



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Cristales mixtos de halogenuros-alcalinos con diferentes
concentraciones de halógeno e impurificados con manganeso divalente

T E S I S

Que para optar por el grado de:

Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

PRESENTA:

M. en C. Luis Mariscal Becerra

Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez

Instituto de Física

Dr. José M. Hernández Alcántara

Instituto de Física

Dr. Guillermo Aguilar Sahagún

Instituto de Investigaciones
en Materiales

México, D. F. Noviembre 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Dedicatoria

*A mi esposa Celia Mireya
mi hijo Luis Daniel, mis hijas Tzinia Isaura † y Miranda Dolores †*

Agradecimientos

*Agradezco al Dr. Héctor O. Murrieta Sánchez
su orientación, apoyo, enseñanza y ayuda en esta etapa académica
A los Drs. José Manuel Hernández Álcantar y Guillermo Águilar Sahagún,
por su dirección y consejos en la redacción de este trabajo de tesis.*

*A la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón,
Dr. Ulises Sinhué Alejandro Caldiño García,
Dr. Sergio Agustín Ramos Bernal,
Dr. Raúl Herrera Becerra.*

*Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT),
a la Universidad Nacional Autónoma de México,
Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales,
Instituto de Investigación de Materiales, Instituto de Física.
A M. en C. Cristina Flores J., los investigadores Dr. Enrique Camarillo G.,
Dr. Roberto Dwight Acosta, Dr. Jesús A. Arenas Alatorre.
Al Fis. Roberto Hernández Reyes, Manuel Aguilar F.,
M. en C. Marco Antonio Sánchez A., Ignacio Camarillo G.
I. Quim. Samuel Tehuacanero Núñez, M. en C. Lilibiana D. Corona P.
M. en C. Rafael Mendoza Pérez,
Al Ing. Luis Hernández H., Rosario García G.,
Dra. Josefina Maldonado S., Dr. Jesús Ortega R.
M. en C. Erick Javier López Sánchez y Fís. Norma Yanet Sánchez Torres
A mis padres Carlos y María de Jesús, a mis hermanas y hermanos.*

A mis compañeros y amigos.

Lista de Publicaciones

El resultado del trabajo experimental de esta Tesis Doctoral, se publicará en la Revista, “Journal of Physics and Chemistry of Solids” Vol.74 ISSUE 12 ISSN 0022-3697, December (2013) 1690-1694.

“Some studies about the green and red light emitting structures in $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Mn}^{2+}$ ”

L. Mariscal Becerra, J. Hernandez A., E. Camarillo G., C. Flores J., I. Camarillo G., G. Aguilar S., and H. Murrieta S. L. Mariscal Becerra, J. Hernandez A., E. Camarillo G., C. Flores J., I. Camarillo G., G. Aguilar S., and H. Murrieta S.

Received date: 14 December 2012

Revised date: 14 June 2013

Accepted date: 21 June 2013

Congresos en los que se publicaron resultados derivados de la investigación en este trabajo de Tesis Doctoral

Mariscal Becerra L.^a, Hernández Álcantara J. M.¹, Camarillo García E.¹, Flores C.¹, Ramos B. F.¹, Murrieta S. H.¹, ^a PCeIM, U.N.A.M, ¹Instituto de Física, UNAM “*Luminescence from manganese doped $\text{NaCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ monocrystal*”, Sociedad Mexicana de Física, **LI Congreso Nacional de Física, II Congreso Latinoamericano de Física**, (2008).

L. Mariscal¹, J. M. Hernández², E. Camarillo², G. Aguilar³, C. Flores², H. Murrieta² y I. Camarillo⁴, ¹PCeIM, U.N.A.M, ²Instituto de Física, UNAM, ³Instituto de investigación en Materiales UNAM, ⁴UAM-Iztapalapa, “*Cristales RG a partir de cristales mixtos de halogenuros alcalinos dopados con Mn^{2+}* ”, **I Congreso de alumnos de Posgrado, UNAM**, (2011).

L. Mariscal¹, J. M. Hernández², E. Camarillo², G. Aguilar³, C. Flores², H. Murrieta², I. Camarillo⁴, ¹PCeIM, U.N.A.M, ²Instituto de Física, UNAM, ³Instituto de investigación en Materiales UNAM, ⁴UAM-Iztapalapa, “*Divalent Manganese in alkaline halides mixtures*”, **XXII International Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography**, (2011).

L. Mariscal B¹, M. Cristina Flores J.², J. Hernández A.², Enrique Camarillo G.², Héctor Murrieta S.², Guillermo Aguilar S.³, I. Camarillo G.⁴, ¹PCeIM, ²Instituto de Física, ³IIM, UNAM; ⁴UAMI; “*Emisiones roja y verde de manganeso divalente en cristales de halogenuros alcalinos*”, Sociedad Mexicana de Física, **LIV Congreso Nacional de Física, XXVI Encuentro Nacional de Divulgación Científica**, (2011).

L. Mariscal¹, J. M. Hernández², E. Camarillo², G. Aguilar³, H. Murrieta², e I. Camarillo⁴, ¹PCeIM, UNAM, ²Instituto de Física, UNAM, ³Instituto de Investigación en Materiales, ⁴UAM-Iztapalapa, “*Tratamientos térmicos de cristales mixtos de halogenuros alcalinos dopados con manganeso divalente*”, **II Congreso de alumnos de Posgrado, UNAM**, (2012).

Resumen

El estudio de materiales fluorescentes durante los últimos años ha dado lugar al desarrollo y fabricación de aparatos como son las lámparas y tubos fluorescentes, tubos de televisión, láseres sólidos y líquidos, detectores de partículas, etc., se sabe que algunas sustancias son intrínsecamente fluorescentes y siempre se presenta la fluorescencia, sin embargo existen otras que solo lo hacen cuando se han contaminado o dopado con pequeñas proporciones de otros elementos llamados activadores.

El manganeso que pertenece a los metales de transición es un eficaz activador, cuando este metal se agrega como dopante en diversos compuestos de halogenuros alcalinos, como lo son, NaClMn^{2+} , NaBrMn^{2+} [1,14], así como en otros compuestos tales como $\text{CaCl}_2\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaF}_2\text{Mn}^{2+}$, $\text{CdCl}_2\text{Mn}^{2+}$, [3–5] es posible observar emisiones en el rojo, verde-amarillo y el verde.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en cristales de $\text{Na}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$, ($y=0.003$; $x=0.00, 0.05, 0.25, 0.50$); estos compuestos fueron analizados con las siguientes técnicas: espectroscopía óptica (luminiscencia), difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), los estudios se realizaron a temperatura ambiente en cada uno de los cristales cuando no se había realizado ningún tratamiento térmico a las muestras, proceso que se denomina “as grown”. Después de realizar los análisis, se recocieron las muestras a 500°C durante una hora y fueron posteriormente templadas en un bloque de cobre cada uno de los espécimen de solución sólida y se realizaron los estudios con las técnicas mencionadas; posteriormente se colocaron en un horno a 80°C durante diferentes tiempos de recocido y templadas, para realizar nuevamente los análisis con las técnicas mencionadas.

Los cristales de halogenuros alcalinos tienen una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), y los resultados de rayos X que se obtuvieron en los cristales “as grown” sugieren la existencia de estructuras entre los planos (111) y (200). Estos planos corresponden a las extinciones que se presentan en cristales fcc, dichas estructuras se pueden considerar que están asociadas a diferentes tipos de arreglos, como son la fase de Suzuki, complejos dipolares y otras nanoestructuras; en los cristales “as grown” se observa que los espectros de emisión tienen distintas intensidades de emisión alrededor de los 500nm y 600nm, aún cuando son excitados con una misma longitud de onda $\lambda=230\text{nm}$; en el cristal de $\text{NaClMn}_2(0.3\%)$ sus intensidades de emisión son casi iguales; en la muestra de $\text{NaCl}(95\%)\text{NaBr}(5\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ la emisión es más eficiente en el rojo que en el verde;

el compuesto de $\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ emite en el verde con una mayor eficiencia que en rojo; en tanto que el cristal de $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ presenta una emisión en el rojo con mayor intensidad relativa que en el verde.

A través del microscopio electrónico de transmisión (TEM), se obtuvo el patrón de difracción de cada una de las muestras y al ser indexados dichos patrones de difracción se encontró que en los distintos cristales se habían formado estructuras que no correspondían a estructuras fcc; confirmando los resultados que se obtuvieron con difracción de rayos X.

La difracción de rayos X en los cristales recocidos a 500°C , muestran que las estructuras que se tenían entre los planos (111) y (200), se modifican; y los espectros de emisión de las distintas muestras presentan cambios en sus intensidades de emisión; ahora tenemos que las emisiones se encuentran alrededor de los 600nm, con emisiones en el rojo y en los 560nm para el cristal de $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$; los patrones de difracción de TEM, para las diferentes muestras muestran que las estructuras señaladas en los cristales “as grown” han cambiado.

