci.* **20** 305, 1880.
- [2] Andrew C. Tam. Vol.58, No.2.April, 1986.
- [3] C. K. N. Patel and A. C. Tam. *Rev. Mod. Phys.* **53** 517, 1981.
- [4] M. Aguilar G., J. Rubio O., F. López J., J. García-Solé and H. Murrieta S. *Solid State Comm.* **44** 141, 1982.
- [5] Verlag Gmbh & Co.KGaA,Weinhein. “Luminescence: From Theory To Applications”. Printed in the Federal Republic of Germany, 2008.
- [6] Murrieta S.H., Hernández A.J., Rubio O.J., Kinam, 5, 75, 1983.
- [7] Juan Enrique Muñoz Santiuste, Tesis de doctorado “Extinción de la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en halogenuros alcalinos inducida por precipitación” Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, 1991.
- [8] Eugene D. Olsen, “Métodos ópticos de análisis”, Editorial Reverte, España, 1990.
- [9] H. F. Symmons. *J. Phys. C. Solid State Physics*, **3** 1846, 1970.
- [10] J. H. Crawford Jr. *J. Phys. Chem. Sol.* **131** 399, 1970.
- [11] S. Miyake and K. Suzuki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 702, 1954.
- [12] S. Miyake S and K. Suzuki. *Acta Crystallography* **7** 514, 1954.
- [13] Rebecca Howland and Lisa Benatar. A practical guide to scanning probe microscopy. By Park Scientific Instrumen, 1996.

# CAPÍTULO III

## MÉTODOS EXPERIMENTALES

Una parte fundamental de este trabajo han sido los tratamientos térmicos a que fueron sometidas las muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ . Dichos tratamientos consistieron en: templado y almacenamiento térmico, se seleccionaron y se trataron térmicamente las muestras para su caracterización. Para la formación de nanoestructuras se separaron en dos grupos: fase Suzuki (100 °C) y fase Dihaluro (200 °C). En este desarrollo experimental se utilizaron diversos instrumentos como son: espectrofotómetro, espectrofluorímetro, láser YAG: $\text{Nd}^{3+}$ , osciloscopio y un microscopio de fuerza atómica. El crecimiento de las nanoestructuras se monitorea con la técnica fotoacústica y se comparo con las imágenes de microscopía de fuerza atómica.

### 3.1.- CRECIMIENTO DE CRISTALES.

El crecimiento del monocristal es el primer paso para la fabricación de dispositivos en electrónica y opto-electrónica. Se construyen microcircuitos monolíticos sobre materiales monocristalinos como el silicio. Las propiedades distintivas de estos materiales tienen una poderosa influencia sobre las características, capacidades y limitaciones de los dispositivos fabricados en ellos. Los cristales son importantes para muchas otras tecnologías, por ejemplo, comunicaciones de fibra óptica, fotorefracción, láseres, sensores, prueba de radiación en celdas solares y los sistemas micro-electromecánicos, por nombrar algunos. En todas estas aplicaciones, los requisitos de los materiales semiconductores incluyen una alta perfección cristalográfica, baja densidad de defectos, bajo gradiente de resistividad, óptimo y consistente distribución de dopantes, mínimo y uniforme concentración de impurezas y alto nivel de propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. Además, el alto rendimiento, la alta manufactura de dispositivos requiere de cristales de gran diámetro. El crecimiento de cristales ha sido por lo tanto un punto de intensa investigación aplicada en los recientes años y el gran progreso ha sido hecho en el área de tecnología de crecimiento, técnica de caracterización de materiales y procesos de modelados [1].

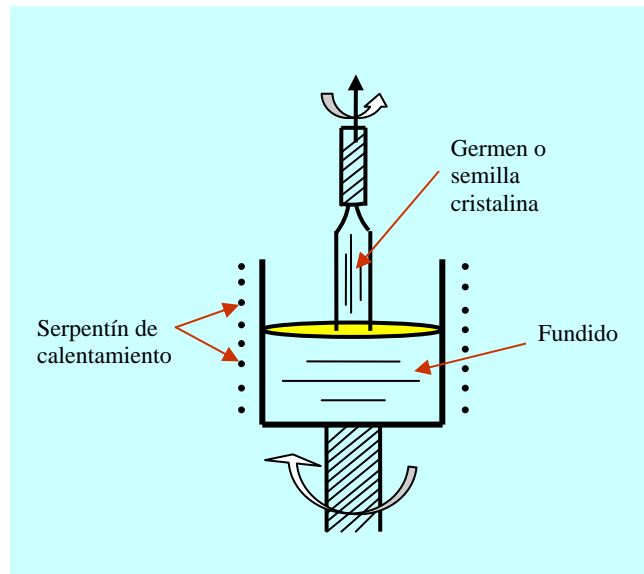
Se han desarrollado varias técnicas para crecer los monocristales, como son el método de Brighman, hidrotermal, solución sólida, Czochralski etc, pero este último es el que domina el mercado en crecimiento de monocristales. Para este trabajo se crecieron monocristales de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  por el método de Czochralski en los laboratorios del instituto de física de la UNAM.

#### 3.1.1.- Método Czochralski.

Una de las técnicas más habituales para obtener monocristales de alta calidad (minimización de defectos) es el método Czochralski. Éste es un método para el crecimiento de un monocristal de una fusión de la misma composición. Una semilla de

crystal se pone en contacto con (en la superficie) la fusión cuya temperatura se mantiene ligeramente sobre su punto fundición. Cuando la semilla se arranca gradualmente de la fusión (ver Figura 3.1), la fusión solidifica en la superficie de la semilla para dar un cristal en forma cilíndrica en las mismas orientaciones de la cristalografía como la semilla original.

La fusión y crecimiento del cristal normalmente giran en sentido contrario a las agujas del reloj durante el proceso, para mantener una temperatura constante, la uniformidad de la fusión, etc. el método se usa ampliamente para el crecimiento de cristales de materiales semiconductores [1].



*Figura 3.1.- Método o proceso Czochralski para la formación del monocristal.*

### 3.2.- CRECIMIENTO DE LOS CRISTALES:

El material de estudio es el monocristal de bromuro de potasio dopado con europio divalente, el cual fue crecido por el método Czochralski, usando sustancias de Merck Suprapur Products. Los monocristales de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  al 0.8% y al 0.2% de  $\text{Eu}^{2+}$  de aproximadamente 3 cm de longitud y 2 cm de diámetro utilizados en este trabajo fueron crecidos bajo una atmósfera controlada de argón a 40 Torr para minimizar la contaminación por OH,  $\text{H}_2\text{O}$  y oxígeno. Los cristales fueron crecidos en el departamento de Física del Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM. El europio fue introducido por adición de polvo de bromuro de europio ( $\text{EuBr}_2$ ), que fueron antes reducidos del  $\text{EuBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  usando técnicas estándares, los iones de europio entran a la red creando una vacancia de un catión asociado a la posición del vecino más próximo, decreciendo la simetría local [2,3].

### 3.2.1.- Selección de las muestras

La segregación de los iones de europio en la matriz (KBr) no es uniforme en todo el cristal, para el monocristal dopado con 0.2% de  $\text{Eu}^{2+}$ , como para el dopado con 0.8% de  $\text{Eu}^{2+}$ , la concentración de impurezas esta dado en partes por millón (ppm), calculados, usando el coeficiente de absorción óptica de la banda de absorción de alta energía a temperatura ambiente [2].

Para nuestra selección de muestras se clivaron:

5 muestras de KBr (matriz)

40 muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  al 0.2% de la parte superior del cristal

52 muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  al 0.8% de la parte inferior del cristal

15 muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  al 0.8% de la parte central del cristal

Las muestras tienen aproximadamente: 4 a 5mm de lado y 0.4 a 1.7 mm de espesor.

### 3.2.2.- Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras permiten controlar la precipitación de las impurezas en el interior de la matriz. Las cuales formaron las nanoestructuras de diferentes formas y tamaños. Los tratamientos usados son: el templado y el envejecimiento térmico [4,5].

- a) El templado, consiste en colocar a las muestras a una temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  por una hora, que es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio térmico en las muestras para la disolución de los precipitados. Posteriormente se introducen las muestras en nitrógeno líquido para que el enfriamiento sea casi instantáneo y congelar la nueva fase. Este procedimiento se realiza para formar nuevas fases.
- b) El envejecimiento consiste en almacenar las muestras a cierta temperatura fija. En esta Tesis trabajamos con dos temperaturas: a  $100^{\circ}\text{C}$  para formar la fase precipitada tipo Suzuki utilizando un horno de diseño y construcción propio, controlado electrónicamente. A  $200^{\circ}\text{C}$  para formar la fase tipo dihaluro utilizando un horno convencional de forma cilíndrica controlado eléctricamente. En ambos casos las muestras se mantuvieron en los hornos por un periodo de 24 semanas.

### 3.3.- ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Los métodos espectroscópicos ópticos se fundamentan en seis fenómenos: (1) absorción, (2) fluorescencia, (3) fosforescencia, (4) dispersión, (5) emisión (6) quimioluminiscencia. Para medir cada fenómeno la mayoría de los componentes básicos de los instrumentos son muy parecidos, aunque difieren algo en su configuración. Además, las propiedades necesarias de estos componentes son las mismas independientemente si se aplican a la región ultravioleta, visible o infrarroja del espectro electromagnético.

Los instrumentos espectroscópicos característicos incluyen cinco componentes: (1) una fuente radiante estable, (2) un recipiente transparente para contener la muestra, (3) un dispositivo que aisle una región restringida del espectro para la medida, (4) un detector de radiación, que convierta la energía radiante en una señal utilizable (en general eléctrica) y



(5) un sistema de procesamiento y lectura de la señal, que visualice la señal detectada en una escala de medida [6].

### 3.3.1.- Absorción

La obtención de los espectros de absorción fue en dos etapas:

La primera etapa de obtención de los **espectros de absorción** fue inmediatamente después de haber terminado el proceso de templado.

La segunda etapa de la obtención de los **espectros de absorción** fue después de 24 semanas, como se mencionó antes, las muestras estaban sometidas al envejecimiento térmico correspondiente.

Para la espectroscopia de absorción se utilizó el espectrofotómetro de doble haz, UV-VIS-NIR Cary 5000 (Varian), tiene un intervalo de detección de 175-3300 nm y una resolución de ancho de banda espectral de 0.01 nm, ver Figura 3.2.



*Figura 3.2.-Equipo experimental Cary 5000 (varian).*

Los parámetros que utilizamos para este espectrógrafo fueron:

Longitud de onda 200 - 500 nm

Modo X: tiempo de medición 0.1s, intervalo de datos 0.500 nm.

Modo Y:  $Y_{min} = 0$ ,  $Y_{max} = 8$

Desviación estándar de  $< 0.005$  nm

Resolución de 0.01nm

Se emplearon portamuestras de color negro con un orificio de 1 - 2 mm de diámetro, en las cuales se colocaron las muestras en el compartimiento del espectrofotómetro.

Los espectros de absorción obtenidos fueron guardados en el formato Ascii (csv), para después analizarlos con el programa Microcal Origin. De cada espectro obtuvimos las bandas de baja y alta energía y el valor espectroscópico  $10Dq$  correspondiente a cada grupo en fase templada y fase precipitada. Los resultados obtenidos se muestran en el capítulo cuatro.

La cantidad de impurezas en las muestras fue determinada mediante el espectro de absorción; conociéndose el espesor de la muestra y el valor de la densidad óptica calculada del espectro de absorción se obtiene la proporción de partes por millón de impurezas, para ello se usó la siguiente fórmula:

$$N(\text{ppm}) = A\alpha_m (\text{cm}^{-1}) \quad (3.1)$$

donde;

A = 9.6, es la constante de calibración para el KBr

$\alpha_m = (2.303D_o)/\chi$

D<sub>o</sub> = densidad óptica

$\chi$  = espesor de cristal en cm.

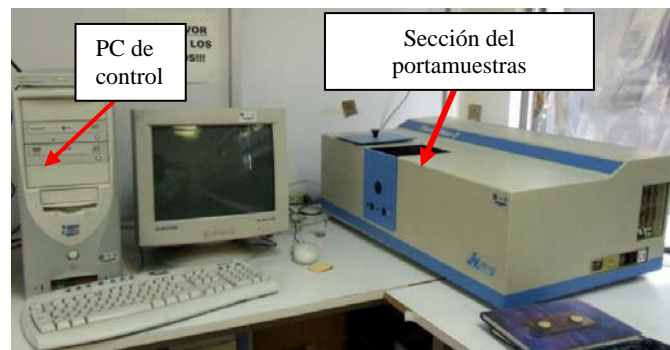
### 3.3.2.- Emisión y Excitación

Equipos e instrumentación para espectroscopia de emisión y excitación. Un espectrómetro es un instrumento que proporciona información sobre la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda o de la frecuencia. Los elementos dispersantes en algunos espectrómetros son multicanal, es decir, se pueden observar simultáneamente dos o más frecuencias. Dichos instrumentos se denominan a veces policromadores. Un espectrofotómetro es un espectrómetro equipado con una o más rendijas de salida y detectores fotoeléctricos que permiten la determinación de la relación entre la potencia de los dos haces en función de la longitud de onda como en la espectroscopia de absorción. Un espectrofotómetro para análisis por fluorescencia se denomina a veces espectrofluorímetro.

El espectrofluorímetro (FluoroMax-3) mostrado en la Figura 3.3, fue utilizado para la obtención de los espectros de emisión y excitación del cristal de KBr:Eu<sup>2+</sup> en estado de impurezas disueltas y en estado precipitado.

Los componentes de este equipo son:

Una fuente para emitir radiación fluorescente con una longitud de onda determinada, un monocromador o filtro, un detector y finalmente el software del equipo.



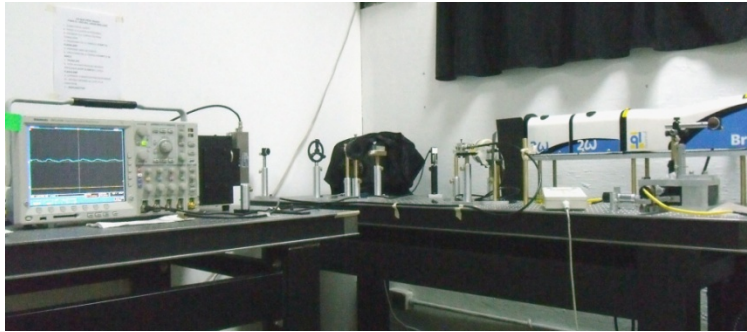
**Figura 3.3.-** Equipo experimental espectrofluorímetro Fluoromax-3, para la obtención de los espectros de “emisión y excitación”.

Parámetros de configuración del espectrofotómetro: La colocación de las muestras dentro del equipo, mantuvo una orientación de la muestra con un ángulo de  $90^\circ$  del eje del haz de la fuente con la emisión de la muestra al detector.

La obtención de los espectros de emisión y excitación fueron analizados en el programa Origin. Obteniendo el valor de los picos de emisión y el ancho medio y las longitudes de onda de excitación que son mostradas en el siguiente capítulo.

### 3.4.- FOTOACÚSTICA: EQUIPOS, DISEÑO.

Mediante la señal fotoacústica se obtuvo información del comportamiento no radiativo de nuestras muestras a lo largo del envejecimiento térmico. Monitoreamos las muestras entre 10 y 15 días por 24 semanas aproximadamente [4]. El dispositivo experimental empleado para el método de fotoacústica pulsada se compone de: láser, prisma, diafragma, trigger, trampa de luz, espejo, atenuador, medidor de energía, muestra, divisor de haz, detector piezoeléctrico y osciloscopio, como se muestra en la Figura 3.4.

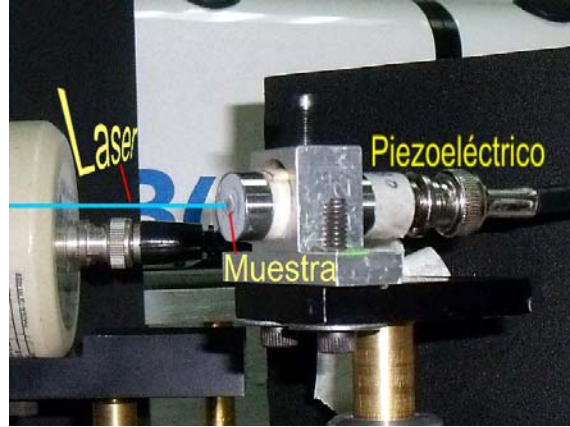


*Figura 3.4.-Equipo y montaje experimental para el método fotoacústico.*

El láser que utilizamos para la excitación de la muestra fue el tercer armónico (355 nm) del láser YAG:Nd<sup>3+</sup> modelo Brillant (Quantel) con una frecuencia de repetición a 10 Hz, porque esta longitud de onda está en el intervalo de las bandas de absorción del europio divalente.

Para la obtención de las señales fotoacústicas se usó un sensor piezoeléctrico de 5 MHz de frecuencia de respuesta (Olympus Parametrics, NDT, V309). La muestra se colocó en acoplamiento directo al sensor piezoeléctrico, ver Figura 3.5. El sensor es conectado a un canal del osciloscopio donde obtenemos la señal fotoacústica, las señales fueron capturadas a 4 microsegundos y con un promedio de 100 pulsos por medida, estos datos son registrados en el osciloscopio, para ser analizados posteriormente. En la Figura 3.5 podemos observar la muestra irradiada por pulsos de luz láser (355 nm). La energía incidente en la muestra produce dos tipos de respuesta: radiativa (luminiscencia) y no radiativa (fotoacústica). El diámetro del haz del láser nunca rebasa la superficie de la muestra, si esto llegara a suceder no obtendríamos las señales correspondientes de la muestra sino una combinación de la respuesta de la muestra y el piezoeléctrico. Las señales fotoacústicas obtenidas en los experimentos, están representadas por amplitud vs

tiempo. Para el análisis de estas señales, aplicamos la transformada rápida de Fourier (FFT), en el programa Microcal Origin, para obtener el espectro de frecuencias de respuesta de las muestras, representadas por amplitud vs frecuencia.



*Figura 3.5.-Muestra del cristal de  $KBr:Eu^{2+}$  sometida al pulso láser.*

### 3.5.- MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Para ver las imágenes de las nanoestructuras que se formaron con los dos procesos térmicos, utilizamos el microscopio de fuerza atómica: Auto Probe CP (Park Scientific Instruments), ver Figura 3.6, [7].



*Figura 3.6.-Equipo empleado para la obtención de las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).*

De la cantidad total de las muestras sólo escogimos las siguientes por sus características en promedio a las demás, éstas las podemos identificar en la Tabla N°1.

**Tabla N°1**

Muestra	Concentración ppm	Temperatura °C
M <sub>1</sub>	103	100
M <sub>1</sub>	131	200
M <sub>6</sub>	379	100
M <sub>4</sub>	360	200
M <sub>3</sub>	363	100
M <sub>1</sub>	626	100
M <sub>3</sub>	669	200

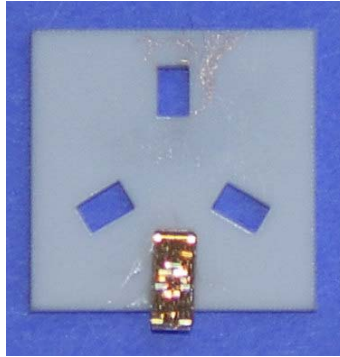
*Parámetros de las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al estudio de AFM.*

Para obtener las imágenes de AFM, clivamos nuestros cristales en un ambiente limpio y menor a 40% de humedad. El clivaje se realiza en los planos (001) justo antes de empezar el experimento, esto se hace para evitar daños en la superficie del cristal debido a la humedad. Una vez clivado el cristal se colocaba en el porta muestra, que es una placa circular de platino y colocada en la parte superior del equipo, ver Figura 3.7.



**Figura 3.7.-***Parte superior del equipo o lugar del porta muestra para la obtención de las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).*

Una parte esencialmente importante es el microlevers ya que determina la eficacia del microscopio de fuerza atómica sobre todo en la parte de la punta y del cantiléver. El cantiléver se sitúa de tal modo que la punta esté en contacto con la superficie solamente en el mínimo de cada ciclo de oscilación. No se alcanza a apreciar la punta ya que tiene una longitud de 3  $\mu\text{m}$  y un radio de curvatura de 0.2  $\mu\text{m}$ , ver Figura 3.8.



*Figura 3.8.- Punta y características físicas del cantiléver*

Nuestros cristales son de 2x3 mm de lado aproximadamente. El área de barrido fue de 4x4, 2x2, y 1x1 $\mu$ m. Los tamaños y formas encontrados los podemos observar en el siguiente capítulo.

## BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R. K. Pandey, Ruyan Guo, “Crystal Growth of Novel Electronic Materials”, The American Ceramic Society, 1995.
- [2] J. Hernández A., W. Cory K. y J. Rubio O.J. Chem. Phys. **72** 198, 1980.
- [3] H. Murrieta S, J Hernandez A and J. Rubio O. Kinam, Vol 5, 75-121, 1983.
- [4] Elsi Violeta Mejía Uriarte. “Estudio fotoacústico de procesos térmicos y de alta presión en la materia condensada”. UNAM, Tesis Doctoral, 2003.
- [5] J. E. Muños Santuiste. “Extinción de la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en haluros alcalinos inducida por precipitación”. UAM, Tesis Doctoral, 1991.
- [6] Cees Ronda. “Luminescence: from Theory to Applications” Verlag Gmbtl & Co.KGaA, Winheim. Federal Republic of Germany, 2008.
- [7] Rebecca Howland and Lisa Benatar. “A practical guide to scannig probe microscopy” By Park Scientific Instruments, 1996.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos en esta Tesis. Primero se describe el proceso de selección de muestras, que fueron tratadas térmicamente para formar nanoestructuras por el efecto de la precipitación. Las nanoestructuras que se formaron están en dos tipos de fase: Suzuki y Dihaluro. Se analizan las muestras mediante los espectros de absorción y luminiscencia para muestras en dipolos libres y luego con las fases debidamente formadas. Luego, se presenta los resultados de la técnica fotoacústica al inicio y final del proceso de formación de las nanoestructuras, así como su análisis y finalmente mostramos las imágenes de microscopia de fuerza atómica donde observamos la formación de las nanoestructuras.