Los espectros de emisión de las distintas muestras después de un tratamiento térmico durante 6 meses a 80°C nos indican que se han formado nuevamente agregados, estructuras o nanoestructuras del manganeso divalente por las emisiones que se observan en los espectros de emisión para los distintos cristales; y esto se confirma con la difracción de rayos X, que nos muestra la presencia de estructuras no cúbicas en el difractograma, y en él se observa un pico antes del plano (111) para el cristal de $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ y otros picos entre los planos (111) y (200), para las distintas muestras.

En el espectro de excitación para las distintas muestras se indican las posibles transiciones que se presentan en el manganeso. Las energías obtenidas de los resultados experimentales fueron calculadas con el método de Lever [43]; al ser comparados con los resultados de otros sistemas que contienen al manganeso como dopante, estos valores se encuentran en el intervalo de energías atribuidas al Mn^{2+} ; por lo que la asignación realizada a las transiciones de nuestro sistema es bastante acertada.

De acuerdo con los resultados de luminiscencia, rayos X y TEM, realizados en las muestras “as grown”, recocidos a 500°C y 80°C , se tiene que el manganeso se coloca en simetrías casi-cúbicas y cúbicas, con la formación de estructuras de tipo Suzuki, agregados o nanoestructuras, durante su crecimiento y al ser tratadas térmicamente; por lo cual tenemos que se puede obtener un cristal bicolor.

Abstract

The study of fluorescent materials in recent years has led to the developed and manufacturing apparatus such as fluorescent tubes and lamps, television tubes, liquid and solid lasers, particle detectors, etc.. It is known that some substances are inherently fluorescent and fluorescence always occurs, but there are others that only do when they are contaminated or doped with small amounts of other elements called activators. Manganese belonging to the transition metals is an effective activator, when the metal is added as a dopant in various compounds of alkali halides, such as NaCl:Mn²⁺, NaBr:Mn²⁺ [1, 16] and in other compounds such as CaCl₂:M²⁺, CaF₂:Mn²⁺, CdCl₂:Mn²⁺ [3–5], where emissions can be observed in the red, green-yellow and green.

In this work we present the results obtained from the luminescence spectra, X-ray diffraction as well as Transmission Electron Microscopy, obtained at room temperature on crystals of Na_{1-2y}Mn_yCl_{1-x}Br_x, (y = 0.003; x = 0.00, 0.05, 0.25, 0.50). The results suggest the existence of structures between the crystal planes (111) and (200), which may be associated with different types of Mn²⁺ arrangements, such as dipole complexes, octahedral and rhombohedra structures as well as other possible nanostructures that include mixtures of bromine/chlorine ions. These are responsible for the emission spectra of “as grown” crystals consisting of maxima around 500nm and 600nm. The green emission has been usually attributed to rhombohedral/tetrahedral symmetry sites, the present results point out that this is due to Mn-Cl/Br nanostructures with rhombohedral structure. On the other hand when the crystals are thermally quenched from 500°C to room temperature the structures previously detected present changes. Only a red band appears around 620 nm if the samples are later annealed at 80°C.

Through transmission electron microscope (TEM) was obtained diffraction pattern of each of the samples and to be indexed such diffraction patterns found on various crystals that had formed structures not corresponding to fcc structure and confirm the results that were obtained with X-ray diffraction, in crystals annealed at 500°C X-ray diffraction showed that the structures had between planes (111) and (200) disappear, and the emission spectra of different mixtures also show changes in their intensities, have now that emissions are around 600nm, with emission in the red and in the 560nm for glass NaCl(50%)NaBr(50%), the TEM diffraction patterns for the different samples confirm that the structures identified in the crystals “as grown” disappeared, as only have cubic structures.

The emission spectra of different crystals after a thermal treatment for 6 months at 80°C indicate that were formed structures or aggregates of divalent manganese by emissions observed in the emission spectra, and this is confirmed by X-ray diffraction, which showed the presence of structures cubic not, and it is observed a peak before the (111) plane for NaCl(50%)NaBr(%)50 crystal and other peaks between the planes (111) and (200), for the different samples.

In the excitation spectrum for the different samples, indicates the possible transitions that occur in the manganese, the energies obtained from experimental results and the calculated for Lever [43] method, when compared with the results of other systems that contain at manganese as dopant, these values are in the range of energies attributable to Mn^{2+} , so the allocation made to transitions of our system is fairly accurate. According to the results of luminescence, X-rays diffraction and TEM made in “as grown”, annealed at 500 °C and 80°C, the manganese must be place on symmetry cubic and nearly cubic with formation Suzuki like structures, aggregates or nanostructures during their growth and to be thermal treated, so that we can get a crystal bicolor.

Índice

Dedicatoria	III
Agradecimientos	V
Lista de Publicaciones	VII
Resumen	IX
Abstract	XI
Contenido	XIII
Lista de Figuras	XV
Lista de Tablas	XIX
1. Introducción	1
1.1. Halógenuros alcalinos	1
1.2. ¿Porque investigar halógenuros alcalinos dopados con Mn^{2+} ?	1
2. Antecedentes	3
2.1. Antecedentes	3
2.2. Preliminares	6
2.2.1. Cristales iónicos.	11
3. Conceptos teóricos	15
3.1. El espectro electromagnético y la espectroscopía óptica	15
3.1.1. Absorción óptica	18
3.1.2. Luminiscencia	19
3.2. Teoría de los orbitales “d”	20
3.3. El potencial en una configuración octaédrica	23
3.4. Efecto del potencial octaédrico en orbitales de un electrón “d”	24
3.5. Energía de los términos de una configuración	28
3.6. Acoplamiento espín-órbita	31
3.7. Relación entre las representaciones y sus funciones de onda	33
3.8. Diagramas de Tanabe-Sugano	35
4. Técnicas Experimentales	39
4.1. Difracción de rayos X	39
4.2. Microscopio electrónico	42

4.3. Espectroscopia de absorción Ultravioleta visible	45
5. Procedimiento Experimental	49
6. Resultados	55
6.1. Espectros de emisión y absorción	55
6.2. Cálculo de energías de transición del manganeso	61
6.3. Difracción de rayos X	65
6.4. Microscopio electrónico (TEM)	70
7. Conclusiones	75
A. Ápendice	79
A.1. “ <i>Some studies about the green and red light emitting structures in $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Mn}^{2+}$</i> ”	79
Bibliografía	85

Lista de Figuras

2.1. La celda unitaria es el arreglo de átomos o moléculas más simple que hay en una estructura cristalina y al repetirse por medio de traslaciones en el espacio se reproduce todo el cristal	7
2.2. Los cristales pueden tener distintos tipos de simetría, en a) se muestra la reflexión sobre un plano, en b) tenemos la rotación sobre un eje y en c) se muestra la inversión sobre un punto, con la combinación de estas operaciones de simetría se obtienen los diferentes grupos puntuales	7
2.3. En el inciso (a) se presenta una vacancia, en (b) se observa una impureza sustitucional, en (c) a la izquierda se tienen la impureza intersticial del mismo tipo de átomo de la red y a la derecha se tienen una que no pertenece a la red	8
2.4. En a) se presenta una dislocación arista, en b) se observa una dislocación de tornillo	9
2.5. Los átomos se acomodan colocando uno de ellos rodeado por otros seis el plano A, el segundo B se coloca de forma que esta en contacto con tres átomos de la plano A, y la tercera C se coloca de dos formas diferentes	10
2.6. El sodio en el enlace iónico pierde un electrón y tenemos un catión mientras que el cloro gana un electrón y tenemos un anión	12
2.7. El plano (hkl) con vector \mathbf{n} normal y sus intersecciones con los vectores $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	13
3.1. El espectro electromagnético se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como son los rayos gama γ y rayos X, luz ultravioleta, luz visible, infrarrojo y las ondas de radio que son ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda.	15
3.2. Un rayo incidente de intensidad I_0 al penetrar en una muestra se observan los distintos rayos que emergen, como el rayo reflejado I_R , transmitido I_T , el rayo emitido I_E y el rayo dispersado I_S	17
3.3. Los seis átomos que rodean al ion central forman un octaedro, estos se sitúan en el centro de las caras del cristal cúbico.	23
3.4. Desdoblamiento que se produce en los orbitales “ d ” como consecuencia del potencial octaédrico.	25
3.5. Niveles de energía para una configuración d^2 y para d^8 se tiene que son dos huecos.	33
3.6. Los orbitales moleculares se forman entre los orbitales atómicos y los orbitales del ligando.	35

3.7.	El cociente de las energías E_1 y E_2 es de 1.22, y se encuentra que el cociente entre 26.3 y 21.5 también es de 1.22, por lo que se traza la línea que cruza el eje horizontal en 14.6 con este valor se calcula que $\Delta_0 = B * 14.6 = 878.5 * 14.6 = 112782\text{cm}^{-1}$	37
4.1.	En la imagen de la izquierda los rayos incidentes son dispersados por la red cristalina, y se observan máximos de intensidad por la dispersión, debido a que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de dispersión y la diferencia de longitud de trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda, ley de Bragg; a la derecha se muestra un esquema que representa un aparato de rayos X.	40
4.2.	En la imagen se muestra un difractograma, y los máximos indican las extinciones que se presentan en un cristal, que son características de las muestras que se analizan.	41
4.3.	El microscopio electrónico está constituido por una fuente de electrones que son focalizados por los condensadores para incidir en la muestra, los electrones que pasan a través de la muestra son detectados en una pantalla sensible al impacto que transfiere la imagen formada a un ordenador, esta imagen es el patrón de difracción característico de cada material.	42
4.4.	Los patrones de difracción que se obtienen del microscopio electrónico, a la derecha un patrón de anillos y a la izquierda uno de puntos.	43
4.5.	En la figura se muestra el arreglo óptico, y los monocromadores de emisión y excitación, que se tienen en un fluorímetro, para obtener los espectros ópticos.	46
5.1.	En la gráfica se muestra el tipo de horno que se utiliza para realizar el proceso de envejecimiento a las diferentes muestras de este trabajo.	50
6.1.	La gráfica de la izquierda muestra los espectros de emisión "as grown" de los cristales excitados con $\lambda = 220\text{nm}$; y a la derecha tenemos la gráfica que muestra los espectros excitados con $\lambda = 230\text{nm}$ en ellas se puede observar las distintas intensidades que se presentan en el rojo y en el verde	56
6.2.	A la izquierda tenemos la gráfica de los espectros de emisión "as grown" de los cristales excitados con $\lambda = 240\text{nm}$; y la gráfica que está a la derecha muestra los espectros de los compuestos excitados con $\lambda = 250\text{nm}$ en ellas se puede observar los cambios que hay en las intensidades en el verde y en el rojo	56
6.3.	Las gráficas muestran los espectros de emisión "as grown" de $\text{NaCl}:\text{MnCl}_2(0.3\%)$ y de $\text{NaCl}(95\%)\text{NaBr}(5\%):\text{MnCl}_2(0.3\%)$ excitadas con diferentes longitudes de onda	57
6.4.	En estas gráficas se muestran los espectros de emisión "as grown" de $\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25%):\text{MnCl}_2(0.3\%)$ y de $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50%):\text{MnCl}_2(0.3\%)$ excitadas con diferentes longitudes de onda	57
6.5.	En la gráfica de la izquierda tenemos los espectros de las diferentes muestras después de ser recocidas a 500°C durante una hora; a la derecha los espectros después de ser recocidos seis meses a 80°C	59
6.6.	Espectro de excitación "as grown" de los cristales, en ella se indican las posibles transiciones que se presentan.	60

- 6.7. Con ayuda del método de Lever, se encontró que la línea roja que cruza las diferentes transiciones que se presentan en el ion libre de manganeso, tiene un valor de 12 y con este valor obtenemos los distintos valores de $\Delta_0 = 12 * (\text{valor calculado para cada una de las muestras})$ 65
- 6.8. El difractograma de rayos X de los cristales “as grown” muestran que entre los planos (111) y (200) se formaron estructuras que no corresponden a un cristal fcc, como se puede observar en el recuadro. 66
- 6.9. La línea morada corresponde a una estructura de NaBr 0.67Cl0.33 y la línea verde corresponde a NaCl que está aceptando bromo; además de estar presente el cloruro de manganeso 66
- 6.10. En la gráfica de la izquierda se observa que se modificaron las estructuras que se presentaban entre los planos (111) y (200) en las muestras “as grown” después de ser recocidos a 500°C durante una hora; a la derecha se tienen el difractograma de las muestras después de un recocido a 80°C durante 6 meses. 67
- 6.11. Aumento lineal del parámetro de red de los distintos compuestos al aumentar la concentración de bromo. 68
- 6.12. Indexación del patrón de difracción de los compuestos NaClMnCl₂(0.3%) y NaCl(95%)NaBr(5%)MnCl₂(0.3%) 71
- 6.13. Indexación del patrón de difracción de los especímenes de solución sólida NaCl(75%)NaBr(25%)MnCl₂ y NaCl(50%)NaBr(50%)MnCl₂(0.3%) 71
- 6.14. En la imagen se muestran los cristales de NaClMnCl₂(0.3%) “as grown” obtenidas con el microscopio electrónico, y en ella se puede observar distintas estructuras. 72
- 6.15. En la imagen se tienen cristales de NaCl(75%)NaBr(25%)MnCl₂(0.3%) “as grown” y se observa que hay cristales que tienen una estructura cristalina cúbica y otros que no se aprecia que su estructura sea cúbica. 73
- 6.16. La imagen nos muestra cristales de NaCl(50%)NaBr(50%)MnCl₂(0.3%), con estructuras cúbicas y otras estructuras que no son cúbicas. 74
- 6.17. En esta imagen se puede observar que la estructura del cristal presenta una forma de prisma y corresponde a un cristal de NaCl(50%)NaBr(50%)MnCl₂(0.3%), en la imagen de la derecha se observan las posibles fases que pueden ser cúbicas como se observa en las distintas zonas claras y oscuras que se presentan en el cristal. 74

Lista de Tablas

3.1.	Estos son los términos que se asignan de acuerdo con la regla de Hund	28
3.2.	Energías y términos correspondientes para electrones d^2	29
3.3.	Cálculo de la suma de m_l y m_s , \mathbf{M}_L y \mathbf{M}_S , de los electrones d^2	30
3.4.	Términos y energías para electrones d^5	31
3.5.	Relación entre los términos y sus representaciones en una simetría cúbica o de un octaedro regular	34
6.1.	Transiciones reportadas, experimentales y calculadas con el método de Lever	64
6.2.	Parámetro de red del cristal NaClMnCl ₂ (0.3 %)	68
6.3.	Parámetro de red del cristal NaCl(95 %)NaBr(5 %)MnCl ₂ (0.3 %)	69
6.4.	Parámetro de red del cristal NaCl(75 %)NaBr(25 %)MnCl ₂ (0.3 %)	69
6.5.	Parámetro de red del cristal NaCl(50 %)NaBr(50 %)MnCl ₂ (0.3 %)	70

Capítulo 1

Introducción

1.1. Halógenuros alcalinos

1.2. ¿Porque investigar halógenuros alcalinos dopados con Mn^{2+} ?

Al ser la sal común un compuesto iónico, y por sus propiedades físicas es lo bastante atractivo para trabajar con él, al tener una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), se puede agregar otro halógeno que cambiará los parámetros de la red, pero sin que se modifique sustancialmente la red cristalina, es decir, sigue siendo una fcc aunque ahora ya no es perfecta, con alguna deformación en las aristas causadas por el tamaño del halógeno que se agrega y que también es modificada al tener diferentes concentraciones; en este tipo de compuestos que son dopados con Mn^{2+} , este se coloca en sitios octaédricos y/o tetraédricos.

Cuando se excitan estos cristales con luz ultravioleta se tienen espectros que dependen de qué transiciones se presentan en los orbitales d , y de la simetría en que se encuentre el manganeso divalente; para caracterizar a este tipo de cristales, se estudiará en que tipo de simetrías se encuentra el dopante y determinar que procesos se deben de realizar para obtener un fósforo que emita en longitudes de onda correspondientes al verde y al rojo.

Este trabajo de investigación tiene la finalidad de encontrar cuales cristales de halógenuros alcalinos con distintas concentraciones de halógeno y dopados con manganeso divalente, den origen a emisiones en la banda del verde, rojo-amarillo y rojo; estas emisiones dependen de la simetría en que se encuentra colocado el manganeso, y de las energías que hay en las transiciones de los orbitales d^5 del manganeso divalente Mn^{2+} , cuando es excitado por un haz de luz en la región ultravioleta

(200nm a 330nm), pueden calcularse y se puede determinar a qué tipo de transición corresponde, es decir entre que términos del campo cristalino ocurren, desde su estado base 6S , para el manganeso divalente, con d^5 .

Los extensos estudios realizados en compuestos que contienen manganeso divalente Mn^{2+} como dopante, se deben a la ancha emisión que se observa y que se presenta en un campo cristalino con simetría cúbica, como la transición ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, que se ha observado en distintos cristales que lo contienen. [1–5] Esta ancha banda de emisión del manganeso se presenta alrededor de 500nm en presencia de un campo cristalino débil, y aproximadamente en 600nm para el caso de un campo cristalino fuerte, esto se debe al cambio del valor del parámetro de campo cristalino Dq .

En este intervalo de longitudes de onda, se han observado emisiones con una variedad de colores, que dependen de la matriz y de la simetría en que se encuentra ubicado el ión manganeso divalente [1, 3–11]; en cristales de NaCl dopados con Mn^{2+} se observó, por medio de espectroscopía óptica las distintas fases precipitadas o pequeños agregados, cuyos espectros de excitación indican que estos están asociados a la siguiente transición de una doble excitación ${}^6A_1(S) + {}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G) + [{}^4A_1(G), {}^4E(G)]$, y que ha sido asignada a la fase Suzuki [12–17].