#### 4.1.- SELECCIÓN DE MUESTRAS:

Como se mencionó en el Capítulo III, se seleccionaron las muestras presentadas en la siguiente Tabla, distribuidas de menor a mayor cantidad de impurezas de europio divalente expresados en partes por millón (ppm). Las muestras fueron seleccionadas en distintos grupos tomando conjuntos con intervalos de aproximadamente 50 ppm de europio divalente y agrupándolas como se muestra a continuación:

Grupo **A**: de 104 a 150

Grupo **B**: de 153 a 196

Grupo **C**: de 208 a 143

Grupo **D**: de 260 a 299

Grupo **E**: de 304 a 337

Grupo **F**: de 352 a 387

Grupo **G**: de 404 a 435

Grupo **H**: de 511 a 670

Esta elección de grupos fue sometida a tratamientos térmicos de templado y almacenamiento a 100 y 200 °C.

**Tabla N° 1**

Muestra	Densidad óptica (Do)	Espesor (cm)	Cantidad de imp. (ppm)	Grupo	Temperatura (°C)
M <sub>1</sub>	0.4931	0.1053	104	A	100
M <sub>2</sub>	0.5424	0.114	105	A	100
M <sub>3</sub>	0.7269	0.148	109	A	100
M <sub>4</sub>	0.2677	0.049	121	A	100
M <sub>5</sub>	0.4877	0.0891	121	A	100



Muestra	Densidad óptica (Do)	Espesor (cm)	Cantidad de imp. (ppm)	Grupo	Temperatura (°C)
M <sub>7</sub>	0.7257	0.122	132	A	100
M <sub>8</sub>	0.7511	0.125	133	A	100
M <sub>9</sub>	0.6371	0.0993	142	A	100
M <sub>10</sub>	0.6308	0.0935	149	A	100
M <sub>1</sub>	0.5609	0.0942	132	A	200
M <sub>2</sub>	0.2944	0.0478	136	A	200
M <sub>3</sub>	0.5985	0.0953	139	A	200
M <sub>4</sub>	0.2851	0.0445	142	A	200
M <sub>5</sub>	0.3983	0.062	142	A	200
M <sub>6</sub>	0.4868	0.075	144	A	200
M <sub>7</sub>	0.6673	0.1009	146	A	200
M <sub>8</sub>	0.4924	0.0727	150	A	200
M <sub>9</sub>	0.2963	0.0435	151	A	200
M <sub>1</sub>	0.7462	0.1077	153	B	100
M <sub>2</sub>	0.538	0.0751	158	B	100
M <sub>3</sub>	1.0193	0.123	183	B	100
M <sub>4</sub>	0.5903	0.0701	186	B	100
M <sub>1</sub>	0.5181	0.0742	154	B	200
M <sub>2</sub>	0.5054	0.0708	158	B	200
M <sub>3</sub>	0.6524	0.089	162	B	200
M <sub>4</sub>	0.6185	0.0842	162	B	200
M <sub>5</sub>	0.7968	0.1043	169	B	200
M <sub>6</sub>	0.4066	0.0458	196	B	200
M <sub>1</sub>	0.9496	0.101	208	C	100
M <sub>2</sub>	1.2167	0.122	220	C	100
M <sub>3</sub>	1.3217	0.127	230	C	100
M <sub>4</sub>	1.3659	0.129	234	C	100
M <sub>5</sub>	0.7391	0.0692	236	C	100
M <sub>6</sub>	1.2666	0.116	241	C	100
M <sub>1</sub>	0.8351	0.0901	205	C	200
M <sub>2</sub>	0.8941	0.0892	222	C	200
M <sub>3</sub>	1.4252	0.133	237	C	200
M <sub>4</sub>	1.3083	0.12	241	C	200
M <sub>5</sub>	1.4376	0.131	243	C	200
M <sub>1</sub>	1.1967	0.1019	260	D	100
M <sub>2</sub>	1.502	0.12	277	D	100
M <sub>3</sub>	0.9637	0.0765	279	D	100
M <sub>4</sub>	1.195	0.0895	295	D	100
M <sub>1</sub>	1.1514	0.101	252	D	200
M <sub>2</sub>	1.2518	0.0957	289	D	200
M <sub>3</sub>	2.3229	0.174	295	D	200
M <sub>4</sub>	1.4105	0.1042	299	D	200

Muestra	Densidad óptica (Do)	Espesor (cm)	Cantidad de imp. (ppm)	Grupo	Temperatura (°C)
M <sub>1</sub>	0.9761	0.071	304	E	100
M <sub>2</sub>	1.6688	0.119	310	E	100
M <sub>3</sub>	1.61	0.114	312	E	100
M <sub>4</sub>	1.5226	0.107	315	E	100
M <sub>5</sub>	0.979	0.0667	325	E	100
M <sub>6</sub>	1.8569	0.125	328	E	100
M <sub>7</sub>	2.0019	0.127	349	E	100
M <sub>1</sub>	1.3091	0.096	301	E	200
M <sub>2</sub>	1.0516	0.076	306	E	200
M <sub>3</sub>	1.4844	0.1054	311	E	200
M <sub>4</sub>	1.0346	0.0731	313	E	200
M <sub>5</sub>	1.4011	0.0966	321	E	200
M <sub>6</sub>	1.2306	0.0785	347	E	200
M <sub>1</sub>	1.1449	0.072	352	F	100
M <sub>2</sub>	1.2766	0.0798	354	F	100
M <sub>3</sub>	1.251	0.076	364	F	100
M <sub>4</sub>	1.3833	0.0824	371	F	100
M <sub>5</sub>	1.1321	0.0666	376	F	100
M <sub>6</sub>	1.7922	0.1048	378	F	100
M <sub>7</sub>	1.7211	0.1002	380	F	100
M <sub>8</sub>	1.5144	0.0872	384	F	100
M <sub>9</sub>	1.5347	0.0881	385	F	100
M <sub>10</sub>	1.1399	0.064	394	F	100
M <sub>1</sub>	1.9444	0.121	355	F	200
M <sub>2</sub>	1.7841	0.111	355	F	200
M <sub>3</sub>	2.4037	0.149	357	F	200
M <sub>4</sub>	1.2675	0.0777	361	F	200
M <sub>5</sub>	1.1124	0.0677	363	F	200
M <sub>6</sub>	1.7847	0.108	365	F	200
M <sub>7</sub>	1.2144	0.0726	370	F	200
M <sub>8</sub>	1.8747	0.1084	382	F	200
M <sub>9</sub>	1.8355	0.105	386	F	200
M <sub>10</sub>	1.4701	0.084	387	F	200
M <sub>1</sub>	1.3788	0.0755	404	G	100
M <sub>2</sub>	1.4875	0.0792	415	G	100
M <sub>3</sub>	1.4257	0.0725	435	G	100
M <sub>1</sub>	1.6982	0.0913	411	G	200
M <sub>2</sub>	1.9994	0.105	421	G	200
M <sub>3</sub>	1.6871	0.0881	423	G	200
M <sub>4</sub>	1.9739	0.1012	431	G	200
M <sub>1</sub>	2.1752	0.0768	626	H	100
M <sub>2</sub>	1.8848	0.0803	519	H	200
M <sub>3</sub>	1.6363	0.054	670	H	200

Grupo de muestras almacenadas a 100 y 200 °C

## 4.2.- ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Como lo habíamos mencionado en el Capítulo II, las bandas son atribuidas a las transiciones del estado base  $4f^7(^8S_{7/2})$  del  $\text{Eu}^{2+}$  a los estados  $e_g$  (banda de absorción de alta energía) y  $t_{2g}$  (banda de absorción de baja energía).

La banda de baja energía presenta un triplete en comparación a la banda de alta energía que presenta un doblete. Debido a la interacción entre el nivel del campo cristalino del electrón 5d y estados del multiplete de la configuración  $4f^6$ , esto lo podemos observar en los espectros de los distintos grupos [4].

### 4.2.1.- Espectros de absorción

A continuación se presentan los resultados de los espectros de absorción de las muestras.

- Templado, las muestras son sometidas a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  por 60 minutos y enfriadas rápidamente en nitrógeno líquido, este estado es conocido como dipolos libres.
- Almacenamiento térmico, para formar las fases las muestras son mantenidas a:  $100^\circ\text{C}$  para formar la fase de Suzuki y a  $200^\circ\text{C}$  para la fase dihaluro, estas muestras fueron almacenadas por un periodo de 24 semanas aproximadamente [3,4].

#### 4.2.1.1.- Fase tipo Suzuki: Resultados de las muestras almacenadas a $100^\circ\text{C}$

Seguidamente se muestran los espectros de absorción de los diferentes grupos divididos por la cantidad de impurezas de menor a mayor contenido de europio [3-5].

**Tabla N° 2**

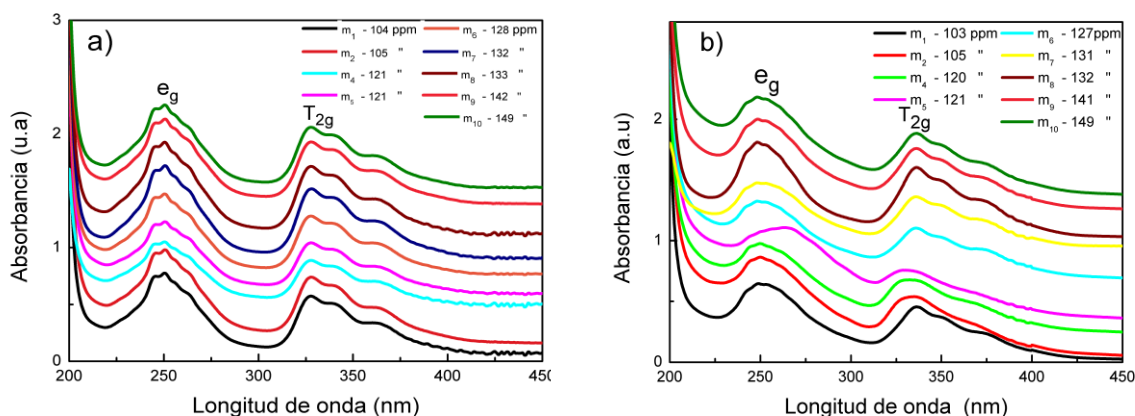
Grupo A	Conc. de imp.	Dipolos libres					Fase de Suzuki: $100^\circ\text{C}$				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
ppm	nm	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	
M <sub>1</sub>	104	254	39370	343	29154.5	10215.5	255.5	39138	352	28409	10729
M <sub>2</sub>	105	253.5	39447.7	340.5	29368.5	10079.2	254.5	39292	356	28089	11203
M <sub>3</sub>	109	253.5	39447.7	343	29154.5	10293.2	253.5	39525	360	27777	11748
M <sub>4</sub>	121	254	39370	342	29239.7	10130.3	255.5	39138	354	28248	10890
M <sub>5</sub>	121	254.5	39292.7	342.5	29197	10095.7	254.5	39292	352.5	27972	11320
M <sub>7</sub>	132	253	39525.6	342	29239.7	10285.9	256.5	38986	355	28169	10890
M <sub>8</sub>	133	254	39370	342.5	29197	10173	254	39370	357	28409	10961
M <sub>9</sub>	142	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	254.5	39292	362	28248	11044
M <sub>10</sub>	149	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	253.5	39447	364	28571	10876

*Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción en estado de dipolos libres y en fase precipitada tipo Suzuki.*

Los resultados mostrados en la Tabla N° 2, presentan los valores de los espectros de absorción en estado de dipolos libres, los cuales tiene un valor de 10Dq de  $10222 \text{ cm}^{-1}$  en promedio y para la fase precipitada tipo Suzuki, tienen un 10Dq en promedio de  $11073 \text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 4.1a, se presentan los espectros de absorción del europio en estado de dipolos libres y la Figura 4.1b nos muestra los espectros correspondientes

después del tratamiento térmico de 100°C por aproximadamente 24 semanas, donde se formó la fase Suzuki.

Haciendo una comparación de los espectros de absorción (ver Tabla N° 2), se observa que las bandas de energía para la fase precipitada se ensanchan, es decir cambia su estructura, esto se nota más fuertemente en la banda de alta energía, aunque el desplazamiento del pico de la banda de alta energía es pequeño (~ 1 nm) comparado con el pico de la banda de alta energía en dipolos libres. La banda de baja energía si es fuertemente desplazada hacia el rojo (~ 15 nm), este comportamiento comprueba que la muestra se encuentra en fase de Suzuki.



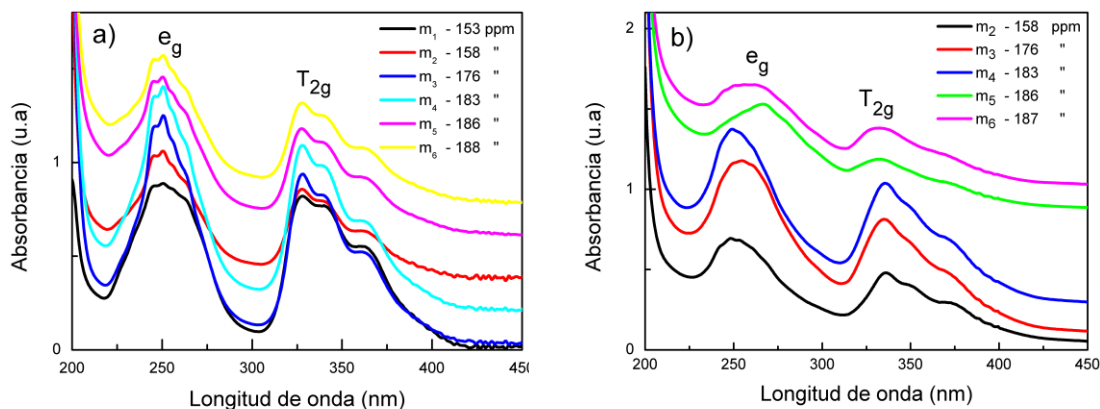
**Figura 4.1.-** Espectros de absorción del KBr:Eu<sup>2+</sup> del Grupo A. a) ión de europio en estado de dipolos libres, b) en fase Suzuki.

**Tabla N° 3**

Grupo B	Conc. de imp. ppm	Dipolos libres					Fase de Suzuki: 100°C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
M <sub>1</sub>	153	253	39525.6	344.5	29027.5	10498.1	253.5	39447	357	28011	11436
M <sub>2</sub>	158	254	39370	342	29239.7	10130.3	255.5	39138	353.5	28288	10850
M <sub>4</sub>	183	252.5	39603.9	340	29411.7	10192.2	254	39370	352	28409	10961
M <sub>5</sub>	186	250.5	39920.1	335.5	29806.2	10113.9	253	39525	349.5	28612	10913

Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondiente al grupo B, en estado de dipolos libres y en fase precipitada a 100°C.

Los resultados correspondientes de la Tabla N° 3, muestran los espectros de absorción en estado de dipolos libres, tienen un 10Dq en promedio de 10233 cm<sup>-1</sup> y para la fase precipitada tipo Suzuki, tienen en promedio un 10Dq de 11040 cm<sup>-1</sup>, valor similar a los resultados de la Tabla N° 2.



**Figura 4.2.-** Espectros de absorción del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  del Grupo B  
 a) ión de europio en estado de dipolos libres, b) en fase Suzuki.

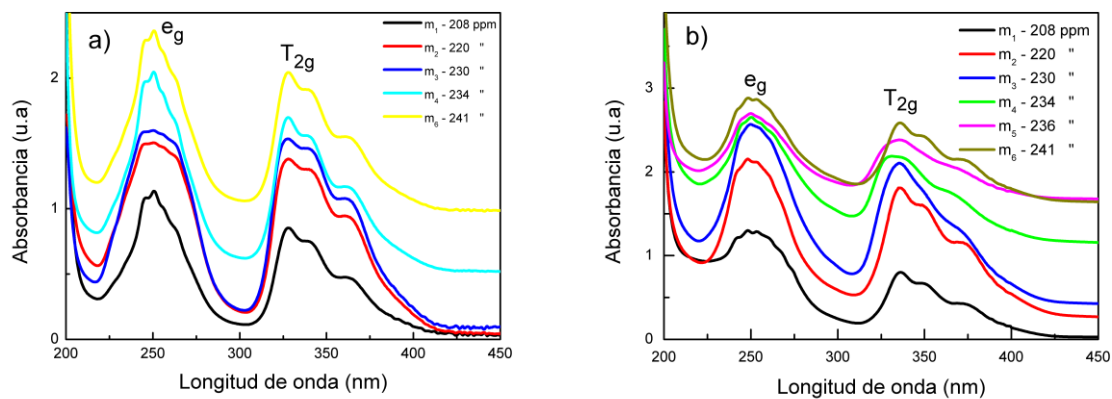
**Tabla N° 4**

Grupo C	Conc.de impurezas	Dipolos libres					Fase de Suzuki: 100°C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
ppm	nm	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	
$\mathbf{M}_1$	207	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	253.5	39447	357	27932	11515
$\mathbf{M}_2$	220	252.5	39603.9	344.5	29027.5	10576.4	254	39370	359.5	27816	11554
$\mathbf{M}_3$	230	252.5	39603.9	344.5	29027.5	10576.4	255.5	39138	353	28328	10810
$\mathbf{M}_4$	234	253	39525.6	342.5	29197	10328.6	255	39215	348.5	28694	10521
$\mathbf{M}_5$	236	256	39062.5	345.5	28943.5	10111.9	255.5	39138	352	28409	10729
$\mathbf{M}_6$	241	253	39525.6	342.5	29197	10328.6	254.5	39292	357.5	27972	11320

*Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  correspondientes al grupo C, en estado de dipolos libres y en fase precipitada a 100°C.*

En la Tabla N° 4, tenemos los espectros de absorción en estado de dipolos libres, representan en promedio un 10Dq de  $10381\text{cm}^{-1}$  y para la fase precipitada tipo Suzuki, tienen un promedio de 10Dq de  $11074.8\text{cm}^{-1}$ .

En los grupos A, B y C, el incremento en la proporción de impurezas no afecta el desplazamiento de la bandas en estado de dipolos libres, como se observa en las gráficas, la posición oscila alrededor de 252 nm para la banda de alta energía y de 342 nm para la banda de baja energía, se observa una variación mínima del valor de 10Dq. En estos tres grupos, el mismo comportamiento se reporta en la fase tipo Suzuki, es decir casi no hay cambios fuertes por efecto del aumento de la concentración de impurezas de europio divalente. En la fase tipo Suzuki, el centro de la banda de alta energía sólo se desplaza de 1 a 2 nm de su posición en dipolos libres, pero la banda de baja energía se desplaza alrededor de 12 nm hacia el IR.

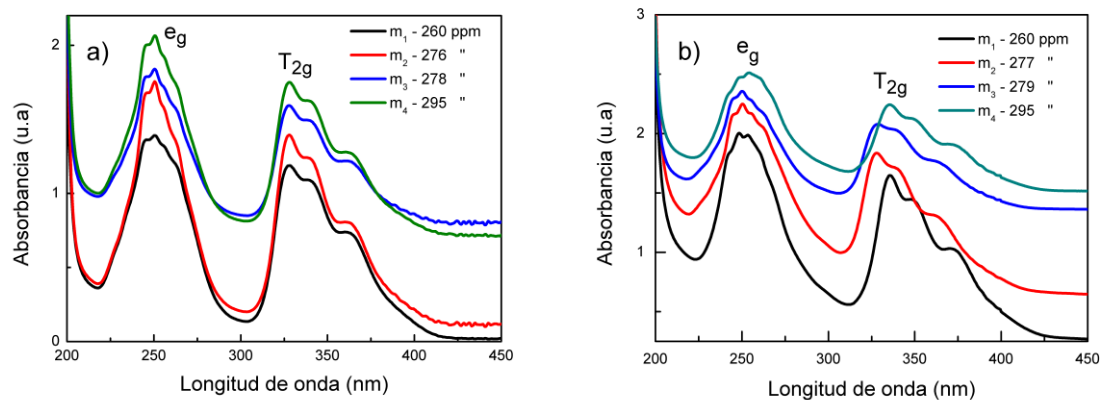


**Figura 4.3.-** Espectros de absorción del  $KBr:Eu^{2+}$  del Grupo C. a) ión de europio en estado de dipolos libres, b) en fase Suzuki.

**Tabla N° 5**

		Dipolos libres					Fase de Suzuki: 100°C				
Grupo D	Conc. de impurezas	Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
	ppm	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
M <sub>1</sub>	260	252.5	39603.9	343.5	29112	10491.9	254.5	39292	356.5	28050	11242
M <sub>2</sub>	277	253	39525.6	342.5	29197	10328.6	256	39062	345	28958	10104
M <sub>3</sub>	279	253	39525.6	342	29239.7	10285.9	255	39215	352	28409	10806
M <sub>4</sub>	295	253	39525.6	343	29154.5	10371.1	256	39062	358.5	27894	11168

Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de  $KBr:Eu^{2+}$  correspondiente al grupo D, en estado de dipolos libres y en fase precipitada a 100°C.



**Figura 4.4.-** Espectros de absorción del  $KBr:Eu^{2+}$  del Grupo D. a) ión de europio en estado de dipolos libres, b) en fase Suzuki.

La Tabla N° 5, muestra el valor promedio del 10 Dq es de 10369.4cm<sup>-1</sup> del 10Dq esto para el estado de dipolos libres y para la fase precipitada tipo Suzuki, tienen un promedio del 10Dq de 10830cm<sup>-1</sup>.

**Tabla N° 6**

		Dipolos libres					Fase de Suzuki: 100°C				
Grupo E	Conc. de impureza	Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
	ppm	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
M <sub>1</sub>	303	252.5	39603.9	341.5	29282.5	10321.4	255	39217	357	28011	11206
M <sub>2</sub>	310	252.5	39603.9	342.5	29197	10406.9	255	39215	356	28089	11126
M <sub>4</sub>	315	253.5	39447.7	343	29154.5	10293.2	255	39215	354.5	28208	11007
M <sub>5</sub>	325	253	39525.6	342	29239.7	10285.9	254	39370	361.5	27700	11670
M <sub>7</sub>	349	253	39525.6	344	29069.7	10455.9	254.5	39292	358	27932	11360

Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo E, en estado de dipolos libres y en fase precipitada a 100°C.

El promedio del 10Dq en dipolos libres es 10352 cm<sup>-1</sup> y en fase Suzuki es 11273.8 cm<sup>-1</sup>.

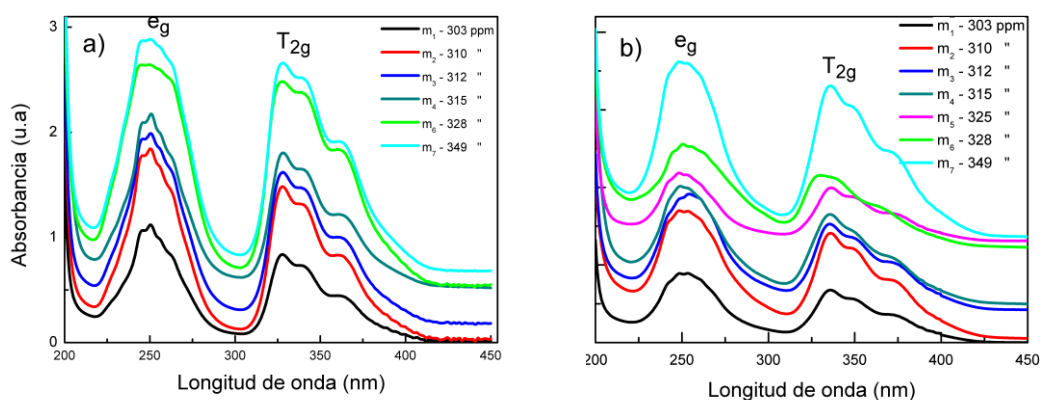


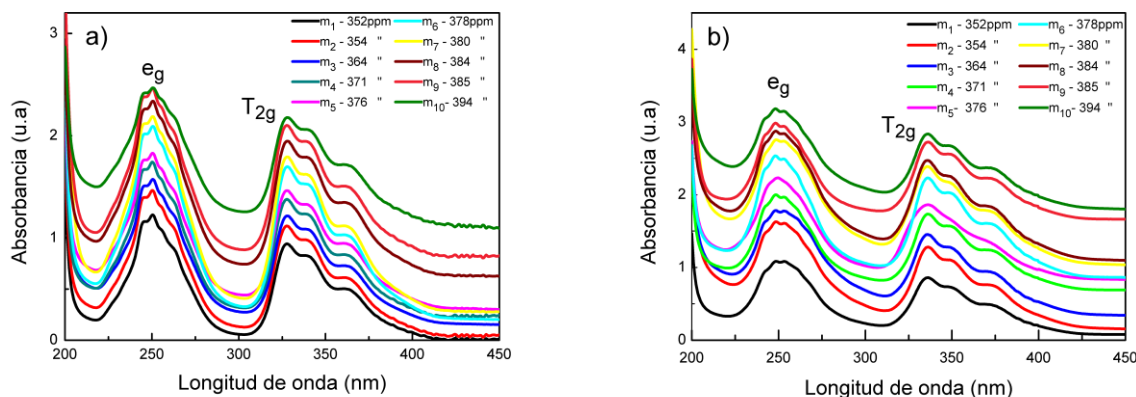
Figura 4.5.- Espectros de absorción del KBr:Eu<sup>2+</sup> del Grupo E.  
a) ión de europio en dipolos libres, b) en fase tipo Suzuki.

**Tabla N° 7**

		Dipolos libres					Fase de Suzuki: 100°C				
Grupo F	Conc. de imp.	Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
	ppm	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
M <sub>1</sub>	351.5	253	39525.6	342	29239.7	10285.9	255	39215	359	27855	11360
M <sub>2</sub>	353.6	252.5	39603.9	341.5	29282.5	10321.4	254	39370	355	28169	11201
M <sub>3</sub>	363.9	252.5	39603.9	341	29325.5	10278.4	255.5	39138	355	28169	10969
M <sub>4</sub>	371	252.5	39603.9	341.5	29282.5	10321.4	254	39370	361.5	27662	11708
M <sub>5</sub>	375.8	252.5	39603.9	341.5	29282.5	10321.4	254	39370	353	28328	11042
M <sub>6</sub>	378	252.5	39603.9	342.5	29197	10406.9	254	39370	361	27700	11670
M <sub>7</sub>	379.7	253	39525.6	342	29239.7	10285.9	254.5	39292	356.5	28050	11242
M <sub>8</sub>	383.9	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	254	39370	355	28169	11201
M <sub>9</sub>	385.1	252.5	39603.9	342.5	29197	10406.9	253	39525	362	27624	11901
M <sub>10</sub>	393.7	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	253.5	39447	356	28089	11358

Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo F, en estado de dipolos libres y en fase precipitada a 100°C.

En la Tabla N° 7, se presenta el valor promedio del 10Dq de  $10335.7\text{cm}^{-1}$  para dipolos libres y en fase Suzuki de  $11365.2\text{cm}^{-1}$ , indicando que la energía del desdoblamiento del campo cristalino es mayor, esto se observa en la Figura 4.6, donde se muestra que hay un ensanchamiento de las bandas de absorción en fase Suzuki.

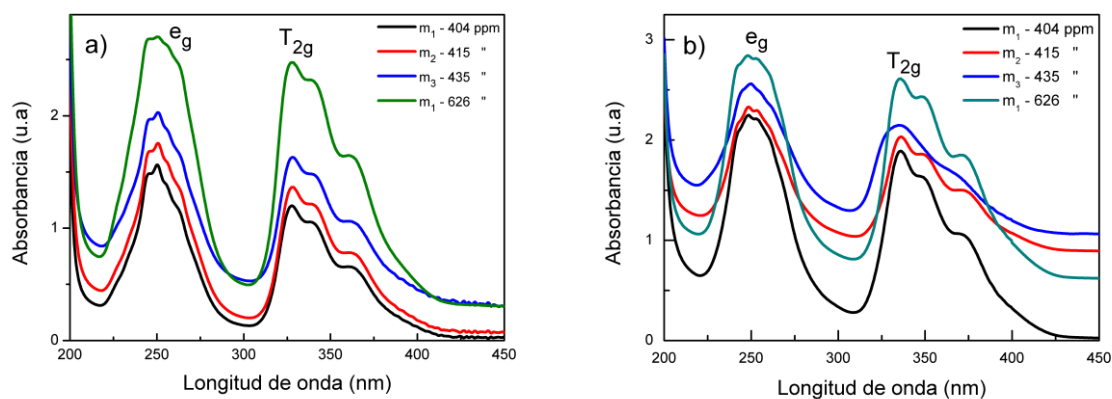


**Figura 4.6.-** Espectros de absorción del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  del Grupo F. a) ión de europio en estado de dipolos libres, b) en fase tipo Suzuki.

**Tabla N° 8**

Grupo G	Conc. de imp. ppm	Dipolos libres					Fase de Suzuki: 100°C				
		Absorción				10 Dq $\text{cm}^{-1}$	Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía			B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq $\text{cm}^{-1}$
		nm	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	
M <sub>1</sub>	403.7	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	254	39370	358.5	27894	11476
M <sub>2</sub>	415.2	253	39525.6	342	29239.7	10285.9	254.5	39292	361	27700	11592
M <sub>3</sub>	434.7	252.5	39603.9	340.5	29368.5	10235.4	254.5	39292	352	28409	10883
Gpo H											
M <sub>1</sub>	626	253	39525.6	343.5	29112	10413.6	253.5	39447	362	27624	11823

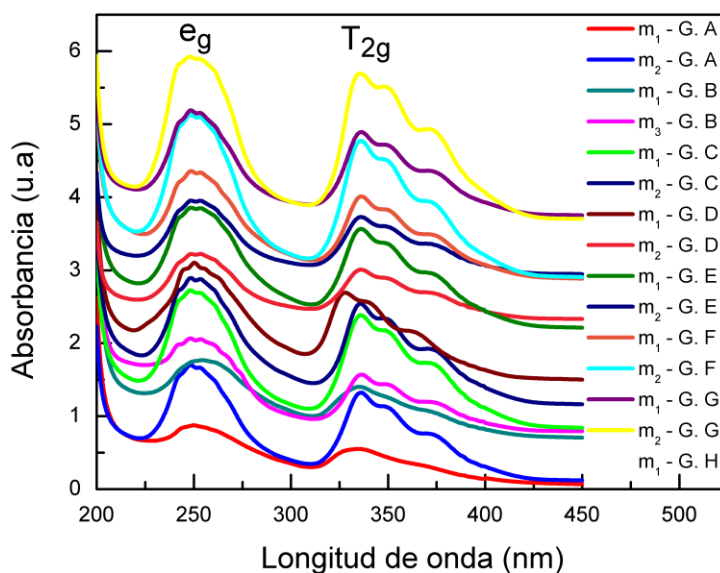
Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  correspondientes a los grupos G,H, en estado de dipolos libres y en fase precipitada a 100°C



**Figura 4.7.-** Espectros de absorción del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  de los Grupos G y H. a) ión de europio en dipolos libres, b) en fase Suzuki.



En los resultados de la Tabla N° 8 que corresponden a la Figura 4.7, aunque se tiene pocas muestras con cantidades grandes de impurezas de  $\text{Eu}^{2+}$ , se observa que conserva la tendencia del comportamiento del  $10Dq$ , se ve que el grupo G tiene un valor promedio  $10Dq$  de  $10295.2\text{cm}^{-1}$  en dipolos libres y  $11317\text{cm}^{-1}$  para la fase Suzuki. Para el grupo H sólo tenemos una muestra con gran proporción de impurezas de  $\text{Eu}^{2+}$  (626 ppm), pero da un indicio de que a mayor cantidad de impurezas el valor de  $10Dq$  se incrementa. Cuando la proporción de impurezas supera los 250 ppm, los espectros de absorción reportan un incremento del valor de  $10Dq$ , como lo muestran los grupos D, E, F, G y H. En estado de dipolos libres hay un incremento del valor de  $10Dq$ , aunque la tendencia es más notoria en la fase tipo Suzuki donde el desplazamiento fue de  $\sim 600\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.8.-** Espectro de absorción de todos los grupos de muestras en fase Suzuki, de menor a mayor cantidad de impurezas.

La Figura 4.8 muestra los espectros de absorción de dos muestras de cada grupo en fase Suzuki. Cuando se incrementa la cantidad de impurezas, la banda de alta energía sólo se desplaza entre 1 y 3 nanómetros a diferencia de la segunda banda o banda de baja energía, la cual se desplaza hacia el IR hasta 5 nanómetros. Como se ha podido comprobar la cantidad de impurezas influye en el desplazamiento de la segunda banda, a mayor cantidad de impurezas el valor de  $10Dq$  se ve incrementado como se muestra en las diversas tablas de valores espectroscópicos.

#### 4.2.1.2.- Fase tipo Dihaluro: Resultados de las muestras almacenadas a 200 °C

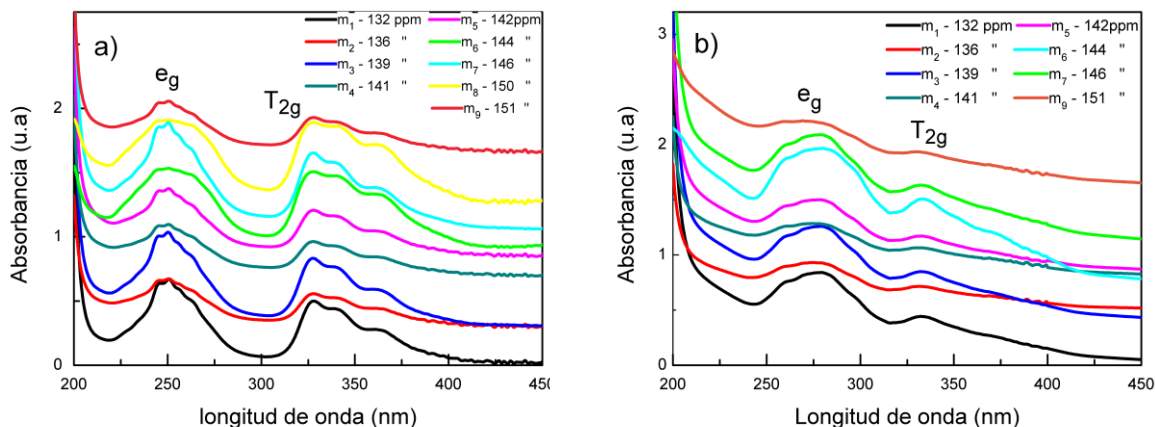
Se muestran los espectros de absorción para las muestras con tratamientos térmicos: templadas a 500°C y enfriadas en nitrógeno líquido y fase precipitada tipo Dihaluro, esta última fase se obtuvo por almacenamiento a 200 °C por aproximadamente 24 semanas. Los parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción analizados se muestran en las Tablas de la 9 a la 15, en grupos de menor a mayor cantidad de impurezas. Además se presentan los espectros de absorción correspondientes a cada grupo [3].

**Tabla N° 9**

Grupo A	Conc. de imp.	Dipolos libres					Fase Dihaluro: 200 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
ppm	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
M <sub>1</sub>	131.6	252.5	39603.9	343	29154.5	10449.4					
M <sub>2</sub>	136.1	251.5	39761.4	341	29325.5	10435.9	293	34129	360	27777	6352
M <sub>3</sub>	138.8	252	39682.5	341.5	29282.5	10400	296.2	33760	360.7	27723	6037
M <sub>4</sub>	141.6	250.5	39920.1	336.5	29717.6	10202.5	293.5	34071	361.6	27654	6417
M <sub>5</sub>	142	251	39840.6	339	29498.5	10342.1	294.2	33990	360.1	27770	6220
M <sub>6</sub>	143.5	252	39682.5	344.5	29027.5	10655	299.5	33388	364.3	27449	5939
M <sub>7</sub>	146.2	252	39682.5	336	29761.9	9920.6	295	33898	361.5	27662	6236
M <sub>8</sub>	149.7	252	39682.5	345	28985.5	10697	300	33333	363.4	27517	5816
M <sub>9</sub>	150.5	251.5	39761.4	340.5	29368.5	10329.29	299.5	33388	364.3	27449	5939

*Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo A en estado dipolos libres y en fase precipitada a 200°C.*

Los resultados la Tabla N° 9 corresponden a la Figura 4.9, donde se muestran los espectros de absorción de los iones en estado de dipolos libres con un valor promedio de 10Dq de 10381.3cm<sup>-1</sup> y para la fase dihaluro de 6119.5 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 4.9.-** Espectros de absorción del KBr:Eu<sup>2+</sup> del Grupo A. a) ión de europio en dipolos libres, b) en fase dihaluro.

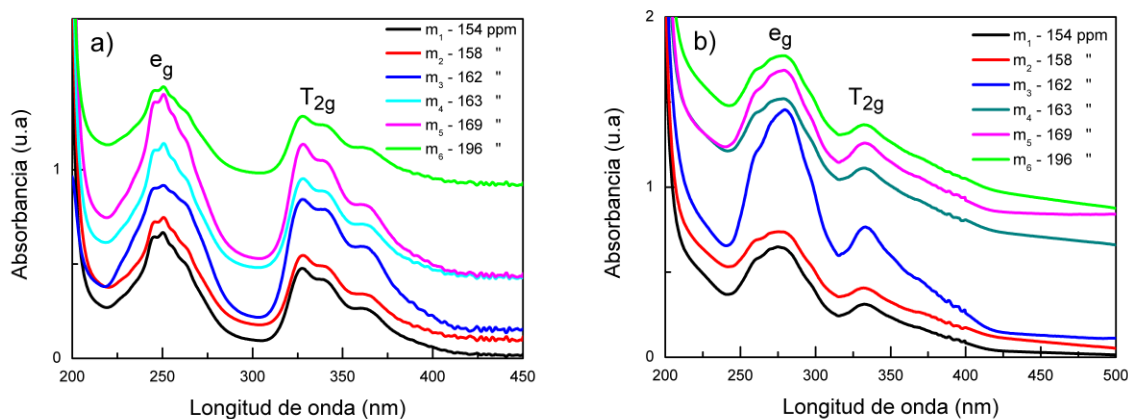
En la Figura 4.9 se puede observar claramente que los espectros tienen un desplazamiento hacia el IR y la estructura de las bandas cambia drásticamente, si bien existen dos bandas de energía, la banda de alta energía se ensancha y desplaza considerablemente hasta 50 nanómetros y la banda de baja energía aproximadamente 20 nanómetros y disminuye fuertemente su absorbancia.

**Tabla N° 10**

Grupo B	Conc. de imp. ppm	Dipolos libres					Fase Dihaluro: 200 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
M <sub>1</sub>	154.3	251.5	39761.4	341	29325.5	10435.9	295.9	33795	362	27624	6171
M <sub>2</sub>	157.8	251.5	39761.4	339.5	29455	10306.4	296.4	33738	362.9	27555	6183
M <sub>3</sub>	162	252.5	39603.9	344	29069.7	10534.2					
M <sub>4</sub>	162.4	253	39525.6	342	29239.7	10285.9	298.2	33534	361.4	27670	5864
M <sub>5</sub>	168.9	252.5	39603.9	340.5	29368.5	10235.4	298.4	33512	361.2	27685	5827
M <sub>6</sub>	196.2	252	39682.5	340.5	29368.5	10314	296.2	33760	360.8	27716	6044

*Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo B en estado dipolos libres y en fase precipitada a 200°C.*

Los resultados de la Tabla N° 10, muestran los espectros de absorción de las muestras en el grupo B en dipolos libres tiene un valor promedio del 10Dq de 10352cm<sup>-1</sup> y para la fase precipitada tipo Dihaluro 6017.8 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 4.10.- Espectros de absorción del KBr:Eu<sup>2+</sup> del Grupo B.**  
*a) ión de europio en dipolos libres, b) en fase dihaluro.*

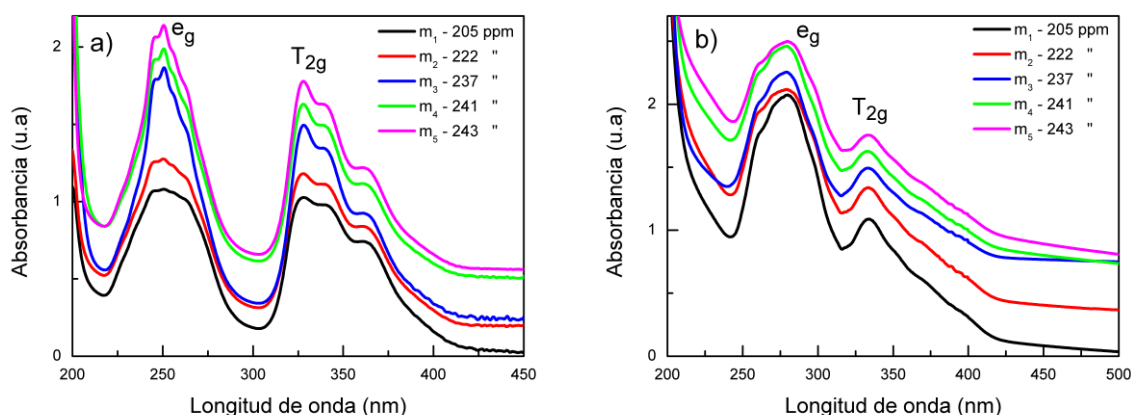
En la Figura 4.10 se observa que los espectros tienen un desplazamiento hacia el IR, y el valor 10Dq va decreciendo conforme se incrementa la cantidad de impurezas.

En la Tabla N° 11 se muestran los resultados de los espectros de absorción que corresponden al análisis de la Figura 4.11, para las muestras en estado de dipolos libres tiene un valor promedio 10Dq de 10434.8 cm<sup>-1</sup> y para la fase precipitada tipo dihaluro de 5636 cm<sup>-1</sup>. Se puede observar que mientras más impurezas tienen las muestras en la fase dihaluro el valor de 10 Dq decrece.

**Tabla N° 11**

Grupo C	Conc. de imp.	Dipolos libres					Fase Dihaluro: 200 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
ppm	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
M <sub>1</sub>	204.9	252.5	39603.9	345	28985.5	10618.4	303.4	32959	365	27397	5562
M <sub>2</sub>	221.6	252.5	39603.9	344	29069.7	10534.2	301.9	33123	362.9	27555	5568
M <sub>3</sub>	236.9	253	39525.6	342.5	29197	10328.6	300.6	33266	363	27548	5718
M <sub>4</sub>	241	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	300.7	33255	363	27548	5707
M <sub>5</sub>	242.6	253	39525.6	342.5	29197	10328.6	302	33112	363.8	27487	5625

Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo C en estado de dipolos libres y en fase precipitada a 200°C.