Al caracterizar a este tipo de cristales, se estudiará cual puede ser el entorno geométrico en que se encuentra el catión, y conocer que procesos térmicos son necesarios para obtener un cristal alcalino-halógeno con el manganeso como componente de la red, y que al ser excitado con luz ultravioleta se observen emisiones entre las bandas verde y roja; y para determinar que transiciones presenta el manganeso divalente, a partir del estado base 6S , es necesario conocer las funciones de onda de los distintos microestados y sus energías.

Al ser modificados los niveles de energía de los iones activadores cambia la longitud de onda de la emisión, entonces es necesario conocer las funciones de onda correspondientes a estos microestados y cuáles son sus energías correspondientes, estas pueden ser calculadas teóricamente con la teoría de campo cristalino y/o teoría de campo ligado. Los diferentes compuestos que se estudian en este trabajo se caracterizaron por medio de espectroscopía óptica, difracción de rayos X, y TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión), en cristales “as grown”, y tratados térmicamente durante distintos periodos de tiempo y a diferentes temperaturas.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Antecedentes

La luminiscencia es un fenómeno que se presenta en una gran variedad de materiales, estos pueden ser fosforescentes o fluorescentes, para determinar cuál es el tipo de fenómeno que se presenta, es necesario conocer el tiempo que tarda en producirse la emisión de luz visible, cuando se excitan con luz ultravioleta que es invisible para el ojo humano, por lo que si la emisión es inmediata entonces tenemos que se observa una fluorescencia, cuando se tiene una diferencia de tiempo en la emisión, es una fosforescencia.

Wilhelm Röntgen utilizó un compuesto de platino cianuro de bario en el descubrimiento de los rayos X, siendo el primer fósforo que se empleó por los investigadores a finales del siglo XIX y principios del siglo XX, hoy en día ya no se emplea esta sustancia por ser muy tóxica y poco eficiente, además de ser muy cara, es por eso que los materiales fosforescentes en la actualidad son fosfatos que se obtienen de sulfuros de zinc, óxidos de zinc, y otros más, que son dopados con diferentes elementos para obtener distintos colores. Los cristales de halógenuros alcalinos tienen una red cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) y cuando son dopados con un metal de transición **M** las propiedades ópticas asociadas a este metal dependen principalmente de la simetría determinada por los primeros vecinos que lo rodean en dicha estructura.

Cuando se forma el compuesto MX_n , siendo el catión un componente de la red cristalina aparecen características que se relacionan con la estructura a primeros vecinos, por ejemplo en compuestos que contienen al Mn^{2+} tales como: NaClMn_2 , NaBrMn_2 , MnF_2 , RbMnF_3 , KMnF_3 , NaMnF_3 , Rb_2MnCl_4 ,

[12,14,18–20] y en otros más se ha observado una transición de doble excitación, que está relacionada con las características observadas cuando el ión metálico está presente como dopante, como en los dos mencionados al principio [12, 14].

En cristales de cloruro de sodio dopados con manganeso divalente, se encontró que las transiciones de los electrones correspondientes a la configuración d^5 , presentaron dos bandas de emisión, una verde [1] alrededor de 505nm y que se observó por primera vez en este tipo de compuestos¹, y otra emisión en el rojo con un pico alrededor de los 610nm, aunque esta emisión en el rojo ya se había reportado anteriormente, y tenemos que estas transiciones se observan cuando el manganeso divalente se encuentra en una coordinación octaédrica, entonces se tiene que la presencia de estas bandas son características de la simetría en que se encuentra el dopante.

Los cristales que tienen estructuras similares al cloruro de sodio, como lo son los halogenuros alcalinos y los alcalino-terreos, al ser dopados con diferentes elementos, estos se situaran en posiciones cuyas simetrías deben ser octaédricas o menores, y la simetría se modifica por los diferentes tamaños de los halógenos, que intervienen en los distintos cristales con diferentes concentraciones de halógenos y con la misma proporción de manganeso divalente; al ser excitados con luz ultravioleta, se presentan diferentes bandas de emisión, que dependen de la simetría que ocupe el manganeso en el interior de estos cristales de halogenuros alcalinos.

Se conoce un gran número de combinaciones huésped/activador que han sido estudiadas con luminiscencia, y se han obtenido pequeños éxitos con estas, sin embargo, en el futuro se prevén progresos y el desarrollo de nuevos materiales que dependerán de la mejora en el conocimiento de la relación que hay entre la estructura cristalina y los niveles de energía de los iones dopantes.

Un material fosforescente que se usa en las lámparas de fluorescencia, es una apatita doblemente dopada con Mn^{2+} y Sb^{3+} . La fluorapatita $Ca_5(PO_4)_3F$ y cuando se dopa con Sb^{3+} produce una fluorescencia azul, y al ser dopada con Mn^{2+} la fluorescencia es de color naranja-amarillo; y los dos juntos producen un espectro de emisión ancho que abarca aproximadamente el intervalo de la luz blanca.

¹Red and green fluorescence of Mn^{2+} in NaCl, Optical Materials **17** (2001) 491-495

En la actualidad, los materiales que se utilizan en las pantallas de TV, fosforecen cuando los alcanzan los electrones del tubo de rayos catódicos (cinescopio) y se tienen diferentes colores. Cuando se observa la pantalla con detenimiento se pueden observar en la pantalla de televisión pequeños puntos con pigmentos fosforescentes de color rojo, verde y azul que forman la imagen, antes de la televisión a colores solo se tenían las pantallas en blanco y negro, y que al igual con las televisiones a color de hoy en día, los cinescopios se encuentran recubiertos de una mezcla de sulfuro de zinc (ZnS) y de sulfuro de zinc y cadmio ($Zn_xCd_{1-x}S$) ambos dopados con plata (Ag), que fosforece cuando los rayos emitidos chocan con estos materiales y se forman las imágenes.

Con la televisión en color el desarrollo de nuevos materiales fosforescentes se incrementó y hoy en día muchos de los elementos de las “tierras raras” se emplean para obtener compuestos “exóticos”, a estos elementos metálicos pesados se les llaman así por su escasa abundancia, y son cada vez menos raros ya que ahora se les encuentra en nuestras casas, como lo son el itrio (Y), el neodimio (Nd), el samario (Sm), el europio (Eu), o el gadolinio (Gd) que son de las “tierras raras”.

Los compuestos, vanadato de itrio (YVO_4) y el óxido de itrio (Y_2O_3) que son dopados con una pequeña cantidad de europio fosforecen y se obtiene el rojo en nuestros televisores; para obtener el color verde generalmente se utiliza un silicato de zinc (Zn_2SiO_4) dopado con manganeso (Mn) y para el color azul se requiere del sulfuro de zinc (ZnS) dopado con plata, estos son los principales materiales que se utilizan en las televisiones de color hoy en día; en las lámparas fluorescentes encontramos que se utiliza mercurio y sodio, así mismo tenemos la apatita que esta dopada con Mn^{+2} y Sb^{+3} , y diferentes compuestos de sulfuro de zinc (ZnS), que al ser contaminados con plata, cobre y manganeso, se tienen los colores azul, verde y rojo-naranja [7, 8, 11].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre una solución sólida de halogenuros alcalinos dopados con manganeso, $Na_{1-2y}Mn_yCl_{1-x}Br_x$, con diferentes concentraciones de halógeno, ($y = 0.003$ y $y = 0.05, 0.25, 0.50$), manteniendo el mismo porcentaje de manganeso en las distintas concentraciones de halógeno.

2.2. Preliminares

La materia se encuentra en alguno de los estados de agregación, que son el gaseoso, líquido y sólido, este último, está constituido por dos tipos, los amorfos que tienen poca regularidad o periodicidad geométrica en la forma en que los átomos están dispuestos o acomodados en el espacio, y se les puede considerar que son líquidos sobreenfriados, en tanto que los cristales, en su aspecto externo se observa que están compuestos por formas geométricas o características poliédricas y limitados por caras planas, por lo cual tenemos que un cristal es una composición de átomos o moléculas situados en posiciones definidas que se repiten periódicamente.

Cuando se elige un punto al azar en el interior del cristal, y tenemos un conjunto de puntos que poseen los mismos alrededores y la posición relativa del motivo o patrón es idéntica, entonces se tienen los puntos reticulares; al unir estos puntos reticulares con líneas rectas se forma un paralelepípedo, y la repetición periódica por medio de transformaciones geométricas, genera todo el cristal cuyos elementos constitutivos se repiten de manera ordenada que presentan un arreglo periódico en cualquier dirección del espacio, además de que en general son homogéneos y anisotrópicos.

La repetición monótona de elementos, grupos de átomos o moléculas, son representadas por la red cristalina que es una abstracción que nos permite poder representar los distintos tipos de arreglos cristalinos en que está constituido el estado sólido. [21–25]

La descripción de un cristal se realiza por medio de la celda unitaria, que está caracterizada por seis magnitudes, tres vectores no coplanares \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , y tres ángulos α , β y γ . Los vectores definen los ejes de un sistema de coordenadas para tener una descripción del cristal, y con las diferentes operaciones de simetría, en las tres direcciones del espacio, se obtienen las distintas redes cristalinas tridimensionales; los siete sistemas cristalinos básicos que determinan las estructuras conocidas son: el *triclínico*, *monoclínico*, *trigonal*, *hexagonal*, *ortorrómbico*, *tetragonal* y *cúbico*; de acuerdo a la posición en que se coloquen los átomos, o grupos de átomos en lugares diferentes en cada celda unitaria; de estos sistemas básicos, se obtienen las catorce redes de *Bravais*, y con las operaciones de simetría que se realizan en estas redes se obtiene los grupos puntuales en que están clasificados los materiales.