**Figura 4.11.-** Espectros de absorción del KBr:Eu<sup>2+</sup> del Grupo C. a) ión de europio en dipolos libres, b) en fase dihaluro.

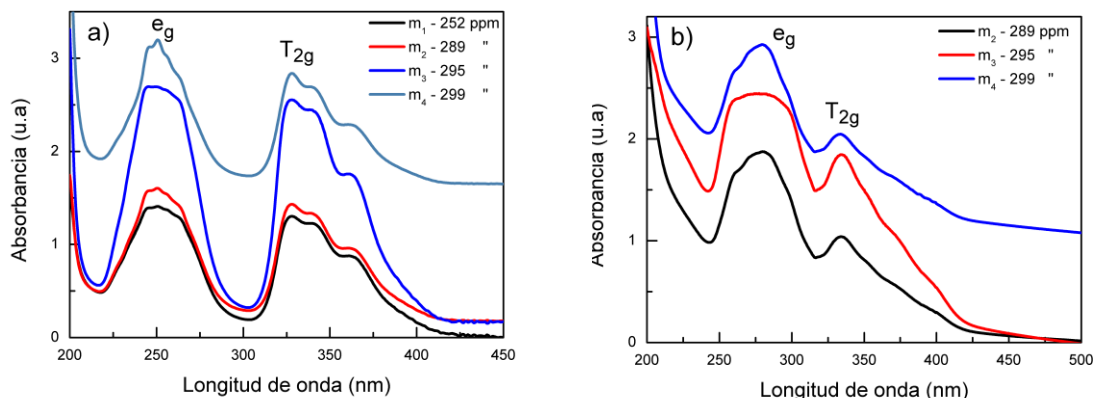
**Tabla N° 12**

Grupo D	Conc. de imp.	Dipolos libres					Fase Dihaluro: 200 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
ppm	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
M <sub>1</sub>	252	252.5	39603.9	344	29069.7	10534.2	304.9	32797	364.9	27404	5393
M <sub>2</sub>	289.1	252.5	39603.9	344	29069.7	10534.2	304.1	32882	365.3	27374	5508
M <sub>3</sub>	295.1	253	39525.6	344.5	29027.5	10498.1	304.6	32829	367.4	27218	5611
M <sub>4</sub>	299.2	253	39525.6	342.5	29197	10328.6	302.9	33014	363.4	27515	5499

Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo D en estado de dipolos libres y en fase precipitada a 200°C.

La Tabla N° 12, muestra los valores espectroscópicos de la Figura 4.12. Los espectros de absorción en dipolos libres, tienen un 10Dq en promedio de 10473.8cm<sup>-1</sup> y para la fase precipitada tipo dihaluro tienen un promedio de 10Dq de 5502.7 cm<sup>-1</sup>. Aunque son relativamente pocas muestras en este grupo se logra apreciar que conserva la tendencia

analizada en los grupos anteriores, la banda de alta energía se sigue desplazando hacia el IR. Mientras que la banda de baja energía se mantiene aproximadamente en la misma posición.

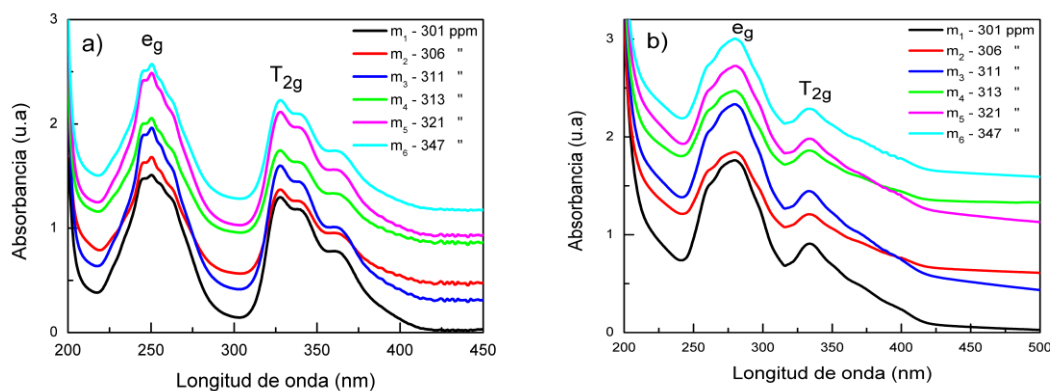


**Figura 4.12.-** Espectros de absorción del  $KBr:Eu^{2+}$  del Grupo D.  
a) ión de europio en dipolos libres b) en fase dihaluro.

**Tabla N° 13**

Grupo E	Conc. de imp. ppm	Dipolos libres					Fase Dihaluro: 200 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>		
M <sub>1</sub>	301.4	252.5	39603.9	343	29154.5	10449.4	304	32894	364.8	27412	5482
M <sub>2</sub>	305.9	252.5	39603.9	341.5	29282.5	10321.4	300.6	33266	362.4	27593	5673
M <sub>3</sub>	311.3	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	302.8	33025	363.9	27480	5545
M <sub>4</sub>	312.9	252	39682.5	341.5	29282.5	10400	301	33222	363.5	27510	5712
M <sub>5</sub>	320.6	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	304.4	32851	365.2	27382	5469
M <sub>6</sub>	346.5	252.5	39603.9	341.5	29282.5	10321.4	303.3	32970	364.8	27412	5558

Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de  $KBr:Eu^{2+}$  correspondientes al grupo E en estado de fase disuelta y en fase precipitada a 200°C.



**Figura 4.13.-** Espectros de absorción del  $KBr:Eu^{2+}$  del Grupo E.  
a) ión de europio en dipolos libres, b) en fase dihaluro.

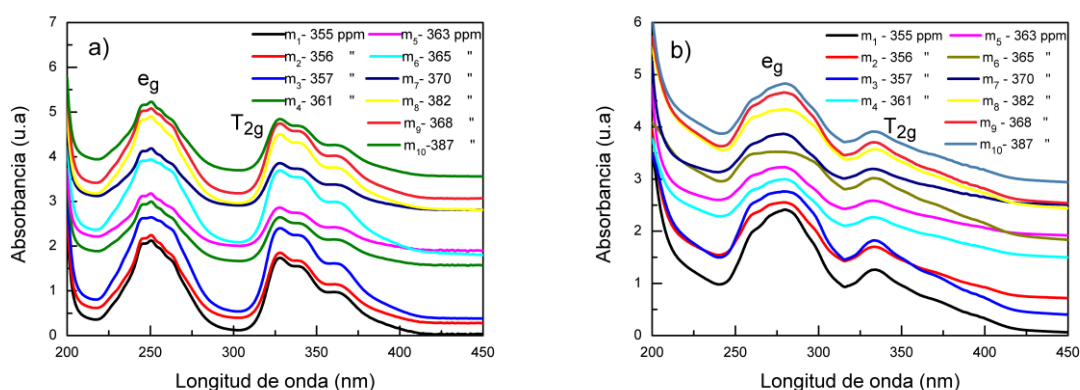
En la Tabla N° 13, se muestran los resultados de los espectros de absorción correspondientes a la Figura 4.13, cuyos valores promedio del 10Dq para ambas fases son:  $10370.1\text{cm}^{-1}$  y para la fase dihaluro  $5573\text{cm}^{-1}$ . Se observa que la primera y segunda banda se sigue desplazando hacia el IR y el valor de 10Dq va disminuyendo.

Para el grupo F (ver Tabla N° 14 y Figura 4.14) los valores promedio de la fase disuelta del 10Dq son de  $10374.7\text{cm}^{-1}$  y para la fase precipitada, tienen un promedio del 10Dq de  $5319.3\text{cm}^{-1}$ , conservando la tendencia de los valores del 10Dq conforme se incrementa la concentración de impurezas.

**Tabla N° 14**

Grupo F	Conc. de imp. ppm	Dipolos libres					Fase Dihaluro: 200°C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
nm	$\text{cm}^{-1}$	Nm	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	nm	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$		
M <sub>1</sub>	355.2	253	39525.6	343	29154.5	10371.1	303.6	32938	364.4	27442	5496
M <sub>2</sub>	355.3	253	39525.6	342.5	29197	10328.6	304.9	32797	363.4	27517	5280
M <sub>3</sub>	356.6	253	39525.6	344	29069.7	10455.9	307.7	32499	365.6	27352	5147
M <sub>4</sub>	360.6	252.5	39603.9	341.5	29282.5	10321.4	306	32679	365.8	27337	5342
M <sub>5</sub>	363.2	252.5	39603.9	341	29325.5	10278.4	304.2	32873	362.6	27578	5295
M <sub>6</sub>	365.3	252.5	39603.9	343.5	29112	10491.9	305.6	32722	364.6	27427	5295
M <sub>7</sub>	369.8	252.5	39603.9	342	29239.7	10364.2	304.4	32851	363.7	27495	5356
M <sub>8</sub>	382.3	252.5	39603.9	342.5	29197	10406.9	305.9	32690	365.5	27359	5331
M <sub>9</sub>	368.4	252.5	39603.9	342.5	29197	10406.9	304.5	32840	364.2	27457	5383
M <sub>10</sub>	386.9	252.5	39603.9	341.5	29282.5	10321.4	303.6	32938	361.4	27670	5268

*Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo F en dipolos libres y en fase precipitada a 200°C.*



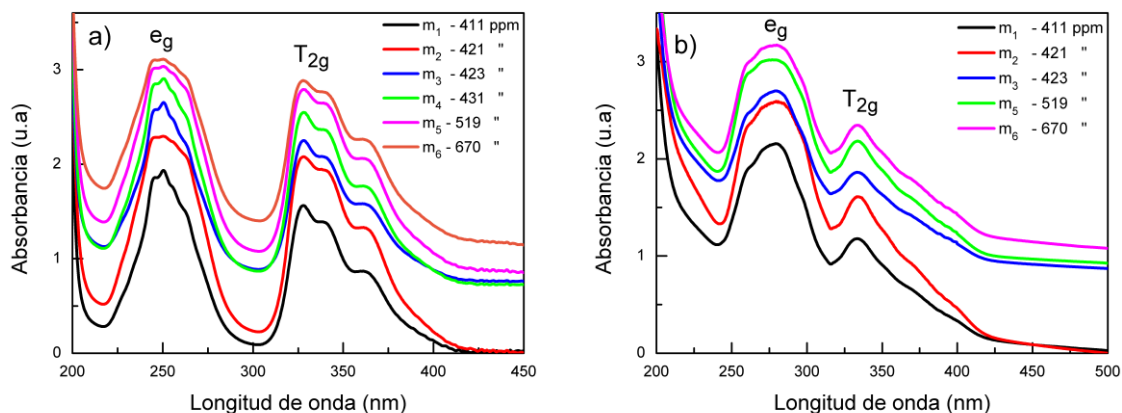
**Figura 4.14.-** Espectros de absorción del KBr:Eu<sup>2+</sup> del Grupo F. a) ión de europio en estado de dipolos libres, b) en fase dihaluro.

**Tabla N° 15**

Grupo G	Conc. de imp. ppm	Dipolos libres					Fase Dihaluro: 200 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>		
M <sub>1</sub>	411.2	252.5	39603.9	342.5	29197	10406.9	307.7	32499	365.6	27352	5147
M <sub>2</sub>	420.9	253	39525.6	344	29069.7	10455.9	304.9	32797	363.4	27517	5280
M <sub>3</sub>	423.3	252.5	39603.9	342.5	29197	10406.9	304.4	32851	363.7	27495	5356
M <sub>4</sub>	431.2	253	39525.6	343	29154.5	10371.1	303.6	32938	364.4	27442	5496
<b>Grupo H</b>											
M <sub>1</sub>	518.9	253	39525.6	343.5	29112	10413.6					
M <sub>2</sub>	669.9	252.5	39603.9	343.5	29112	10491.9	304.2	32873	362.6	27578	5295

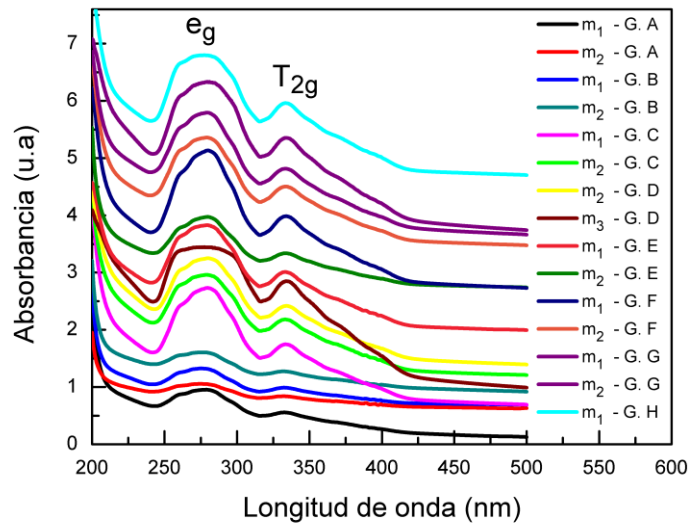
Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes a los grupos G y H en estado de fase disuelta y en fase precipitada a 200°C.

En la Tabla N° 15 y Figura 4.15 se presentan los valores para los grupos G y H. Los valores promedio en dipolos libres es de 10Dq es de 10410.2cm<sup>-1</sup> y para la fase dihaluro es de 5319.8cm<sup>-1</sup>. La única muestra del grupo H con alta concentraciones de europio en la fase precipitada tipo dihaluro tiene un valor de 10Dq de 5295cm<sup>-1</sup>.



**Figura 4.15.-** Espectros de absorción del KBr:Eu<sup>2+</sup> de los Grupos G y H: a) ión de europio en dipolos libres b) en fase dihaluro.

Con las muestras en fase dihaluro se comprueba que al incrementarse la cantidad de europio las posiciones de las bandas se desplazan hacia la región IR. Para la primera banda de absorción o banda de alta energía el desplazamiento llega a ser de ~ 8 nm y la segunda banda o banda de baja energía el desplazamiento es pequeño ~ 2 nm. Es decir la primera banda se va acercando a la segunda banda, disminuyendo su valor de 10Dq en 825 cm<sup>-1</sup>, esto se observa en la Figura 4.16.



**Figura 4.16.-Grupos en fase Dihaluro (almacenadas a 200°C)**

Cuando se incrementa la cantidad de impurezas en las fases tipo Suzuki y dihaluro, las respectivas bandas de absorción se desplazan. Para la fase Suzuki la primera banda permanece casi sin variaciones, pero la segunda banda se desplaza. En fase dihaluro, la primera banda se desplaza hacia la segunda banda, permaneciendo esta casi sin variación.



### 4.3.- ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ABSORCIÓN

Los parámetros espectroscópicos obtenidos de los espectros de absorción de las muestras sometidas a diferentes temperaturas de almacenamiento reportan valores muy diferentes del campo cristalino, 10Dq. La tendencia de cada uno de ellas se muestra en las gráficas y tablas siguientes.

#### 4.3.1.- Fase tipo Suzuki.

Un objetivo de la presente Tesis es considerar la aportación del incremento de las impurezas en las muestras. Como se menciona las muestras fueron separadas por cantidad de impurezas de europio. Los resultados de estos estudios muestran que al incrementarse las impurezas en aproximadamente 500 ppm el valor del campo cristalino aumenta en promedio  $750 \text{ cm}^{-1}$ . Considerando que existe una mayor cantidad de impurezas dispersas en el cristal es de suponer que afectan significativamente la interacción entre el ión impureza y la red cristalina originando un aumento del campo. Recordando que la fase Suzuki es una fase coherente, la distribución de las nanoestructuras en la matriz hacen que haya una mayor interacción constructiva y que aumente el valor de 10Dq. Los valores del campo cristalino se muestran en la Tabla N° 16 y la gráfica de la tendencia se muestra en la Figura 4.17.

**Tabla N° 16**

Iones de $\text{Eu}^{2+}$ (ppm)	10Dq ( $\text{cm}^{-1}$ )
124	11073
170	11040
228	11074
278	10830
320	11273
374	11365
418	11317
626	11823

Tabla de valor de 10Dq para las muestras en fase de Suzuki.

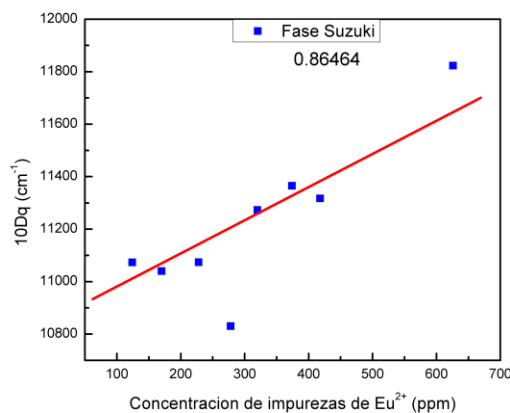


Figura 4.17.- Relación de con la concentración de impurezas con los valores del 10Dq.

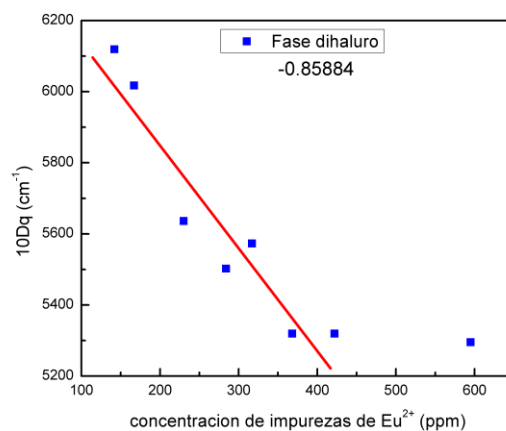
### 4.3.2.- Fase tipo Dihaluro.

De acuerdo a los valores mostrados en la Tabla N° 17, los resultados de estos estudios muestran que al incrementarse las impurezas en aproximadamente 500 ppm el valor del campo cristalino disminuye en promedio  $824 \text{ cm}^{-1}$ . Considerando que aunque existe una mayor cantidad de impurezas dispersas en el cristal, suponemos que la distribución de las nanoestructuras en la matriz hace que haya una disminución significativa del valor del 10Dq. La interacción entre el ión impureza y la red cristalina se afectan ya que la fase tipo dihaluro no es coherente con la matriz y por tanto se detecta una disminución significativa del campo, ver Figura 4.18.

**Tabla N° 17**

Iones de $\text{Eu}^{2+}$ (ppm)	10Dq ( $\text{cm}^{-1}$ )
142	6119
167	6017
230	5636
284	5502
317	5573
368	5319
422	5319
595	5295

Tabla de valor de 10Dq para las muestras en fase tipo Dihaluro.



**Figura 4.18.-** Relación de con la concentración de impurezas con los valores del 10Dq.

#### 4.4.- ESPECTROS DE EMISIÓN.

La emisión de los cristales  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  en cualquiera de las dos fases que se ha estudiado, corresponde a la transición de la componente  $t_{2g}$  de la configuración  $4f^6 5d$  al estado base  $4f^7$  ( $^8S_{7/2}$ ). La posición de la banda de emisión estará de acuerdo a la temperatura de almacenamiento y a la cantidad de impurezas.

El espectro de emisión del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  para una muestra recién templada está alrededor de 420 nm y esa posición es debida a los complejos europio-vacancia o dipolos libres [3-5].

##### 4.4.1.- Fase tipo Suzuki: Resultados de las muestras almacenadas a 100 °C

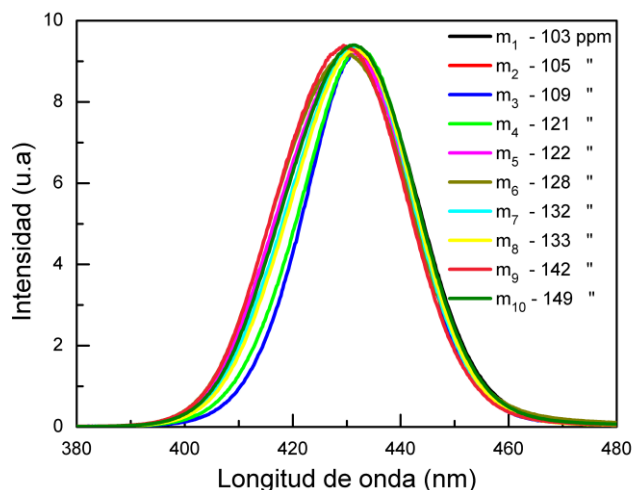
Los resultados que a continuación se presentan corresponden a los espectros de emisión en su fase Suzuki correspondientes a cada grupo antes mencionados.

**Tabla N° 18**

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
<b>M<sub>1</sub></b>	103.5	431.4	29.3	0.1964
<b>M<sub>2</sub></b>	105	431	28.3	0.1897
<b>M<sub>3</sub></b>	108.5	432.4	23.2	0.1539
<b>M<sub>4</sub></b>	120.7	432.4	24.6	0.1635
<b>M<sub>5</sub></b>	121	430.4	28.3	0.1901
<b>M<sub>6</sub></b>	127.7	430.2	29	0.1954
<b>M<sub>7</sub></b>	131.5	431.6	26.7	0.1787
<b>M<sub>8</sub></b>	132.8	431.6	26.7	0.1783
<b>M<sub>9</sub></b>	141.8	429.4	30	0.1888
<b>M<sub>10</sub></b>	149.1	431.3	28.2	0.1888

*Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  correspondientes al grupo A en fase Suzuki.*

Para el grupo A, en la Tabla N° 18 presentamos los valores de los picos de emisión del 429.4 al 432.4 nm, (ver Figura 19) también se observa que las bandas tienen un ancho medio variable. Se puede observar que existe una tendencia que a mayor corrimiento en longitud de onda del pico de emisión, el ancho de la banda se reduce.



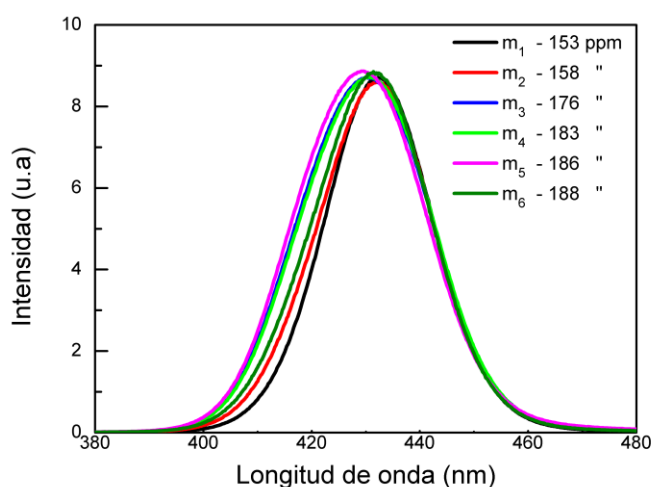
**Figura 4.19.- Grupo A, muestras en fase tipo Suzuki**

**Tabla N° 19**

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
M <sub>1</sub>	153	432.4	23.3	0.1545
M <sub>2</sub>	158	432	24.9	0.1658
M <sub>3</sub>	176	430.2	28.7	0.1928
M <sub>4</sub>	183	430.6	26.4	0.178
M <sub>5</sub>	186	429.2	28.6	0.193
M <sub>6</sub>	186	431.4	25.6	0.1711

*Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo B en fase Suzuki.*

Para la Tabla N° 19 (grupo B), correspondiente a la Figura 4.20, se puede observar que el ancho de banda se reduce cuando las posiciones de los picos se desplazan a mayor longitud de onda.



**Figura 4.20.- Grupo B, muestras en fase tipo Suzuki**

**Tabla N° 20**

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
M <sub>1</sub>	207	432.2	28.1	0.1864
M <sub>2</sub>	220	432	23.9	0.1588
M <sub>3</sub>	230	432.8	21.8	0.1444
M <sub>4</sub>	234	432.6	22	0.1458
M <sub>5</sub>	236	432	23	0.1525
M <sub>6</sub>	241	432	27.7	0.1838

*Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo C en fase Suzuki.*

Para el grupo C, los datos de la Tabla N° 20 muestran que hay anchos de banda diferentes para posiciones similares del pico de emisión, pero se puede observar (ver Figura 4.21) que estas variaciones son respecto al centro y no tendidas a la izquierda como en los dos casos anteriores.

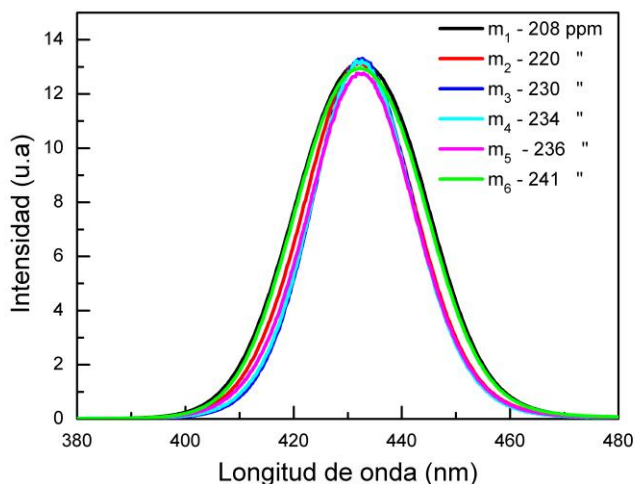


Figura 4.21.- Grupo C, muestras en fase tipo Suzuki

**Tabla N° 21**

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
$M_1$	260	432.8	28.5	0.1888
$M_2$	277	432	26.8	0.1787
$M_3$	279	432.4	24.7	0.1642
$M_4$	295	432.2	27.3	0.1811

Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de  $KBr:Eu^{2+}$  correspondientes al grupo D en fase Suzuki.

Para la Tabla N° 21, correspondiente a la Figura 4.22 y grupo D, observamos que la cantidad de impurezas son muy semejantes entre ellas y la posición del pico de emisión tiene valores similares pero con anchos de banda que tienden a la derecha.

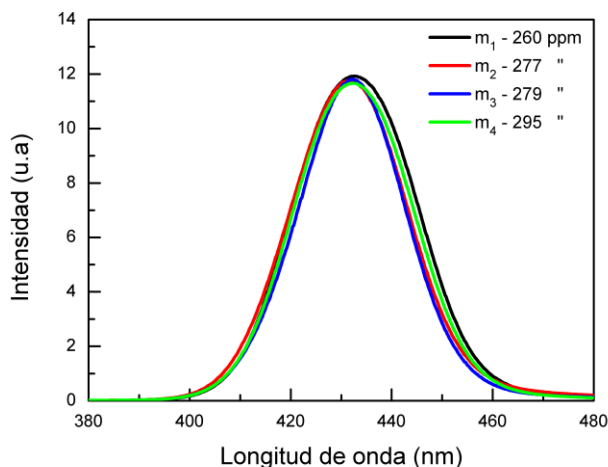


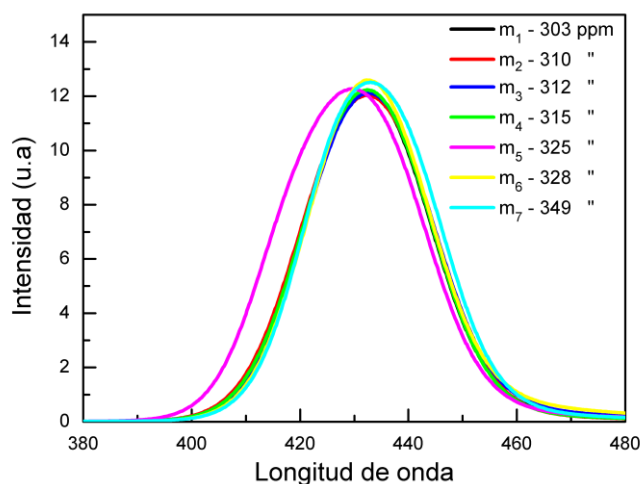
Figura 4.22.- Grupo D, muestras en fase tipo Suzuki

**Tabla N° 22**

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
M <sub>1</sub>	303	432.2	26.8	0.1778
M <sub>2</sub>	310	432.2	28	0.1857
M <sub>3</sub>	312	432.2	27.2	0.1801
M <sub>4</sub>	315	432.4	26.9	0.1784
M <sub>5</sub>	325	429.6	30.9	0.2084
M <sub>6</sub>	328	432.4	26.3	0.1742
M <sub>7</sub>	349	433	27.8	0.1836

*Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo E en fase tipo Suzuki*

Con el incremento de las impurezas, se mantiene un ancho de banda que tiende a la derecha con picos de emisión en posiciones similares. El comportamiento del grupo E es parecido al del grupo D. (ver Tabla N° 22 y Figura 4.23)



**Figura 4.23.- Grupo E, fase tipo Suzuki**

**Tabla N° 23**

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
M <sub>1</sub>	352	433.4	24.2	0.1598
M <sub>2</sub>	354	433.4	24	0.1585
M <sub>3</sub>	364	432.8	23.5	0.1554
M <sub>4</sub>	371	433.2	24	0.1583
M <sub>5</sub>	376	433.6	24.8	0.1634
M <sub>6</sub>	378	433.4	24.4	0.1611
M <sub>8</sub>	384	433	22.5	0.1488
M <sub>9</sub>	385	433	23.9	0.1579
M <sub>10</sub>	394	432.8	22.7	0.1501

*Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo F en fase Suzuki*

Para la Tabla N° 23, le corresponde la Figura 4.24 del grupo F, vemos que los picos de emisión tienen comportamiento similar y son bastante uniformes, la energía del ancho de

banda es de 0.157 eV. La desviación hacia la derecha es mínima comparada con la de los grupos anteriores. A cantidades mayores de 300 ppm de impurezas de europio, las bandas de emisión mantienen un pico  $\sim 433$  nm y el ancho de la banda es más estable.

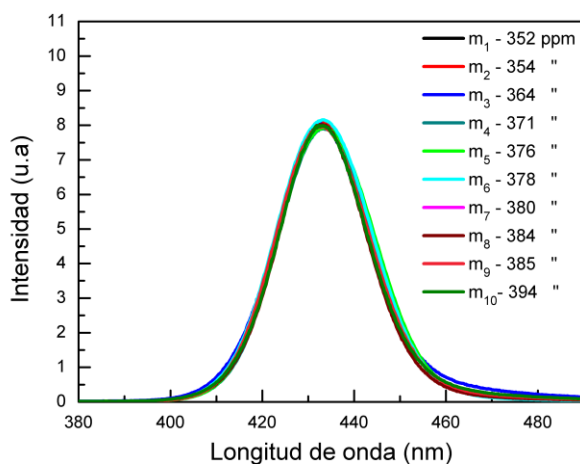


Figura 4.24.- Grupo F, fase tipo Suzuki

**Tabla N° 24**

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
M <sub>1</sub>	404	432.8	27.7	0.1832
M <sub>2</sub>	415	432.8	27.5	0.1821
M <sub>3</sub>	435	432.6	28.2	0.1865
<b>Grupo H</b>				
M <sub>1</sub>	626	432.4	27	0.1788

Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de  $KBr:Eu^{2+}$  correspondientes a los grupos G y H en fase Suzuki.

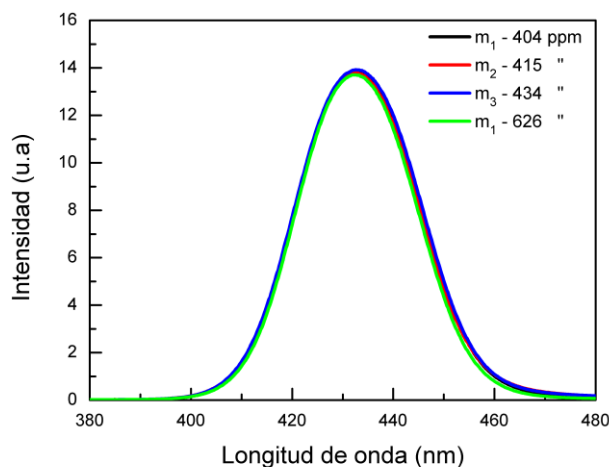


Figura 4.25.- Grupos G y H, fase tipo Suzuki

De la Tabla N° 24 se registran los valores correspondientes al grupo G y la muestra de H. En fase de Suzuki, se observa que una mayor cantidad de impurezas el pico de la banda se desplaza a longitudes de onda más larga, pero la dispersión de los anchos de

banda se anula, es decir los anchos de banda se mantiene más estables, aunque se incrementan conforme se agrega más impurezas a la muestra, como se observan en la Figura 4.25.

#### 4.4.2.- Fase Dihaluro: Resultados de las muestras almacenadas a 200 °C

Los espectros de emisión que se presentan a continuación, corresponden a la fase dihaluro, esta fase se formó al almacenar las muestras a 200 °C por un periodo de 24 semanas. Estos espectros de emisión poseen tres bandas de emisión convolucionadas:  $\lambda_1$ , dipolos libres (~ 420 nm);  $\lambda_2$ , dihaluro (~ 428 nm) y  $\lambda_3$ , plateletas (~ 454 nm). Para poder determinar el valor de cada espectro se hizo una deconvolución de la curva usando el programa PeakFit v4.12. Ver Figura 4.26.

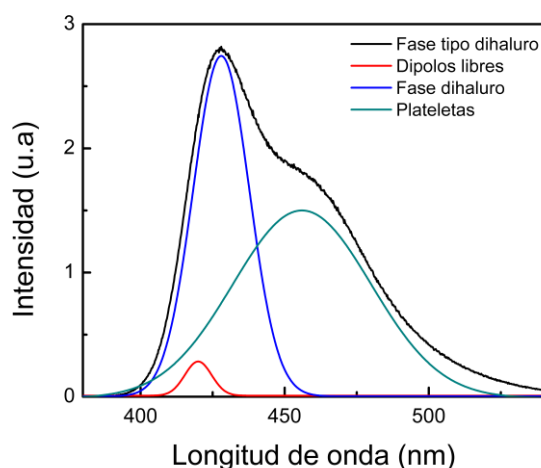


Figura 4.26.- Deconvolución del espectro de emisión del  $KBr:Eu^{2+}$  en fase dihaluro.

**Tabla N° 25**

Grupo A	Longitud de onda (nm)		
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
M <sub>2</sub>	420.84	427.99	455.9
M <sub>3</sub>	420.84	427.77	452.04
M <sub>4</sub>	420.19	425.61	451.6
M <sub>5</sub>	420.19	426.91	451.39
M <sub>6</sub>	420.84	427.99	452.9
M <sub>7</sub>	420.19	427.12	452.09
M <sub>8</sub>	420.19	428.64	455.5
M <sub>9</sub>	420.84	427.77	456.8

Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de  $KBr:Eu^{2+}$  correspondientes al grupo A en fase Dihaluro.

Los resultados presentados en la Tabla N° 25 corresponden a la Figura 4.27, en esta fase dihaluro se encuentran tres longitudes de onda para cada espectro, los tres valores promedio encontrados son: 420.5, 427.5 y 453.5 nm. El primer valor es de los dipolos libres, el segundo de la fase Dihaluro estable y el tercero de una fase metaestable o plateletas.



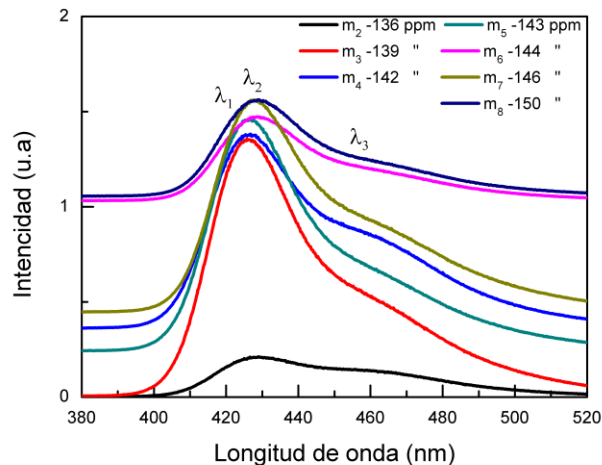


Figura 4.27.- Grupo A, fase Dihaluro

Tabla N° 26

Grupo B	Longitud de onda (nm)		
Muestras	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
M <sub>1</sub>	420.36	426.95	453.81
M <sub>2</sub>	419.5	426.26	454.16
M <sub>3</sub>	420.02	427.12	453.64
M <sub>4</sub>	420.36	427.47	451.91
M <sub>5</sub>	420.19	426.6	455.89
M <sub>6</sub>	420.71	426.95	452.61

Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de  $KBr:Eu^{2+}$  correspondientes al grupo B en fase dihaluro.

En la Tabla N° 26 se muestran los valores de las longitudes de onda de los espectros de emisión de la Figura 4.28, correspondiente al grupo B. Los picos de emisión de las tres bandas son: 420.1, 427, 454 nm.

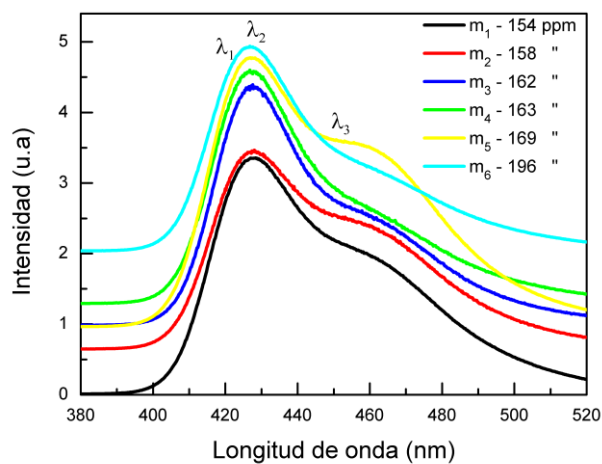


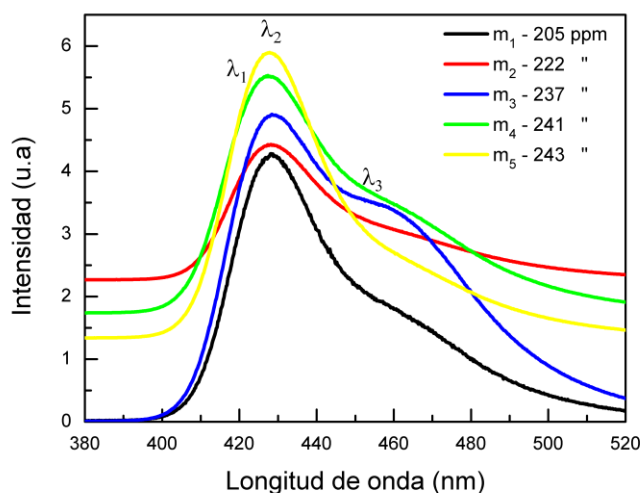
Figura 4.28.-Grupo B fase dihaluro

**Tabla N° 27**

Grupo C	Longitud de onda (nm)		
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
M <sub>1</sub>	420	427.9	452.7
M <sub>2</sub>	420.7	427.6	451.2
M <sub>3</sub>	420.54	428.16	451.91
M <sub>4</sub>	420.71	427.82	448.96
M <sub>5</sub>	420.19	427.82	450.87

*Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondiente al grupo C en fase dihaluro.*

En la Tabla N° 27 se muestran los distintos valores de las longitudes de onda de los espectros de emisión mostrados en la Figura 4.29, del grupo C. Los valores de la longitud onda de los dipolos libres a 420.4 nm y la de fase dihaluro a 427.8 nm permanecen similares a las anteriores, pero en la banda metaestable se aprecia un pequeño corrimiento hacia el UV.



*Figura 4.29.-Grupo C, fase dihaluro*

**Tabla N° 28**

Grupo D	Longitud de onda (nm)		
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
M <sub>1</sub>	420.02	427.8	451.9
M <sub>2</sub>	420	428.3	450.8
M <sub>3</sub>	420.02	429.03	451.04
M <sub>4</sub>	420.54	428.34	455.5

*Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondiente al grupo D en fase dihaluro.*

La Tabla N° 28 muestra los valores de las longitudes de onda de los espectros de emisión de la Figura 4.30, del grupo D. La posición de la longitud de onda de la banda

de dipolos libres a 420 nm, no sufren mayor desplazamiento con respecto a los grupos anteriores, pero la emisión de la fase dihaluro ( $\sim 428$  nm) la banda se desplaza ligeramente a la región IR y la banda metaestable tiende hacia el UV.

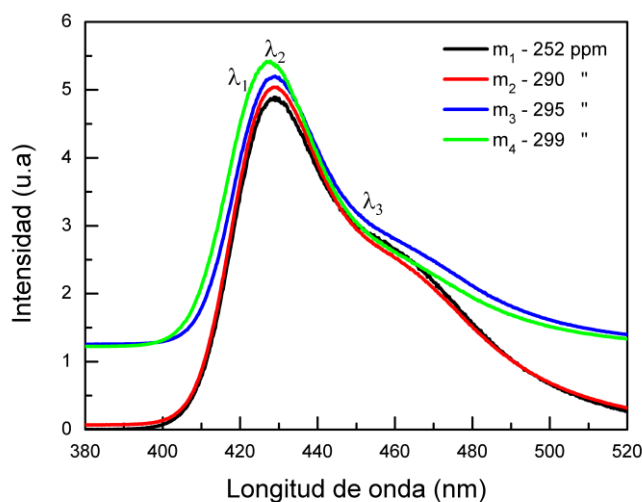


Figura 4.30.- Grupo D, fase dihaluro

**Tabla N° 29**

Grupo E	Longitud de onda (nm)		
Muestras	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_2$
M <sub>1</sub>	420.1	428.3	452
M <sub>2</sub>	420.36	428.68	453.47
M <sub>3</sub>	420.36	428.86	446.53
M <sub>4</sub>	420.36	428.68	454.68
M <sub>5</sub>	420.19	427.30	447.05
M <sub>6</sub>	420.02	427.82	448.44

Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondiente al grupo E en fase dihaluro.