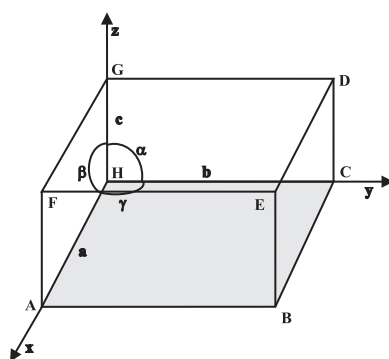


Figura 2.1: La celda unitaria es el arreglo de átomos o moléculas más simple que hay en una estructura cristalina y al repetirse por medio de traslaciones en el espacio se reproduce todo el cristal

Un cristal tridimensional se construye a partir del paralelepípedo ABCDEFGH, figura 2.1, que es una celda unitaria de la red y está determinada por los vectores base \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , y los ángulos α , β y γ , que son los parámetros red, el desplazamiento traslacional de la celda unitaria por múltiplos enteros de los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} en cualquier dirección, nos permite construir la totalidad del cristal. La simetría externa es la transformación que se realiza en un objeto, que conserva todas sus dimensiones lineales, las operaciones de simetría que se presentan: son la reflexión sobre un plano, rotación sobre un eje y la inversión respecto a un punto del cristal, figura 2.2. En la simetría interna, que es

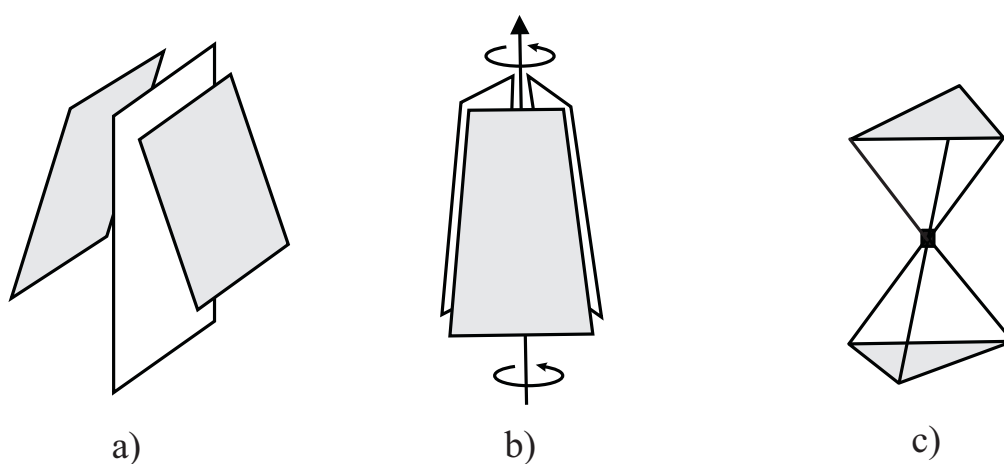


Figura 2.2: Los cristales pueden tener distintos tipos de simetría, en a) se muestra la reflexión sobre un plano, en b) tenemos la rotación sobre un eje y en c) se muestra la inversión sobre un punto, con la combinación de estas operaciones de simetría se obtienen los diferentes grupos puntuales

propia de la celda cristalina, se tienen los ejes helicoidales y planos de deslizamiento. Por medio de las diferentes operaciones de simetría, se transforma el cristal u objeto a una posición físicamente indistinguible de la original.

Los cristales reales no tienen redes perfectas en general, todos tienen alguna imperfección y estas son responsables de ciertas propiedades de los sólidos, como la dureza mecánica, el comportamiento eléctrico y sus propiedades ópticas, que dependen de las impurezas o la presencia de otros átomos que se les considera como dopantes, estas imperfecciones en las redes se clasifican como defectos puntuales y dislocaciones. Los defectos puntuales están localizados y se dividen en tres categorías:

- a) Vacancias
- b) Impurezas sustitucionales e
- c) Impurezas intersticiales

La vacancia se observa cuando se tiene un hueco en la red, la impureza sustitucional se presenta cuando un átomo de la red es reemplazado por otro átomo distinto; y la impureza intersticial se presenta cuando un átomo de la red u otro distinto se coloca entre los constituyentes de la red; a la

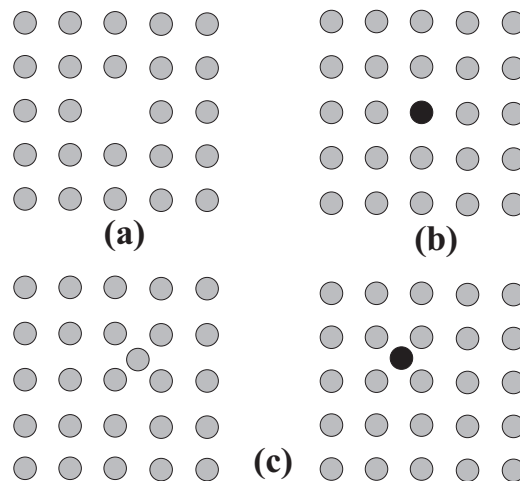


Figura 2.3: En el inciso (a) se presenta una vacancia, en (b) se observa una impureza sustitucional, en (c) a la izquierda se tienen la impureza intersticial del mismo tipo de átomo de la red y a la derecha se tienen una que no pertenece a la red

vacancia de un ion positivo simultanea con una vacancia de un ion negativo, se le conoce como un defecto Schottky; si se tiene una sustitución intersticial positiva y una vacancia positiva tenemos un defecto Frenkel, que se muestran en la figura 2.3.

Las dislocaciones son defectos que se forman en una línea de átomos que no tienen la misma coordenada que el resto de la red; se presentan dos tipos de estas dislocaciones, que son:

- a) Dislocación arista y
- b) Dislocación tornillo

La dislocación de arista se observa cuando una capa extra de átomos es empujada una distancia dentro del cristal o cuando esta capa se ha removido una distancia dentro del cristal, causando una distorsión de la estructura; la dislocación de tornillo se forma en espiral por los planos alrededor de la línea de dislocación que se forma al realizar un esfuerzo cizallante, la parte superior del cristal se desliza una unidad atómica a la derecha respecto a la parte inferior. Usualmente ambos tipos de dislocaciones ocurren al mismo tiempo, figura 2.4. Al considerar que los iones o los átomos son esferas rígidas, se observa que hay distintas formas de agruparse con sus vecinos cercanos, los diferentes arreglos que se tienen dependen del número de átomos o iones que rodean a cada átomo perteneciente a una red cristalina, estos arreglos o empaquetamientos tienen una relación directa con sus primeros vecinos y se le conoce como el número de coordinación, por lo que a mayor número de coordinación,

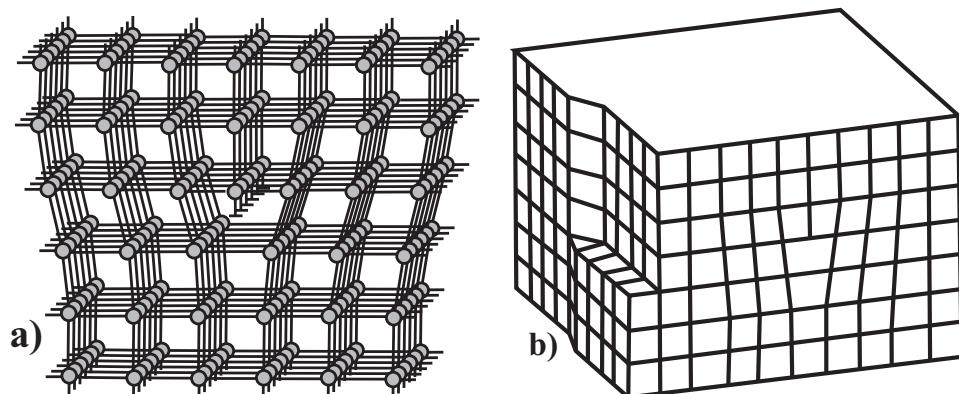


Figura 2.4: En a) se presenta una dislocación arista, en b) se observa una dislocación de tornillo

mayor es el empaquetamiento, por lo tanto tenemos que este empaquetamiento depende también del tamaño de los distintos átomos que están incluidos en el cristal, y se tiene una relación entre el número de átomos y el volumen que ocupan los elementos de la celda unitaria y el volumen de la celda unitaria al suponer que está vacía, esta relación es, el factor de empaquetamiento. En los metales que