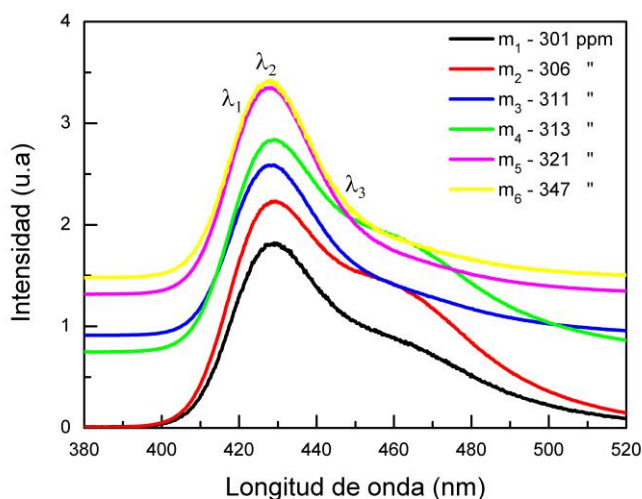


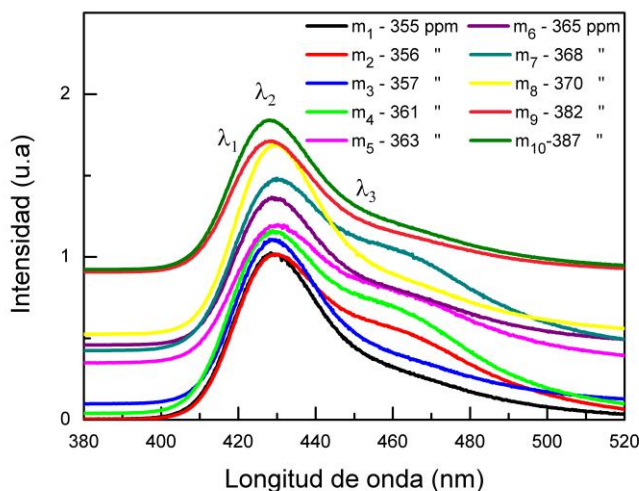
Figura 4.31.- Grupo E, fase dihaluro

Las Tablas N° 29, 30 y 31 presentan las posiciones de los espectros de emisión de las Figuras 4.31, 4. 32 y 4.33, de los grupos F,G y H, respectivamente. La variación de la cantidad de impurezas a partir de 300 ppm parece no afectar las posiciones de las bandas de emisión, puesto que no varían significativamente; dipolos libres en 420.2 nm, la fase dihaluro a 428.3 y la fase metaestable o plateletas a 450.7 nm.

**Tabla N° 30**

Grupo F	Longitud de onda (nm)		
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
M <sub>1</sub>	420	428.68	447.4
M <sub>2</sub>	420.19	428.5	452.4
M <sub>3</sub>	420.02	428.86	451.21
M <sub>4</sub>	420.54	428.16	451.7
M <sub>5</sub>	420.36	429.03	454.5
M <sub>6</sub>	420.1	429	450
M <sub>7</sub>	420	429	450
M <sub>8</sub>	420.1	429.5	453.1
M <sub>9</sub>	420.1	427.9	450.12
M <sub>10</sub>	420.7	427.6	451

*Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondiente al grupo F en fase dihaluro.*



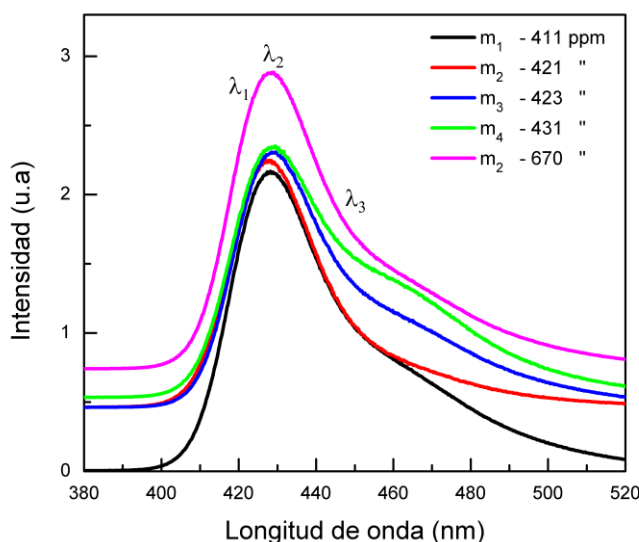
**Figura 4.32.- Grupo F, fase dihaluro**

Las Figuras 4.32 y 4.33 muestran una tendencia a disminuir la intensidad de la banda de plateletas y a hacerse más ancha. Las posiciones de los máximos en longitud de onda de la banda dihaluro y plateletas solo presentan pequeñas variaciones, con tendencias que van al IR y UV, respectivamente.

**Tabla N° 31**

Grupo: G	Longitud de onda (nm)		
	$\lambda_1$	$\lambda_1$	$\lambda_1$
M <sub>1</sub>	420.71	427.79	451.04
M <sub>2</sub>	420	427.99	448.09
M <sub>3</sub>	420.19	428.8	450.6
M <sub>4</sub>	420	428.16	452.6
Grupo: H			
M <sub>3</sub>	420.41	428.64	449

*Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondiente a los grupos G,H en fase dihaluro.*



*Figura 4.33.-Grupos G y H, fase dihaluro*

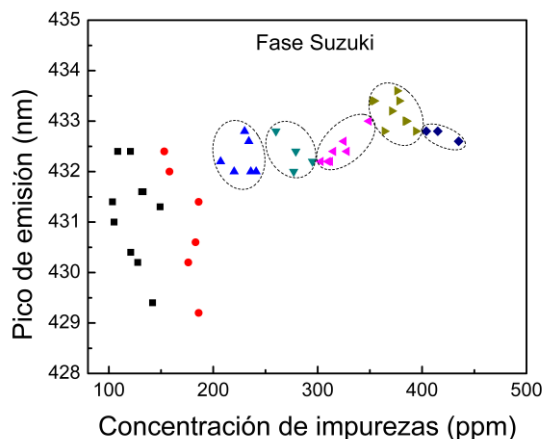
#### 4.5.- ANÁLISIS DE EMISIÓN DEL KBR:EU<sup>2+</sup>.

Se conoce que la posición del pico de emisión del ión europeo en la matriz de KBr, está en relación al tipo de fase que se haya formado en el cristal. Cuando los iones de europio están dispersos en la matriz, solo hay una emisión característica posicionada ~ 420 nm, cuando se incrementa la cantidad de impurezas existe poca dispersión en la posición de longitud de onda, pero cuando por tratamientos térmicos se forman otras fases, la posición del ión europio se ve fuertemente modificada cuando las fases tipo Suzuki o dihaluro están presentes en el cristal. Seguidamente se analizará los espectros de emisión de las muestras y sus tendencias.

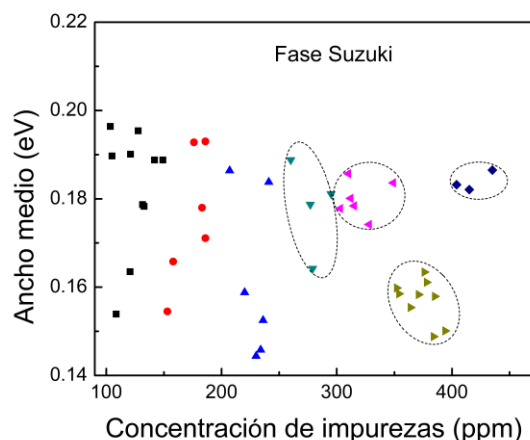
##### 4.5.1.- Fase de Suzuki.

Se conoce que la posición del máximo de emisión del ión europeo en fase de Suzuki se ubica entre 430-433 nm, pero no se había tenido en cuenta la posición del máximo por efectos de la concentración de impurezas. La Figura 4.34 muestra una gran dispersión de las posiciones de longitud de onda entre 429 y 432.5 nm, para los grupos A y B, esto se

supone es debido al efecto del tamaño de las nanoestructuras formadas y la interacción entre ellas en el cristal. Siguiendo en la misma figura, se observa que los grupos C, D, E, F y G donde las impurezas son mayores a 200 ppm, la posición de longitud de onda solo oscila un nanómetro y medio del centro de emisión, ubicándose entre 432 – 433.5 nm. Este comportamiento puede entenderse como que la emisión predominantemente de las nanoestructuras de cierto tamaño influencia en la posición final del pico de emisión del ión europeo.



**Figura 4.34.-** Concentración de impurezas de europio versus la posición del pico de emisión en fase de Suzuki.

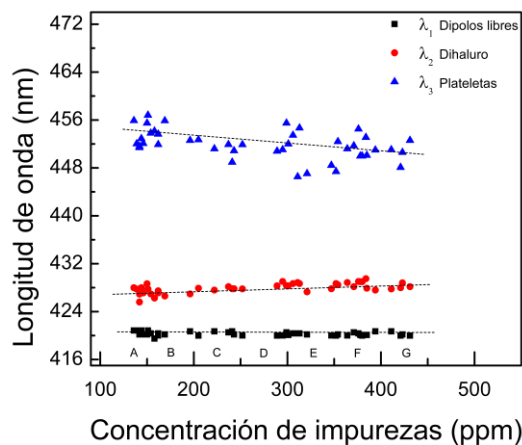


**Figura 4.35.-** Concentración de impurezas de europio versus el ancho medio del pico de emisión en fase de Suzuki.

La Figura 4.35 muestra la variación del ancho medio de la banda de emisión, como se observa alrededor de 300 ppm, el ancho de la banda se mantiene aproximadamente del mismo orden, para bajas concentraciones la dispersión es muy alta, presenta un efecto parecido cuando se grafica en función del pico de emisión. Este comportamiento podría interpretarse en relación al efecto de tamaño de las nanoestructuras, cuando son

pequeñas del orden 50 – 100 nm de diámetro y están dispersas en el cristal, el efecto del campo es mayor sobre ellas y considerando que los espectros de emisión se toman en el volumen (5x5x1 mm) de la muestra, es decir no directamente sobre una nanoestructura la dispersión de los valores tanto de posición en longitud de onda como de ancho de emisión es grande.

**4.5.3.- Fase tipo Dihaluro.** La emisión del ión europio en esta fase está compuesta por la emisión del ión en tres estados;  $\lambda_1$ , dipolos libres (~ 420 nm);  $\lambda_2$ , dihaluro (~ 428 nm) y  $\lambda_3$ , plateletas (~ 454 nm). Esta fase se forma a 200 °C, por lo que se conoce que la posición de la emisión del ión europio en dipolos libres es única, esta aportación se tiene que considerar en todos los espectros de emisión en la fase de dihaluro. Como se observa en la Figura 4.36, los valores de  $\lambda_1$ , son lineales y no presentan cambios en función de la cantidad de impurezas. Para la banda de emisión del dihaluro existe una tendencia de solamente un nanómetro hacia longitudes de onda mayores, como se conoce esta banda es estable y no presenta grandes cambios cuando se incrementa la cantidad de impurezas. Para la banda del estado metaestable o plateletas, el comportamiento es diferente, como se aprecia hay un corrimiento de 4 nm hacia el UV cuando se incrementan la cantidad de impurezas, esta banda se conoce que es inestable e incoherente con la matriz, por lo que su evolución depende de la concentración, por otro lado la intensidad de esta banda va disminuyendo progresivamente, como se verá posteriormente, esto tiene relación con el tamaño de los precipitados formados en esta fase.



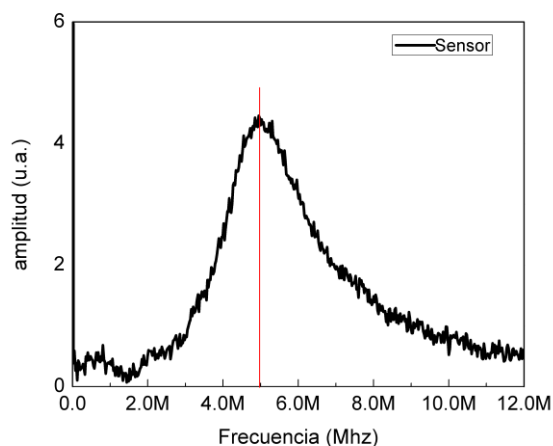
**Figura 4.36.-** Relación de la concentración de impurezas y la longitud de onda en la fase dihaluro.

#### 4.6.- TÉCNICA FOTOACÚSTICA.

Para conocer la respuesta no radiativa durante la formación de las nanoestructuras se usó la técnica fotoacústica. Como se describió en el capítulo dos, esta técnica nos dará información del crecimiento de las nanoestructuras. Recordando que la señal fotoacústica está en función de la absorción y en el caso del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  el coeficiente de absorción se modifica en función del ambiente cristalino, es por tanto lógico suponer que podemos detectar la formación de las nanoestructuras dentro del cristal, mediante la respuesta fotoacústica [5-8].

Para obtener las señales fotoacústicas, usamos un sensor de 5 MHz de frecuencia de respuesta. Las señales se capturaron a 4 microsegundos, después de haber sido promediadas 100 veces.

En la Figura 4.37 se muestra la respuesta fotoacústica del sensor utilizado, donde se observa que el pico de respuesta es a 5MHz.



*Figura 4.37. – Sensor a 5MHz de frecuencia de respuesta*

**4.6.1.- Fase tipo Suzuki: Resultados de las muestras almacenadas a 100 °C.** Las posiciones de las frecuencias de respuesta denominadas  $F_n$ , se muestran en las gráficas correspondientes. Los valores iniciales (**Inic**) son los que se obtuvieron cuando la muestra había sido recientemente calentada a 500 °C para poder disolver estructuras previas que pueden estar en el cristal, producto del crecimiento del mismo. Los valores finales (**Fin**), son después de haber sido mantenidas a 100 °C por periodo de 24 semanas para formar la fase tipo Suzuki.

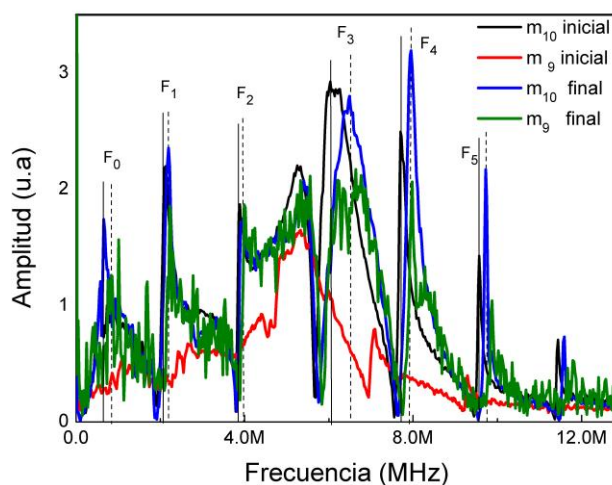
Las posiciones de las frecuencias  $F_0, F_1, F_2, \dots, F_5$ , inicial y final mostradas en la Tabla N° 32 corresponden al grupo A con tratamiento térmico a 100°C. Las muestras 9 y 10 se observan en la Figura 4.38 donde la línea continua corresponde al estado de impurezas disueltas y la línea punteada corresponde a la fase precipitada. Se observa un pequeño desplazamiento de la frecuencia final respecto a la frecuencia inicial hacia la región de frecuencias más altas.



**Tabla N° 32**

Grupo A 100°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	muestra	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.
M <sub>2</sub>	0.53	0.58	1.84	2.09	3.38	3.78	6.84	7.54	8.45	9.34	---	---
M <sub>6</sub>	0.530	0.55	1.96	1.99	3.68	3.71	7.34	7.29	9.09	9.36	---	---
M <sub>8</sub>	0.530	0.58	1.71	1.81	3.18	3.25	6.21	6.79	7.65	8.08	9.11	9.52
M <sub>9</sub>	---	---	2.42	2.22	4.39	3.98	7.09	7.97	9.29	9.87	11.5	11.7
M <sub>10</sub>	0.555	0.65	2.12	2.19	3.88	3.96	7.7	7.95	9.57	9.72	11.4	11.9

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo A en fase de Suzuki*



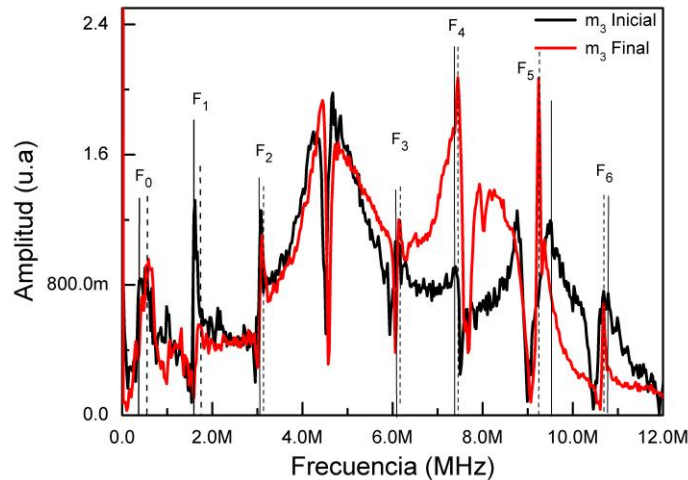
**Figura 4.38.** – Respuesta en frecuencia inicial y final de las muestras  $m_9$  (142 ppm) y  $m_{10}$  (149 ppm) del grupo A, 100°C

**Tabla N° 33**

Grupo B 100°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)		F <sub>6</sub> (MHz)	
	muestra	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.
M <sub>3</sub>	0.505	0.58	1.61	1.69	3.08	3.1	4.67	4.72	6.06	6.13	7.75	7.92	9.49	9.24
M <sub>4</sub>	0.631	0.732	1.66	1.81	3.15	3.18	6.36	6.71	7.65	8.15	9.11	9.79	---	---
M <sub>5</sub>	0.757	0.909	3.3	3.43	6.46	6.99	9.34	9.62	---	---	---	---	---	---
M <sub>6</sub>	1.99	2.02	3.76	3.83	7.29	7.8	8.73	9.44	---	---	---	---	---	---

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo B a 100°C*

Las posiciones de las frecuencias inicial y final  $F_0, F_1, F_2, \dots, F_6$ , mostradas en la Tabla N° 33 corresponden al grupo B con tratamiento térmico a 100°C. La muestra 3 de este grupo se observa en la Figura 4.39 donde la línea continua corresponde al estado de dipolos libres y la línea punteada corresponde a la fase precipitada. Se observa un pequeño desplazamiento de 0 a 5 MHz de la frecuencia final respecto a la frecuencia inicial hacia la región de frecuencias mayores.



*Figura 4.39.- Respuesta en frecuencia inicial y final de la muestra  $m_3$  (183 ppm) del grupo B, 100°C*

Para los grupos C, D y E, los desplazamientos se muestran en las Tablas N° 34, 35 y 36, respectivamente. El comportamiento es el mismo, es decir, los picos de las frecuencias de respuesta se desplazan a frecuencias mayores cuando las nanoestructuras se han formado.

**Tabla N° 34**

Grupo C 100°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.
M <sub>3</sub>	3.71	3.68	6.96	7.12	10.4	10.6	---	---
M <sub>4</sub>	5.07	5.27	7.04	7.14	9.14	9.19	---	---
M <sub>6</sub>	0.58	1.91	1.89	3.48	5.5	5.47	6.96	6.89

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo C a 100°C*

**Tabla N° 35**

Grupo D 100°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.
M <sub>1</sub>	0.808	3.78	3.81	6	6.13	7.39	7.47	---	---	---	---	---
M <sub>2</sub>	0.555	1.99	2.02	3.63	3.66	5.78	5.85	7.19	8.88	8.91	1.05	1.06

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo D a 100°C*

**Tabla N° 36**

Grupo E 100°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.
M <sub>2</sub>	0.404	0.606	1.91	2.04	3.1	3.15	6.33	6.46	9.04	9.24	---	---
M <sub>4</sub>	0.404	0.58	1.43	1.56	3.38	3.68	6.79	7.27	8.81	8.93	10.3	10.6
M <sub>6</sub>	0.631	0.653	2.42	2.67	7.24	7.5	9.72	9.84	---	---	---	---
M <sub>7</sub>	0.707	0.757	1.51	1.54	2.92	4.29	4.39	5.71	5.85	7.12	7.27	8.56

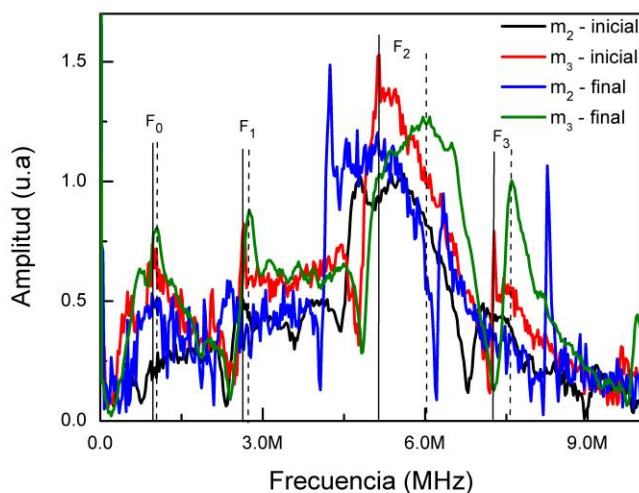
*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo E a 100°C*

Las posiciones de la frecuencia inicial y final  $F_0$ ,  $F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$ , mostradas en la Tabla 37 corresponden al grupo F con tratamiento térmico a  $100^\circ\text{C}$ . Las muestras 2 y 3 de este grupo se observan en la Figura 4.40 donde la línea continua corresponde al estado de impurezas disueltas y la línea punteada corresponde a la fase precipitada. En todos los grupos de muestras, la tendencia es la misma, se desplazan a longitudes de onda mayor, cuando se han formado las nanoestructuras, otro factor a destacar es que al incrementarse la cantidad de impurezas.