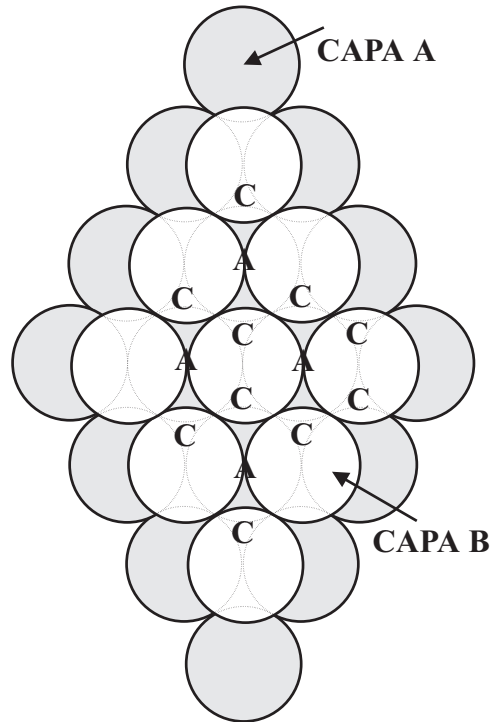


Figura 2.5: Los átomos se acomodan colocando uno de ellos rodeado por otros seis el plano A, el segundo B se coloca de forma que esta en contacto con tres átomos de la plano A, y la tercera C se coloca de dos formas diferentes

tienen enlace metálico, se presentan dos formas de ordenar o arreglar las esferas equivalentes en un arreglo regular para minimizar el volumen intersticial, uno de ellos se obtiene de la estructura cúbica centrada en las caras fcc, y otro de un sistema hexagonal, que es un empaquetamiento compacto hexagonal, hcp. El factor de empaquetamiento de estos dos arreglos es $FEA = 0.74$, y tiene como 12 su número de coordinación. Las esferas se acomodan colocando una de ellas en contacto con otras seis, esta es la primera capa o plano (A), el segundo plano o capa (B) se coloca de tal forma que cada esfera este en contacto con tres esferas de la capa (A), la tercera capa se puede colocar de dos diferentes formas, en la estructura fcc, la capa (C) se coloca sobre los huecos de la capa (A),

entonces se tendrá la secuencia **ABCABC**, y para la estructura hcp, la capa (C) se colocan sobre las esferas de la capa (A) directamente y entonces tenemos al secuencia **ABABA**, figura 2.5, [22].

En una estructura cúbica simple, se tienen a los átomos en los vértices del cubo y tenemos que cada uno de ellos está rodeado por 6 vecinos entonces su número de coordinación es 6, el número de átomos en esta celda es de uno, ya que se tiene un octavo de átomo en cada vértice, su distancia entre vecinos cercanos es igual a $2r = a$, entonces su factor de empaquetamiento es de 0.54 y se calcula de la siguiente manera:

$$FEA = \frac{N_{\text{átomos}} V_{\text{átomo}}}{V_{\text{celda}}} = \frac{\frac{4\pi r^3}{3}}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52 \quad (1)$$

$$FEA = \frac{N_{\text{átomos}} V_{\text{átomo}}}{V_{\text{celda}}} = \frac{2\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68 \quad (2)$$

$$FEA = \frac{N_{\text{átomos}} V_{\text{átomo}}}{V_{\text{celda}}} = \frac{4\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}r\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74 \quad (3)$$

En una red cúbica centrada en el cuerpo (ccb) se tienen dos átomos y su factor de empaquetamiento es igual a 0.68 y tiene un número de coordinación de 8; y la red cubica centrada en las caras (fcc) se tienen cuatro átomos en la celda, por lo que su factor de empaquetamiento es igual a 0.74 con un número de coordinación de 12; también se conoce la estructura del diamante que es una variante de la estructura fcc, esta tiene coordinación tetraédrica para cada átomo de carbono, es por eso que cada átomo de carbono tiene por vecinos próximos a otros cuatro carbonos y cada carbono ocupa el centro de un tetraedro.

2.2.1. Cristales iónicos.

Los cristales iónicos se obtienen de un conjunto de aniones y cationes que están unidos por medio de la fuerza electrostática que hay entre estas dos especies con carga eléctrica de diferente signo; así tenemos que las cargas son neutralizadas por sus vecinos inmediatos, es decir un anión tiene como vecino un catión y viceversa, por lo que tenemos un arreglo de cargas alternadas y entonces tendremos también una celda unitaria como en la figura 2.1.

En estos cristales el empaquetamiento debe ser tal que la distancia entre dos iones sea menor que la suma de los respectivos radios iónicos, al considerar que los iones son esféricos estos serán tangentes

entre sí; por lo tanto tendremos estructuras ordenadas debido a que las fuerzas electrostáticas que existen entre los iones no les permiten que se presenten cambios en la posición que tienen. Estos cristales se obtienen cuando un átomo que tiene un electrón fuera de una capa cerrada se combina con otro al que le falta un electrón para llenar su capa, esto sucede con bastante frecuencia entre los elementos del grupo I de la tabla periódica que son los metales alcalinos y los del grupo VII que son los halógenos; por ejemplo KCl, CsCl, ZnS y CaF₂, etc., por lo tanto tendremos cristales iónicos cuando un elemento electropositivo transfiere sus electrones de valencia a un elemento electronegativo y adquieren los iones entonces una configuración electrónica estable de los gases nobles. La mayoría de los cristales iónicos tiene puntos de fusión y ebullición altos, que

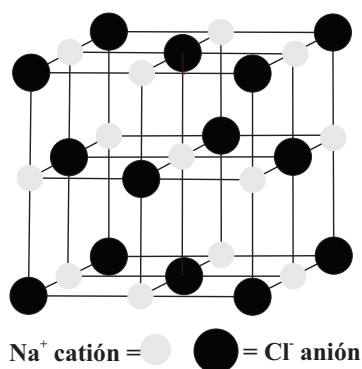


Figura 2.6: El sodio en el enlace iónico pierde un electrón y tenemos un catión mientras que el cloro gana un electrón y tenemos un anión

se refleja en la fuerza de cohesión que le permite mantener juntos a los iones, la estabilidad que tienen depende en gran medida de su energía reticular; y será más estable cuanto mayor sea esta energía; estos cristales son sólidos a temperatura ambiente y son malos conductores del calor y de la electricidad, debido a que carecen de electrones libres por lo que solo conducen la corriente en estado disuelto o fundido; son solubles en agua, aunque son duros y frágiles, y un golpe pequeño hará que se desplacen los iones enfrentados que tienen signo contrario y por tanto este se romperá. Estos compuestos iónicos no forman moléculas y cuando se escribe su fórmula, como es el cloruro de sodio NaCl, solo se indica cual es la proporción en que se combinan los átomos que forman el compuesto figura 2.6.

Los cristales se pueden considerar que están formados por un conjunto de planos equidistantes paralelos que pasan a través de los puntos de la red, por lo que cada red que se conoce tiene asignados sus planos correspondientes, cada plano puede ser designado por tres puntos que no sean colineales entre sí, estos puntos son las intersecciones con cada uno de los ejes de coordenadas y corresponden a los parámetros de la red que se está estudiando, estos puntos se les conoce como los índices de Miller, la designación de estos se realiza al determinar las coordenadas de la intersección del plano en los ejes cristalográficos (figura 2.7) que están en función de los múltiplos de las coordenadas del sistema de coordenadas cartesianas, posteriormente se calcula el recíproco de cada intersección y

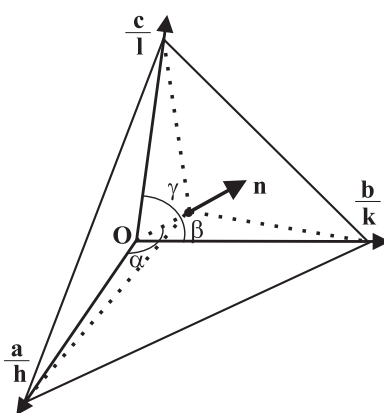


Figura 2.7: El plano (hkl) con vector \mathbf{n} normal y sus intersecciones con los vectores $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$

se reducen al conjunto de enteros más pequeños y se encierran entre paréntesis, y se denotan de la siguiente manera (hkl) , estos índices de Miller nos ayudan a designar un plano o un conjunto de planos paralelos, los planos paralelos con alguno de los ejes de coordenadas tienen su intersección en el infinito y por tanto su recíproco es 0; cuando cortan al eje en un punto negativo este se indica con una tilde sobre el índice que le corresponda, cuando dos planos tienen la misma razón entonces estos son paralelos entre sí; los planos equivalentes por simetría se encierran entre llaves, es decir $\{hkl\}$; con los índices de Miller también podemos designar la dirección de un vector de la red cristalina, por ejemplo el eje \mathbf{a} , tiene la dirección $[100]$, mientras que el eje \mathbf{b} tendrá la dirección $[010]$ con una tilde sobre el número $\bar{1}$ que indica la dirección negativa, entonces tenemos que la dirección $[\bar{1}kl]$ es perpendicular al plano (hkl) , con los mismos índices; por lo que la dirección de los

planos corresponde al vector normal a la superficie del plano; esto sucede en los sistemas cristalinos ortogonales, y en general los sistemas cristalinos no son ortogonales por lo que la dirección se indica como $\langle hkl \rangle$.

El plano (hkl) con las intersecciones a/h , b/k , c/l y el vector normal $N\mathbf{n}$, con \mathbf{n} unitario, en un sistema ortogonal este plano tiene la ecuación siguiente:

$$\zeta(x, y, z) = N\vec{x} \cdot \vec{r} \quad (4)$$

Con \vec{x} un vector de posición, entonces tenemos que:

$$N\vec{x} = \frac{h}{a}\vec{x} + \frac{k}{b}\vec{y} + \frac{l}{c}\vec{z} = 1 \quad (5)$$

Para el sistema cúbico $a=b=c$, entonces tenemos que:

$$\vec{n} = \frac{\nabla\zeta}{|\nabla\zeta|} = \frac{(\frac{h}{a})\vec{x} + (\frac{k}{b})\vec{y} + (\frac{l}{c})\vec{z}}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}} = \frac{h\vec{x} + k\vec{y} + l\vec{z}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

La distancia entre planos adyacentes (hkl) se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación para el sistema cúbico:

$$\mathbf{d} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7)$$

Para los otros sistemas cristalinos las distancias entre planos adyacentes se obtienen con otras ecuaciones, en donde intervienen las diferentes magnitudes de sus correspondientes parámetros de red y los ángulos que forman entre sí [21–25].

Capítulo 3

Conceptos teóricos

3.1. El espectro electromagnético y la espectroscopía óptica

La radiación electromagnética está presente en nuestra vida cotidiana desde la radiación de baja frecuencia que produce un circuito AC ($\approx 50Hz$) a las altas frecuencias como consecuencia de las radiaciones de fotones de rayos gama ($\approx 10^{22}Hz$). Los diferentes tipos de radiación se clasifican de acuerdo al espectro electromagnético en un intervalo de frecuencias, como se muestra en la figura 3.1. El espectro electromagnético está dividido tradicionalmente en siete regiones espectrales: ondas

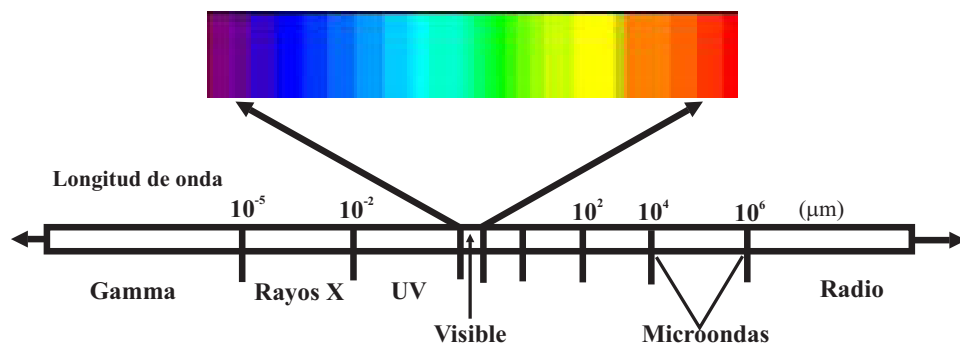


Figura 3.1: El espectro electromagnético se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como son los rayos gamma γ y rayos X, luz ultravioleta, luz visible, infrarrojo y las ondas de radio que son ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda.

de radio, microondas, infrarrojo, luz visible, luz ultravioleta, rayos X (rayos Röntgen) y rayos gama γ . [23–28]

Las diferentes regiones del espectro electromagnético difieren en la longitud de onda y su frecuencia, que conduce a diferencias sustanciales en su generación, detección e interacción con la materia y tienen en común el hecho de que ellas se propagan a través del espacio como ondas transversales electromagnéticas y con la misma velocidad $c \cong 3 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$. Cada tipo de radiación electromagnética monocromática está determinada por su frecuencia ν , longitud de onda λ , energía del fotón E o número de onda $\bar{\nu}$. Estas magnitudes están interrelacionadas por la ecuación siguiente:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (1)$$

donde $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J}$ es la constante de Planck.

Las diferentes técnicas espectroscópicas operan en limitados rangos de frecuencia dentro del espectro electromagnético, que dependen del proceso en que están involucradas y las magnitudes en los cambios de energía asociados con esos procesos. Los átomos en los sólidos vibran en frecuencias de aproximadamente 10^{12} - 10^{13} Hz, y los modos vibracionales se excitan a estados de alta energía con radiación infrarroja. La absorción infrarroja y la dispersión Raman son técnicas espectroscópicas que se usan para caracterizar los modos vibracionales de moléculas y sólidos. Por ello, son muy útiles para identificar vibraciones complejas en distintos materiales y para caracterizar los cambios estructurales en los sólidos.

Los niveles de energía electrónicos se encuentran separados en un amplio intervalo de valores de energía, los electrones que se encuentran en la parte exterior de los niveles de energía donde se observan las transiciones están en el intervalo de 1eV a 6eV, los electrones de valencia se pueden excitar con luz ultravioleta, luz visible, o radiación en el cercano infrarrojo con longitudes de onda entre 200nm a 800nm. Este intervalo de longitud de onda es el *intervalo óptico* y tenemos la *espectroscopía óptica*.

Cuando un haz de luz de intensidad I_0 incide en una muestra de un sólido, se observa que la intensidad de este rayo se atenúa después de cruzar la muestra y la intensidad transmitida I_T es menor que I_0 , es por eso que se presentan procesos que atenúan la intensidad del haz y tenemos que estos son los siguientes:

- a) Absorción.- Un haz de luz incide sobre una muestra con una frecuencia que excita a los electrones que se encuentran en su estado base permitiendo una transición a un estado excitado, una fracción de ella y con menor frecuencia será la intensidad de emisión I_E , otra fracción se pierde en procesos no radiativos, como el calor.
- b) Reflexión.- Con una intensidad I_R desde las superficies externas e internas.
- c) Dispersión.- Con una intensidad de luz I_S , que sale en varias direcciones, a causa de los procesos de elasticidad (con la misma frecuencia del rayo incidente) o la inelasticidad (en bajas y altas frecuencias del rayo incidente o por dispersión Raman).

Los rayos que emergen después de que un haz de intensidad I_0 , choca con una muestra, como resultado de la interacción de la luz incidente con los átomos y/o defectos del sólido, se identifican de acuerdo a la dirección en que salen y como son detectados, algunos de estos son, el rayo reflejado con intensidad I_R en dirección opuesta al rayo incidente, y/o rayos dispersados de intensidad I_S que se dispersan en diferentes direcciones, el rayo transmitido de intensidad I_T y el rayo emitido I_E , figura 3.2.

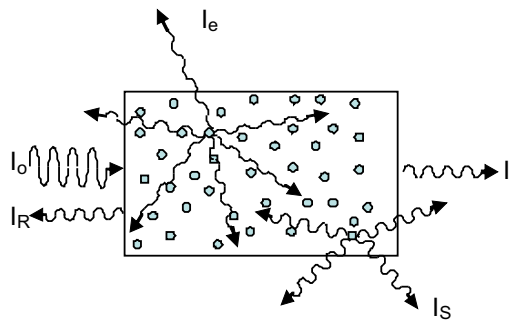


Figura 3.2: Un rayo incidente de intensidad I_0 al penetrar en una muestra se observan los distintos rayos que emergen, como el rayo reflejado I_R , transmitido I_T , el rayo emitido I_E y el rayo dispersado I_S .

Con la espectroscopía óptica se analiza la frecuencia e intensidad de la luz que emerge, en ocasiones a simple vista se distingue el color, con la espectroscopía óptica se determina la longitud de onda o la frecuencia del color de la fluorescencia o fosforescencia de la muestra, por medio de

los procesos de emisión, reflexión y transmisión de la luz, se obtiene información de la estructura electrónica de los átomos, los defectos, iones, etc., que posición tienen en la red cristalina, por lo que se puede ver el interior de un sólido analizando la luz que emerge, los espectros experimentales se presentan como gráficas de intensidad de radiación (emitida, absorbida o dispersada) versus la energía del fotón (E), la longitud de onda (λ) o el número de onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), de acuerdo con la ecuación siguiente se tienen la relación entre estas unidades:

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} = 1.24 \times 10^{-4} \bar{\nu} \quad (2)$$

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})} = 8064.5 E(\text{eV}) \quad (3)$$

En espectroscopía óptica, se utiliza la absorción óptica y la luminiscencia como las dos técnicas más eficientes para determinar que interacción se presenta entre radiación y materia. [29]

3.1.1. Absorción óptica

Coefficiente de absorción

La luz transmitida por un material, nos da información relacionada con su absorción además de que se pueden identificar algunas propiedades del material, la atenuación dI de la intensidad de un rayo de luz después de pasar a través de un diferencial de grosor dx se expresa como:

$$dI = -\alpha I dx \quad (4)$$

donde I es la intensidad a una distancia x dentro del material y α es una característica de la constitución del material, si la dispersión es mínima, α es el coeficiente de absorción del material. Integrando la ecuación, se obtiene:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5)$$

esta solución nos indica que la atenuación decae exponencialmente, que depende de la intensidad de luz incidente I_0 , del coeficiente de absorción α y el grosor de la muestra dx , a esta relación se le conoce como la ley de Lambert-Beer.