**Tabla N° 37**

Grupo F $100^\circ\text{C}$	$F_0$ (MHz)		$F_1$ (MHz)		$F_2$ (MHz)		$F_3$ (MHz)	
	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.	Inic.	Fin.
$M_2$	2.55	2.39	4.67	4.24	4.19	6.33	9.21	8.26
$M_3$	0.959	1.03	2.65	2.75	7.27	7.6	9.64	9.92
$M_7$	0.808	0.808	3.73	3.81	7.32	7.57	9.04	9.39
$M_8$	0.58	0.58	4.19	4.09	8.23	8.1	---	---
$M_{10}$	0.883	0.858	3.3	3	---	---	9.34	8.48

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo F,  $100^\circ\text{C}$*



**Figura 4.40.-** *Respuesta en frecuencia inicial y final de las muestras  $m_2$  (354 ppm) y  $m_3$  (364 ppm) del grupo F,  $100^\circ\text{C}$*

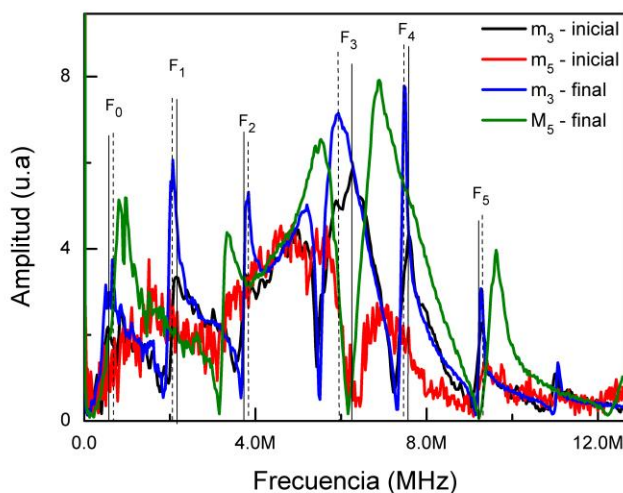
La respuesta fotoacústica no se ve fuertemente modificado por efecto del incremento de la cantidad de impurezas en las muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$ , es decir, no se aprecia sustancialmente influencia en la respuesta final.

**4.6.2. Fase tipo Dihaluro: Resultados de las muestras almacenadas a 200 °C.** En la Tabla N° 38 se muestran las posiciones de la frecuencia inicial y final  $F_0, F_1, F_2, \dots, F_5$ , corresponden al grupo A con tratamiento térmico a 200°C. Las muestras 2 y 3 de este grupo se observan en la Figura 4.41 donde la línea continua corresponde a las frecuencias iniciales (fase disuelta) y la línea punteada corresponde a las frecuencias finales (fase dihaluro). Se observa un desplazamiento de la frecuencia final respecto a la frecuencia inicial hacia frecuencias mayores.

**Tabla N° 38**

Grupo A 200°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin
M <sub>1</sub>	0.858	0.808	2.17	2.24	3.96	4.04	7.9	8.08	9.74	9.84	---	---
M <sub>3</sub>	0.555	0.656	2.09	2.07	3.76	3.83	7.53	7.57	9.29	9.26	---	---
M <sub>5</sub>	1.21	0.959	---	---	3.25	3.33	6.31	6.89	9.31	9.62	---	---
M <sub>7</sub>	0.606	0.555	2.07	2.07	3.73	3.78	7.37	7.57	9.09	9.34	10.84	11.16

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo A a 200°C*

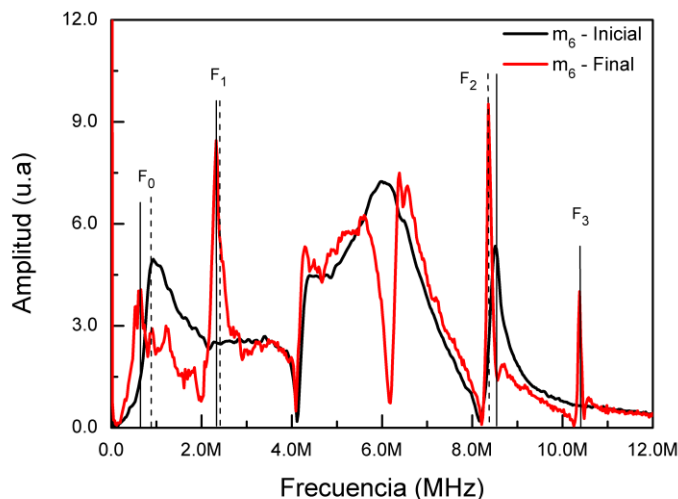


**Figura 4.41.-** Respuesta en frecuencia inicial y final de las muestras  $m_3$  (139 ppm) y  $m_5$  (142 ppm) del grupo A, 200°C

**Tabla N° 39**

Grupo B 200°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin
M <sub>4</sub>	1.01	1.06	2.37	2.42	---	---	6.66	7.17	8.63	8.83	10.75	10.85
M <sub>6</sub>	0.934	0.656	2.32	2.32	8.51	8.35	10.37	10.37	---	---	---	---

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo B a 200°C*



**Figura 4.42.-** Respuesta en frecuencia inicial y final de la muestra  $m_6$  (196 ppm) del grupo B, 200°C

En la Tabla N° 39 se muestran las posiciones de la frecuencia inicial y final  $F_0, F_1, F_2, \dots, F_5$ , corresponden al grupo B con tratamiento térmico a 200°C, para formar la fase dihaluro. La Figura 4.42 presenta las frecuencias de respuesta de la muestra 6, la línea continua corresponde a las frecuencias iniciales (fase disuelta) y la línea punteada corresponde a las frecuencias finales (fase dihaluro). Se observan pequeños desplazamientos de la frecuencia final respecto a la frecuencia inicial hacia las regiones de mayor y menor frecuencia.

**Tabla N° 40**

Grupo C 200°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin
M <sub>4</sub>	0.681	---	1.69	1.71	3.05	3.1	7.55	7.65	8.98	9.11	---	---
M <sub>5</sub>	0.688	0.58	2.12	1.99	3.83	3.81	5.95	5.9	7.47	7.5	9.24	9.16

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo C a 200°C*

Conforme se incrementa la cantidad de impurezas, las posiciones de las frecuencias de respuesta se modifican ligeramente, tendiendo siempre a mayor frecuencia, como se observa en la Tabla N° 40 del grupo C.

En la Tabla N° 41 se muestran las posiciones de la frecuencia inicial y final  $F_0, F_1, F_2, \dots, F_6$ , corresponden a las muestras del grupo D con un tratamiento térmico a 200°C. La Figura 4.43 presenta la respuesta de la muestra 4 de este grupo, se observa pequeños desplazamientos en la frecuencia final respecto a la frecuencia inicial con tendencia hacia las regiones de mayor y menor frecuencia.

**Tabla N° 41**

Grupo D 200°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin
M <sub>3</sub>	1.23	1.16	2.27	2.24	3.25	3.35	6.76	6.84	---	---	---	---
M <sub>4</sub>	0.605	0.58	2.02	1.91	3.48	3.53	6.18	5.8	7.32	7.02	8.78	8.68

Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo D a 200°C

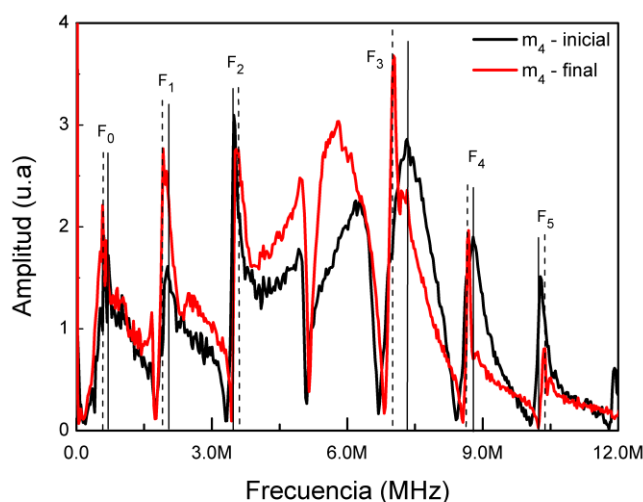


Figura 4.43. - Respuesta en frecuencia inicial y final de la muestra m<sub>4</sub> (299 ppm) del grupo D, 200°C

**Tabla N° 42**

Grupo,E 200°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin
M <sub>3</sub>	0.53	0.53	1.86	1.89	3.45	3.48	6.81	6.86	8.45	8.53	10	10.25
M <sub>5</sub>	0.86	0.732	2.37	2.32	4.42	4.42	---	---	8.84	8.43	---	---

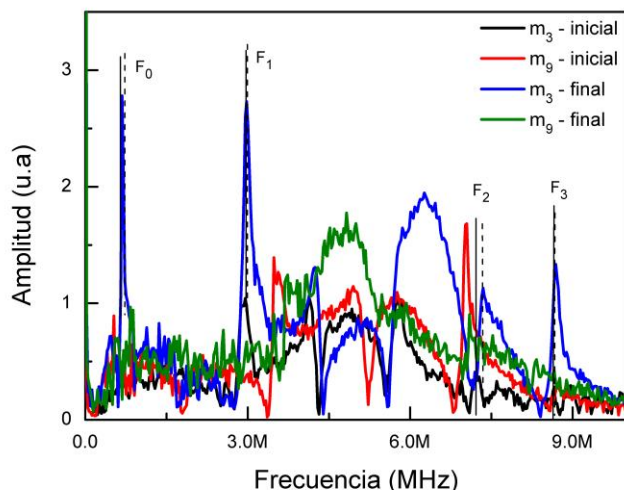
Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo E a 200°C

La Tabla N° 42 muestra los desplazamientos para las muestras del grupo E, las posiciones finales de las frecuencias de respuesta se desplazan a posiciones mayores.

**Tabla N° 43**

Grupo,F 200°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)		F <sub>6</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin
M <sub>1</sub>	0.681	0.681	2.02	2.07	3.33	3.23	5.75	5.53	6.71	6.36	8.2	7.97	9.74	9.74
M <sub>3</sub>	0.681	0.681	2.95	2.97	---	---	7.22	7.34	8.66	8.68	---	---	---	---
M <sub>4</sub>	0.782	0.909	2.92	2.8	---	---	7.72	7.9	9.97	10.2	---	---	---	---
M <sub>9</sub>	0.53	0.833	3.48	3.73	---	---	7.05	7.09	---	---	---	---	---	---
M <sub>10</sub>	0.606	0.732	2.67	2.75	---	---	6.59	7.65	8.58	9.79	---	---	---	---

Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente al grupo F a 200°C



**Figura 4.44.-** Respuesta en frecuencia inicial y final de las muestras  $m_3$  (357 ppm) y  $m_9$  (386 ppm) del grupo F, 200°C

En la Tabla N° 43 se muestran las posiciones de la frecuencia inicial y final  $F_0, F_1, F_2, \dots, F_6$ , que corresponden a las muestras del grupo D con un tratamiento térmico a 200°C, este grupo tiene una mayor cantidad de impurezas de europio con respecto a los primeros grupos. Se presentan dos muestras de este grupo en la Figura 4.44. Se observan pequeños desplazamientos de la frecuencia final respecto a la frecuencia inicial hacia las regiones de mayor frecuencia y en algunos casos las frecuencias son iguales.

**Tabla N° 44**

Grupos: G,H a 200°C	F <sub>0</sub> (MHz)		F <sub>1</sub> (MHz)		F <sub>2</sub> (MHz)		F <sub>3</sub> (MHz)		F <sub>4</sub> (MHz)		F <sub>5</sub> (MHz)	
	Inic.	Fin	Inic	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin	Inic.	Fin
M <sub>1</sub>	0.606	0.782	1.99	2.07	3.63	3.63	7.29	7.29	8.88	9.91	10.5	10.6
M <sub>2</sub>	0.555	0.732	1.71	1.81	3.75	3.48	6.79	6.86	9.89	10.15	---	---
M <sub>2</sub> (H)	0.883	0.555	---	---	3.43	3.48	7.02	6.86	8.51	8.61	10.1	10.2

*Frecuencias de respuesta fotoacústica correspondiente a los grupos G,H a 200°C*

La Tabla N° 44 muestra las frecuencias de respuesta de los grupos G y H, que contienen grandes proporciones de impurezas de europio. El incremento de las impurezas si se aprecia en la fase dihaluro, existe una relación de aumento de frecuencia de respuesta para altas concentraciones.

#### **4.7.- ANÁLISIS DE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA PARA EL CRISTAL KBR:EU<sup>2+</sup>.**

El análisis del comportamiento no radiativo de las muestras a lo largo del envejecimiento térmico estudiadas con la técnica fotoacústica nos indica que existen desplazamientos de las frecuencias de respuesta. Estas frecuencias de respuesta están directamente relacionadas con la formación nanoestructuras y el tipo de fase formada.

##### **4.7.1.- Fase tipo Suzuki.**

En las frecuencias de respuesta para este tipo de fase indica que existen intervalos de frecuencia de aproximadamente 1.3 MHz. Además, el incremento de impurezas (hasta 630 ppm) no representa un desplazamiento significativo de las frecuencias de respuesta. Para altas concentraciones de impurezas, las nanoestructuras tienen un diámetro de (~ 420 nm), pero no es significativo el cambio de frecuencia, es decir que no fue posible por sondeo fotoacústico determinar el tamaño de las nanoestructuras en fase de Suzuki, en esta fase no se diferencia nanoestructuras de 80 o 420 nm de diámetro, pero si detecta la formación de ellas.

##### **4.7.2.- Fase tipo Dihaluro.**

En la fase tipo dihaluro, la formación de las nanoestructuras a baja concentración presenta intervalos de ~ 1.5 y 1.8 MHz, cuando la cantidad de impurezas se incrementa, los intervalos de frecuencia de respuesta se incrementan a ~ 1.9 y 2.1 MHz. Se puede decir que es posible detectar la formación de las nanoestructuras cuando la respuesta fotoacústica se desplaza a frecuencias mayores. Entendemos este comportamiento como un cambio de frecuencia de respuesta debido a la presencia de las estructuras formadas dentro del cristal, recordando que la respuesta fotoacústica está en función del coeficiente de absorción y éste en función del ambiente cristalino de la configuración del ión.

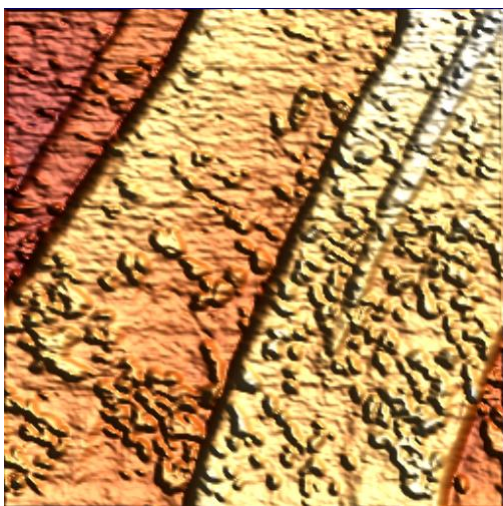
En esta fase, las muestras altamente dopadas incrementan su frecuencia de respuesta hacia frecuencias mayores que cuando están dopadas entre 100-300 ppm de europio. Este comportamiento suponemos que se debe a que se forman estructuras mayores a una micra de diámetro con otra configuración, y por lo tanto favorece a una respuesta diferente a la que presenta cuando las estructuras son de menor diámetro.



#### 4.8.- MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Los resultados que se muestran con esta técnica reporta el crecimiento de las nanoestructuras en función de la temperatura y la cantidad de impurezas, como se podrán ver, la temperatura de almacenamiento determina el tipo de fase que se formó y la cantidad de impurezas el tamaño de estas [1,2,9].

##### 4.8.1.-Fase tipo Suzuki: Resultados de las muestras almacenadas a 100 °C



**Tabla N° 45**

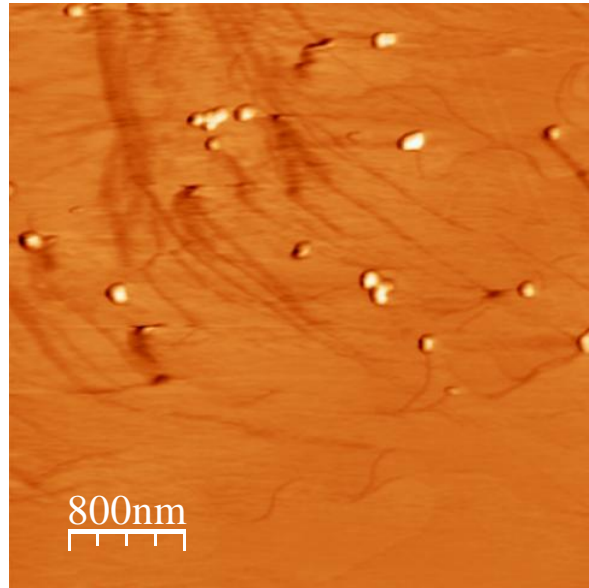
Altura (nm)	diámetro (nm)
7	70
9	96
13	85
8	91
4	138
13	108
25	120
8	82
10	69
5	92
6	96
7	80
14	83
6	70
8	120

**Figura 4.45.-** Imagen de AFM, 4 x 4µm. almacenada a 100°C durante 8 meses

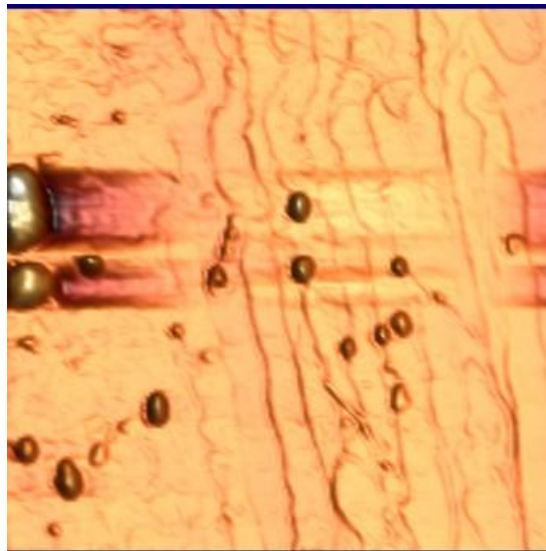
*Dimensiones de las nanoestructuras de la muestra 1, del grupo A, con 103 ppm a 100 °C*

La imagen que se muestra en la Figura 4.45 tiene un tiempo de almacenamiento de 32 semanas a una temperatura constante de 100°C correspondiente a la muestra 1 perteneciente al grupo A, con 103 ppm de impurezas de europio, se observan nanoestructuras con un diámetro promedio de ~ 90nm y una altura promedio de ~ 9nm, ver Tabla No 45.

Las imágenes que se muestran en las Figuras 4.46 y 4.47, tienen un tiempo de almacenamiento de 36 semanas a una temperatura constante de 100°C correspondiente a la muestra 7 perteneciente al grupo F con 380 ppm de impurezas de europio, se observan nanoestructuras con diámetros que van de 57 nm a 435nm y alturas de 9nm hasta 70nm. Esta muestra presenta gran dispersión en el tamaño de las nanoestructuras, tienen un diámetro y alturas aproximados de 106 nm y 19 nm respectivamente, Tabla N° 46.



*Figura 4.46.- Imagen de AFM, 4 x 4 $\mu$ m, Muestra 7 del grupo F con 380 ppm.*

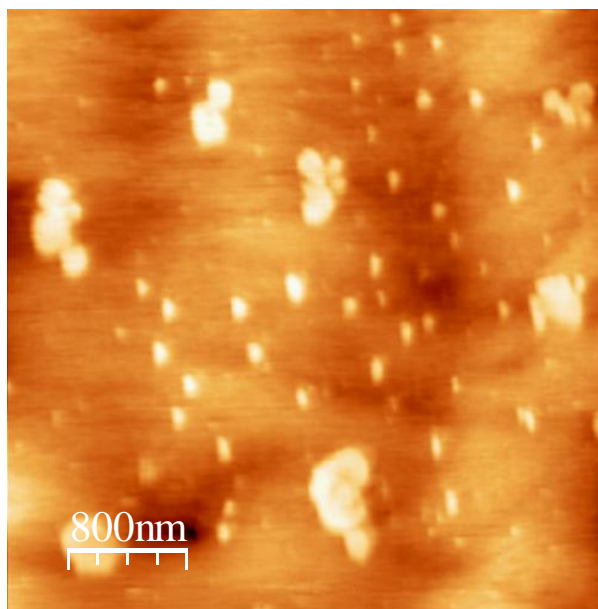


*Figura 4.47.- Imagen de AFM, 4 x 4 $\mu$ m, otra zona de la Muestra 7 del grupo F con 380 ppm.*

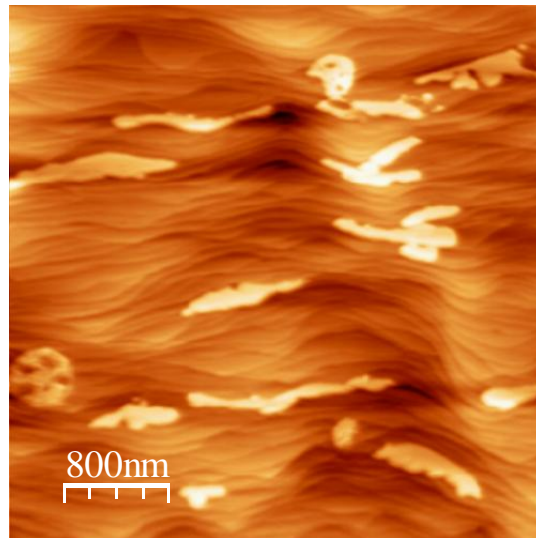
**Tabla N° 46**

Altura (nm)	Diámetro (nm)
14	90
13	100
12	70
9	76
9	76
13	91
9	70
70	435
9	66
20	83
6	57
12	104
17	70
42	100
25	99
9	71
20	99
19	76
17	119
40	74
9	133
20	55
32	135
11	83
30	125
50	263
45	153
20	110
22	82

*Dimensiones de las nanoestructuras correspondientes a la muestra 7 del grupo F con 380ppm, a 100 °C.*



**Figura 4.48.** Imagen de AFM, 4 x 4µm, muestra 1 del grupo H con 626 ppm de europio divalente.



**Figura 4.49.-** Imagen de AFM,  $4 \times 4 \mu\text{m}$ , vista transversal (plano YZ) de la muestra 1 del grupo H con 626 ppm de europio divalente.

**Tabla N° 48**

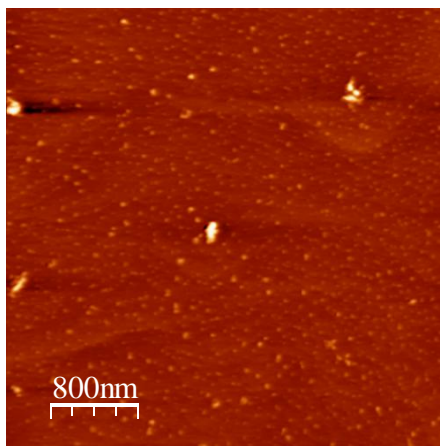
Altura (nm)	Diámetro (nm)
2	419
1.4	307
1.4	237
1.2	197
1	167
1.7	432
1.4	192
1	180
1	205
6	216
3.5	138
2.5	132
1	266
1.2	227
3	90
2.5	80
2	84
2.5	154
2	108
3	120
7	123
2.5	141
2	96
3	190
4	264
4	224
3	221
3	116
2.5	173
3	112
3	104
2.5	89

*Dimensiones de las nanoestructuras correspondientes a la muestra 1 del grupo H con 626 ppm, a  $100^\circ\text{C}$ .*

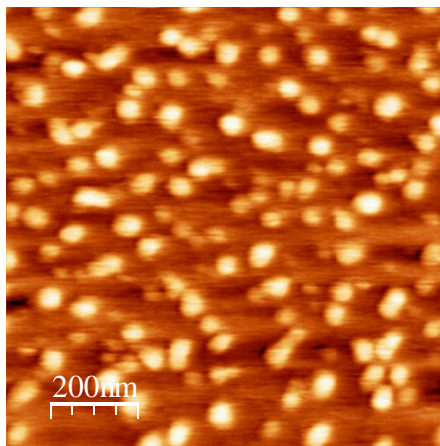
Las imágenes que se muestran en las Figuras 4.48 y 4.49 tienen un tiempo de almacenamiento de 31 semanas a una temperatura constante de 100°C correspondiente a la muestra 1 en el plano XY y en el plano YZ, respectivamente. En la Tabla N° 48, se presenta los valores de las nanoestructuras que oscilan entre 80nm a ~ 420nm de diámetro y altura de 2nm. En la Figura 4.48 hay estructuras de gran tamaño, pero también de ~ 80 nm de diámetro. Lo predominante es que las estructuras son de tipo laminar. En la Figura 4.49 se muestra el cristal en el plano YZ, observándose el costado lateral de las nanoestructuras, que tienen una altura de ~ 2-3 nm y un diámetro de ~ 500 nm. Estas estructuras se acomodan en los intersticios de los planos y muestran geometrías diversas por efecto de las grandes concentraciones de impurezas.

#### 4.8.2. Fase tipo Dihaluro: Resultados de las muestras almacenadas a 200 °C.

El tiempo de almacenamiento de la muestra 1 con 130 ppm de europio divalente fue de 25 semanas, a una temperatura constante de 200°C. Se observa que las nanoestructuras tienen geometría circular del orden de 50 nm de diámetro y entre 3 y 10 nm de altura, ver Tabla N° 49. La Figura 4.50 muestra la gran cantidad de nanoestructuras localizadas en la muestra, una ampliación puede ser apreciada en la Figura 4.51.



*Figura 4.50.- Imagen de AFM, 4 x 4µm, muestra 1 del grupo A, con 132 ppm.*



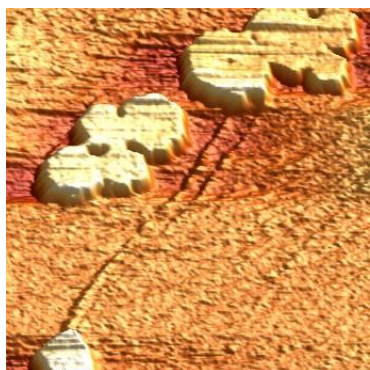
*Figura 4.51.- Imagen de AFM, 1 x 1µm, ampliación de la figura anterior, muestra 1.*

**Tabla N° 49**

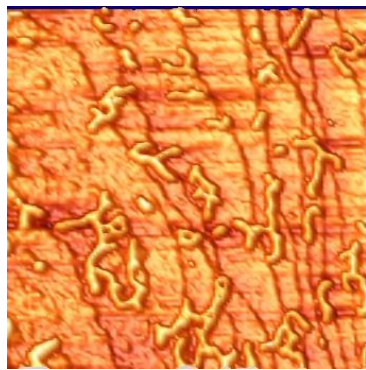
Altura (nm)	Diámetro (nm)
8	54
25	51
7	41
6	76
3	44
3.5	40
4	56
10	58
6	46
4	38
2	40
2	45
3	52
10	69
10	50
6	70
3	40

*Dimensiones de las nanoestructuras correspondientes a la muestra 1 del grupo A. Almacenada por 25 semanas a una temperatura constante de 200°C.*

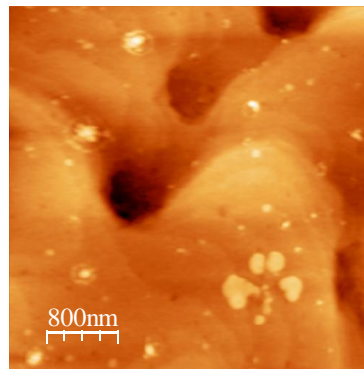
Las imágenes que a continuación presentamos corresponden a la muestra 3 del grupo F con 356 ppm, un pico de emisión de 426.5nm con 19 semanas de envejecimiento a 200 °C. En este tipo de muestras se ha formado la fase tipo dihaluro, se observan diversa topología de las nanoestructuras. Las Figuras 4.52, 4.53 y 4.54 presentan imágenes de la muestra 3, donde se observan discos, alambres y anillos con estructura central.



**Figura 4.52.-** Muestra 3, imagen de AFM, 2 x 2µm



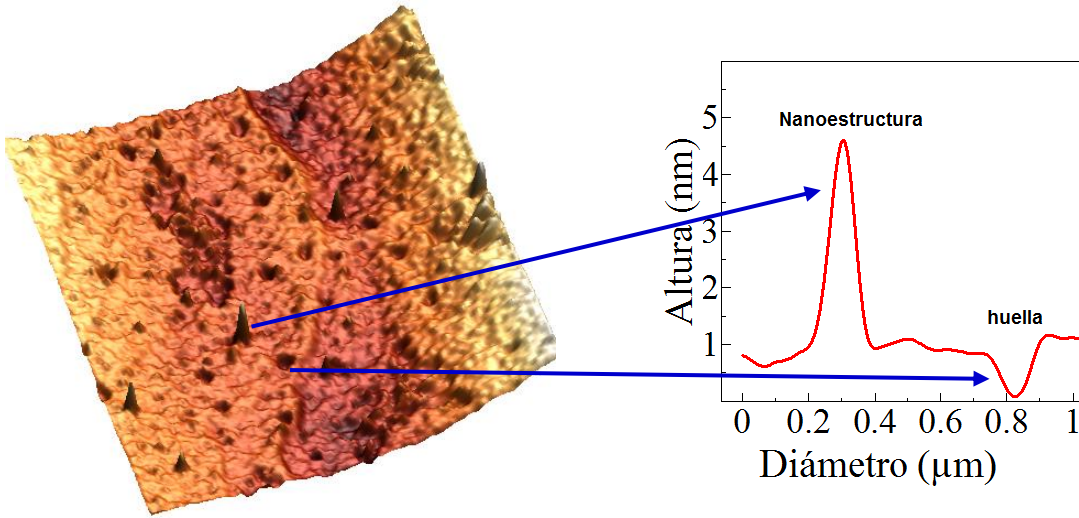
**Figura 4.53.-** AFM, 4 x 4µm otra zona de la muestra 3.



**Figura 4.54.-** 4 x 4µm, otra configuración en la muestra 3.

En la Figura 4.52 se muestra estructuras tipo laminar, de ~ 326 nm de diámetro y 5 nm de altura, en la Figura 4.53 se han formado estructuras tipo alambres de ~ 500 nm de largo, 5 nm de ancho y 2 nm de espesor. En la Figura 4.54 se muestra estructuras laminares grandes y pequeñas, las grandes tienen ~ 300 nm de diámetro y 1.5 nm de altura, las pequeñas, ~ 90 nm de diámetro y 1.5 nm de altura, pero sobre todo destaca

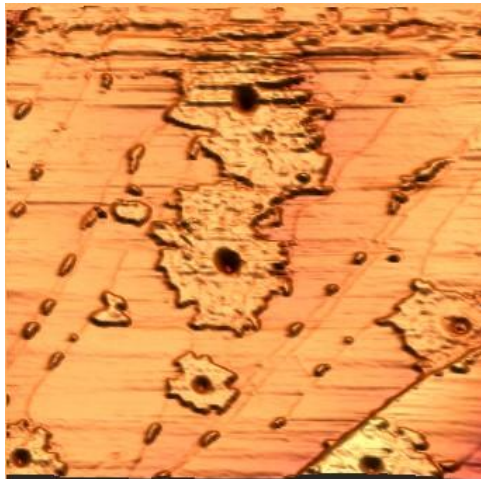
que hay presencia de anillos de diferentes diámetros; 200, 240, 260, 300 nm y la altura oscila entre 1 y 3 nm.



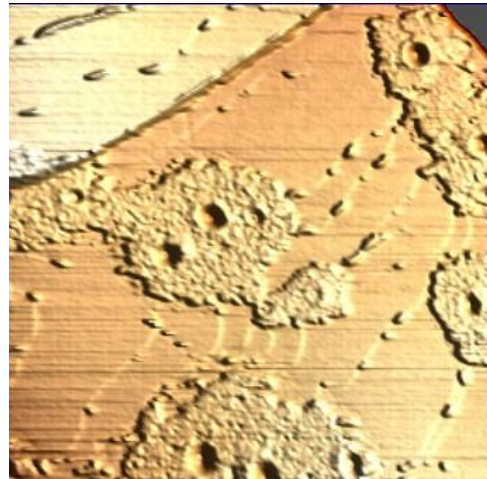
**Figura 4.55.-** AFM,  $4 \times 4 \mu\text{m}$ , parte opuesta de la muestra 3 del grupo F con 357 ppm.

**Figura 4.56.-** Perfil de la nanoestructura y la huella de la muestra 3.

Cuando se cliva la muestra, se dejan expuestas las nanoestructuras, algunas veces en lugar de verlas, se observa las huellas que esta ha dejado en la cara posterior. La Figura 4.55 muestra pocas nanoestructuras y predominantemente huellas o nichos donde se han formado. La Figura 4.56 muestra el perfil de las nanoestructuras (85 nm de diámetro y 4.5 nm de altura) y de las huellas (100 nm de diámetro y 1 nm de profundidad).



**Figura 4.57.-** Imagen de AFM,  $4 \times 4 \mu\text{m}$ , muestra 2 del grupo H con 670 ppm.



**Figura 4.58.-** Imagen de AFM,  $4 \times 4 \mu\text{m}$ , otra zona de la muestra 2 de 670 ppm.

Las Figuras 4.57 y 4.58 muestran las imágenes para la muestra 2 del grupo H con 670 ppm. Como se observa cuando las muestras son altamente dopadas y mantenidas a 200 °C, las impurezas precipitadas ya no forman nanoestructuras ordenadas sino por el contrario; topologías irregulares y de gran tamaño se presentan en las muestras, hay algunas nanoestructuras esparcidas en la muestra, pero lo predominante es que son estructuras de 500 nm y hasta superiores a una micra, pero hay que destacar que esta no superan los 3nm de altura.

#### **4.9.- ANÁLISIS DE LAS IMÁGENES DE AFM DE LAS MUESTRAS DE KBR:EU<sup>2+</sup>.**

Las muestras fueron sometidas a dos tipos de tratamientos térmicos; fase tipo Suzuki y dihaluro. Por el diferente proceso de precipitación en cada fase, se espera que las nanoestructuras que formen tengan una imagen diferente con características propias de cada fase, seguidamente presentamos el análisis de las imágenes de las dos fases.

##### **4.9.1. Fase tipo Suzuki.**

Las imágenes obtenidas para las muestras en fase tipo Suzuki, con concentración de impurezas de ~100 a 300 ppm, presentan estructuras tipo esférica o discal, con geometría definida, los valores que se han encontraron en promedio son desde ~50 a 200 nm de diámetro, en algunas muestras con impurezas superiores a 300 ppm de Eu divalente hay algunas estructuras de ~ 400 nm de diámetro y ~ 70 de altura. Para altas concentraciones las estructuras en fase de Suzuki tienden a ser grandes como se menciono anteriormente, pero también existen estructuras de menor diámetro ~ 110 nm de diámetro, pero prevaleciendo mayoritariamente las estructuras de diámetro grande, estos resultados son congruentes con los reportados en la literatura con efecto del tamaño y la longitud de onda de emisión, ahora se completa la información, aportando que existe también una relación con la cantidad de impurezas presentes en la muestra.

##### **4.9.2. Fase tipo Dihaluro.**

En esta fase hay una característica especial; son estructuras laminares a bajas y altas concentraciones, la altura de las estructuras no rebasa los 10 nm, y mientras más se incrementa la concentración tienden a hacerse más laminares de 2 y 3 nm de altura. Además, presentan nanoestructuras en formas de disco, anillos y algún tipo de estructura central y estructuras de forma irregular, para muestras con impurezas entre 100 - 300 ppm, las estructuras tienen entre 1 y 10 nm de altura y diámetros que van de 40 – 300 nm. A concentraciones de impurezas más altas; 670 ppm, las estructuras son grandes, algunas llegan a medir entre 1 y 2 micras de diámetro y 3 nm de altura. Suponemos que este tipo de estructuras tan irregulares y de diferentes formas y tamaños, para esta fase es debido a que coexisten la fase estable, la metaestable y los iones libres. La presencia de grandes estructuras junto con las pequeñas, y el ensanchamiento de la banda de 454 nm de cada una de las muestras, posiblemente representa la respuesta de la estructura más



grande posicionada originalmente en 454 nm, y la cual según los espectros de emisión va ensanchándose conforme aumenta la cantidad de impurezas.

## BIBLIOGRAFÍA.

- [1] E.V. Mejía-Uriarte, J. Bañuelos, O. Kolokoltsev, M. Navarrete, F. Jaque, E. Camarillo, J. Hernández A. y H. Murrieta S. “Influence of europium nanostructure size on the emission of KBr:Eu<sup>2+</sup>”. Solid State Communications 149, p.p. 445-447. (2009).
- [2] E.V. Mejía-Uriarte, J. Bañuelos O. Kolokoltsev, M. Navarrete, F. Jaque, E. Camarillo, J. Hernández A. y H. Murrieta S. “Self-assembled EuBr<sub>2</sub> nanostructures” Materials Letters. 63, N° 5, p.p. 554-556. (2009).
- [3] Juan Enrique Muñoz Santiuste, “Extinción de la luminiscencia del Eu<sup>2+</sup> en halogenuros alcalinos inducida por precipitación” Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, (1991).
- [4] Murrieta S.H., Hernández A.J., Rubio O.J., Kinam, 5, 75 (1983)
- [5] E. V. Mejía-Uriarte, R. Castañeda-Guzmán, M. Villagrán-Muniz, E. Camarillo, J. Hernández A, H. Murrieta S y M. Navarrete. (2003) “Studies of the thermal dissolution process of the Suzuki phase of the Eu<sup>2+</sup> ion in KBr single crystals by analysis of the photoacoustic signals” J. Phys.: Condens. Matter 15 No. 40 p.p 6889-6898.
- [6] E. V. Mejía-Uriarte, E. Camarillo, J. Hernández A, M. Navarrete, M. Villagrán-Muniz y H. Murrieta S. (2005) “Thermal dissolution of Eu<sup>2+</sup> Suzuki phase nanostructures in KBr crystals monitored by pulsed photoacoustic and photoluminescence techniques” Optical Materials 27, N° 7, p.p 1316-1319.
- [7] E. V. Mejía-Uriarte, M. Navarrete, M. Villagrán-Muniz, E. Camarillo, J. Hernández A y H. Murrieta S. (2005) “Dissolution studies about the aggregate-precipitate of the divalent europium ions into KBr crystals by photoacoustic technique” Journal de Physique IV 125, 277-280.
- [8] E. V. Mejía-Uriarte, O. Kolokoltsev, M. Navarrete M N. Delgado-Medina y H. Murrieta S. “Nanostructures Evolution Study by Photoacoustic Pulsed and Luminescence” enviado a International Journal of Thermophysics, febrero 2012.
- [9] J. N. Delgado-Medina, E. V. Mejía-Uriarte, J. G. Bañuelos, O. Kolokoltsev, M. Navarrete M, E. Camarillo, J. Hernández A y H. Murrieta S. “Crecimiento de nanoestructuras de europio inducidas por la temperatura” Memoria en el Congreso de Instrumentación SOMI XXIV – Mérida – Yucatán del 14 al 16 de Octubre del 2009.

# CAPÍTULO V

## CONCLUSIONES

Se presenta las conclusiones obtenidas con las diversas técnicas utilizadas en el desarrollo de la Tesis intitulada “Formación de nanoestructuras de europio en matriz de KBr por efecto de la temperatura”.

### CONCLUSIONES PARTICULARES

#### Absorción

La influencia de la cantidad de impurezas se refleja en los valores 10Dq que se han obtenido para las muestras en fase de Suzuki, conforme se incrementan las impurezas el valor de 10Dq aumenta, es decir con muestras que tienen 100 ppm de  $\text{Eu}^{2+}$  obtenemos un valor de  $11073\text{cm}^{-1}$  a 630 ppm un valor de  $11823\text{cm}^{-1}$ . Pero en la fase dihaluro el valor de 10Dq disminuye cuando se incrementan la cantidad de impurezas, a 100 ppm el valor es de  $6119\text{cm}^{-1}$  y a 670 ppm el valor es  $5295\text{cm}^{-1}$ . Este comportamiento está asociado a cada tipo de fase, donde se conoce que cada fase tiene arreglo cristalino diferente de las impurezas, por lo que el efecto que causan en la red se refleja como un aumento o disminución del valor de 10Dq.

#### Emisión

En los resultados de los espectros de emisión en la fase Suzuki se nota que cuando se incrementa la cantidad de impurezas, las posiciones del máximo de longitud de onda se desplazan hacia el IR, ubicándose entre 432 - 433.5 nm y el ancho medio de la banda es más estable para concentraciones de impurezas mayores a 300 ppm. A concentraciones de 100 a 300 ppm de impurezas, la posición en longitud de onda puede tener valores desde 429 a 432.5 nm y los anchos medio de la banda son variables. En la fase tipo dihaluro se tiene la convolución de tres bandas; la de dipolos libres esta siempre localizada a 420 nm y no tiene efectos por incremento de la cantidad de impurezas, para la banda dihaluro, considerando que es una banda estable los desplazamientos están entre 1 y 3 nm. En la banda de las plateletas o metaestable, si hay un desplazamiento del pico de emisión de 4 nm hacia el UV, pero lo más importante es que la intensidad de dicha banda decrece de manera importante, ratificando su comportamiento de fase inestable e incoherente con la matriz.

#### Fotoacústica

La respuesta fotoacústica de las muestras bajo estudio dan un indicio que las estructuras se han formado, pero su resultado no puede relacionarse con el tamaño de las nanoestructuras formadas, es decir nos indica que un proceso ha sido generado, pero no informa sobre el tipo de proceso efectuado. En la fase de Suzuki, podemos encontrar intervalos de frecuencia de 1.3 MHz, que no se ven modificados si existe una mayor cantidad de impurezas, por lo tanto no puede distinguir el tamaño de las nanoestructuras.

En la fase dihaluro se tiene intervalos de frecuencia 1.5 y 1.8 MHz que indican que se ha formado dicha fase, a diferencia de la fase de Suzuki, en esta fase si se nota una diferencia de cambio de frecuencia a 1.9 y 2.1 MHz cuando se incrementa la cantidad de impurezas a proporciones mayores de 300 ppm, suponemos que esta diferencia es debido al tamaño de las estructuras que son de 1 a 2 micras de diámetro.

#### **Microscopía de Fuerza Atómica.**

El efecto de la cantidad de impurezas se ve fuertemente reflejado en el tamaño de las nanoestructuras y en el tipo de fase formada. En fase tipo Suzuki se observa discos de ~50 nm de diámetro para alrededor de ~ 100 ppm, al incrementarse la cantidad de impurezas las nanoestructuras crecen en diámetro llegando a medir hasta ~ 400 nm, cuando el dopaje ha sido superior a ~ 500 ppm. En todos los casos las estructuras presentan una forma geométrica en forma de disco. En la fase tipo dihaluro, las estructuras formadas tienen un diámetro de ~ 40 nm y están limitadas en su altura, no más de 10 nm. Al incrementarse la cantidad de impurezas, las estructuras crecen pero tienden a hacerlo en forma laminar, es decir su altura no supera los 3 nm y 300 nm de diámetro. En esta fase se nota fuertemente el efecto de la alta concentración, se forman estructuras muy grandes del orden de 1 y 2 micras de diámetro y siempre de tipo laminar.

#### **CONCLUSIONES GENERALES**

Recopilando toda la información obtenida por diversos métodos, podemos decir que el objetivo sobre el estudio de la formación de las nanoestructuras de europio por la temperatura se ha realizado, todas las técnicas usadas nos reportan; que hay un cambio de respuesta óptica y de frecuencia de resonancia demostrando que se han formado las nanoestructuras, todo esto aunado a las imágenes de AFM donde se ven físicamente estas estructuras y su geometría. Ahora se conoce que para obtener nanoestructuras definidas, uniformes, de diámetro pequeño se requiere controlar la cantidad de impurezas que se agrega a la red.