En términos de la transmitancia, tenemos que la intensidad de la luz incidente I_0 y la intensidad de la luz transmitida se puede expresar a través de la ecuación (5) como:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad (6)$$

En consecuencia el espectro de absorción estará dado por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln(T^{-1}) = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (7)$$

por lo que la absorbancia o densidad óptica (DO) será:

$$DO = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (8)$$

Esta se mide directamente en los equipos de la absorción de doble haz, por lo que al conocer el espesor de la muestra, se calcula el valor numérico del coeficiente de absorción con la expresión:

$$\alpha = 2.303 \frac{DO}{x} = \frac{DO}{x \log(e)} \quad (9)$$

y la densidad óptica que se relaciona con la magnitud óptica, que también se mide con los espectrómetros, está es la absorbancia, por lo tanto tenemos que:

$$A = 1 - T = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-DO} \quad (10)$$

Los espectros de densidad óptica son más sensitivos, ya que proporcionan un alto contraste en los espectros de absorbancia o transmitancia, y tenemos que para bajas densidades ópticas, $A \approx 1 - (1 - DO) = DO$, en que el espectro de absorbancia A contra λ ó $1 - T$ contra λ tenemos que la absorbancia es casi igual que la densidad óptica, sin embargo para altas densidades ópticas, estas son del orden de 0.2, y el espectro de absorbancia es diferente al espectro de absorción (α contra λ ó DO contra λ). [26, 27, 29]

3.1.2. Luminiscencia

La luminiscencia es el proceso inverso al que se presenta en la absorción, y en está se tienen que la radiación luminosa emitida se observa cuando los electrones pasan a su estado base desde un estado

excitado; ésta transición libera energía, y es equivalente a la diferencia de energía que hay entre estos dos estados, esta radiación electromagnética se presenta en una longitud de onda visible, para observar la luminiscencia, previamente se excitan los electrones haciéndolos pasar de sus estados base a estados excitados inestables, dependiendo del agente excitador se presentan diferentes tipos de luminiscencia, como es:

Fotoluminiscencia: Cuando un sólido recibe energía procedente de una radiación incidente producida por ondas de origen electromagnético, rayos ultravioleta, rayos X; ésta es absorbida por su estructura electrónica y posteriormente es emitida cuando los electrones regresan a su estado fundamental.

Electroluminiscencia: Se produce por la descarga eléctrica que pasa a través de gases luminiscentes, y se presenta por la excitación de un rayo de electrones, y en este caso se llama *catodoluminiscencia*. Esta técnica se usa para investigar algunas características de las muestras, como impurezas, defectos de la red, así como para investigar la distorsión cristalográfica.

La excitación por medio de radiación de alta energía electromagnética, es la radiación de ionización, producida por rayos X (rayos Röntgen), rayos α (núcleos de helio) rayos β (electrones) o rayos γ , da lugar a la *radioluminiscencia*.

La *termoluminiscencia* ocurre cuando una sustancia emite luz como resultado de un proceso térmico. La *triboluminiscencia* se origina cuando la luz se obtiene por una distorsión mecánica, las ondas acústicas que pasan a través de un líquido producen la *sonoluminiscencia*, mientras que la *quimioluminiscencia* se obtiene del resultado de una reacción química. [25, 28, 29]

3.2. Teoría de los orbitales “d”

La relación que hay entre los estados o términos de la energía en un ion libre y los desdoblamientos que se presentan cuando se encuentra en un entorno octaédrico o tetraédrico, es por la relación que hay entre los ligandos que rodean al ion y el mismo ion, entonces estas perturbaciones entre los electrones de los ligandos y los electrones del ion, están determinadas por las diferencias que hay entre los hamiltonianos que representan a dichas interacciones; por lo que a partir de la solución

que se obtiene de la ecuación de Shrödinger, para un electrón, se pueden hacer aproximaciones para describir a un átomo que contenga más de un electrón.

Una primera aproximación es considerar al hamiltoniano que tenga solo los términos de energía cinética y potencial; y posteriormente otras interacciones, como las que se presentan entre electrón-electrón, espín-orbita y la interacción que se produce por el campo eléctrico debido a la red cristalina, y que se estudia en las teorías de *Campo Cristalino/Campo Ligado*, estas se derivan de las diferentes descripciones que representan a los enlaces que hay entre los átomos para formar moléculas y compuestos, como son: [30, 31, 34]

- a) Teoría de enlace de valencia
- b) Teoría del orbital molecular y
- c) La teoría de campo cristalino y/o la teoría de campo ligante.

Al considerar el siguiente hamiltoniano que representa las perturbaciones mencionadas tendremos que será:

$$H = H_0 + H_{e-e} + H_{s-o} + H_{cc} \quad (11)$$

y tenemos que H_0 , representa la energía cinética y potencial:

$$H_0 = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum \frac{Ze^2}{r_i} \quad (12)$$

y las soluciones para este hamiltoniano se derivan de las aproximaciones que se realizan después de resolver la ecuación de Shrödinger para un electrón o para un átomo hidrogenoide; estas soluciones en coordenadas esféricas corresponden a los armónicos esféricos y las funciones de onda serán de la forma siguiente:

$$\Psi_{\{n,l,m_l\}} = R_{\{n,l\}} Y_{m_l}^l \quad (13)$$

con n el número cuántico principal, y su valor es un número natural entero y positivo, l es el número cuántico secundario, que describe el momento angular del electrón y adquiere los valores de 0 hasta $n-1$; m_l es el número cuántico del momento angular en la dirección \mathbf{Z} , y sus valores son de $-l$ a l . En esta aproximación el espín del electrón no se considera, y entonces tenemos que $R_{\{n,l\}}$, es la

solución radial de la ecuación de onda que describe la probabilidad de encontrar un electrón en un orbital específico a una distancia r del núcleo; mientras que los armónicos esféricos describen las funciones $Y_{m_l}^l$, que determinan las propiedades angulares de los orbitales; y está compuesta de dos partes independientes, que son, $\Theta_{m_l}^l$ y Φ_{m_l} , y están en función de los ángulos θ y φ ; las soluciones de la ecuación diferencial asociada a la parte angular se obtienen al separar la parte correspondiente al ángulo φ y el ángulo θ , al resolver en primer lugar la ecuación diferencial para Φ_{m_l} , tendremos que:

$$\Phi_{m_l} = e^{i\varphi m_l}, \quad y \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (14)$$

y con los valores obtenidos de m_l en la ecuación (14), se resuelve la parte correspondiente a $\Theta_{m_l}^l$, la solución a esta ecuación son los valores asociados a los polinomios de *Legendre*. La solución de la ecuación de onda que corresponde a la parte angular es igual a:

$$\lambda = -\frac{\hbar^2}{2m}l(l+1) \quad (15)$$

con este valor de λ , se resuelve la parte radial de la ecuación de onda y tenemos entonces que:

$$E = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \quad (16)$$

siendo n el número cuántico principal.

En los metales de transición, como lo es el manganeso, la capa $3d$ es la que se va ocupando de acuerdo con el número correspondiente de la tabla periódica y en particular para este metal su configuración electrónica es la siguiente:

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^5$$

En el manganeso divalente la configuración que se debe de analizar corresponde a la de los electrones $3d^5$, es por eso que debemos de examinar que sucede con los términos que hay en un hamiltoniano para átomos que tienen más de un electrón o átomos multi-electrónicos, si tenemos que se presentan las perturbaciones electrón-electrón, espín-orbita y el campo cristalino, entonces se presentan las siguientes relaciones:

$$a) H_{S-O} < H_{e-e} < H_{CC} \quad \text{Campo cristalino fuerte}$$

$$b) H_{S-O} < H_{CC} < H_{e-e} \quad \text{Campo cristalino débil}$$

entonces debemos de estudiar qué sucede entre estas interacciones, y que se obtiene cuando se presenta alguna de estas situaciones. [30–35]

3.3. El potencial en una configuración octaédrica

Para determinar el potencial de seis cargas negativas en un punto P arbitrario en términos de un conjunto de coordenadas centradas en el ion del metal de transición con las cargas numeradas del 1 a 6, como se muestra en la figura 3.3, entonces su potencial V queda determinado por:

$$V = \sum_{i \neq j}^6 - \frac{Ze}{r_{i,j}} \quad (17)$$

y el potencial que generan las seis cargas en el punto P está dado por:

$$V_T = \frac{6Ze^2}{a} + \frac{35}{4} \frac{Ze^2}{a^5} \left(z^4 + y^4 + x^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (18)$$

si $D = \frac{35Ze^2}{a^5}$ el potencial total será en coordenadas cartesianas igual a:

$$V_T = \frac{6Ze^2}{a} + D \left(z^4 + y^4 + x^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (19)$$

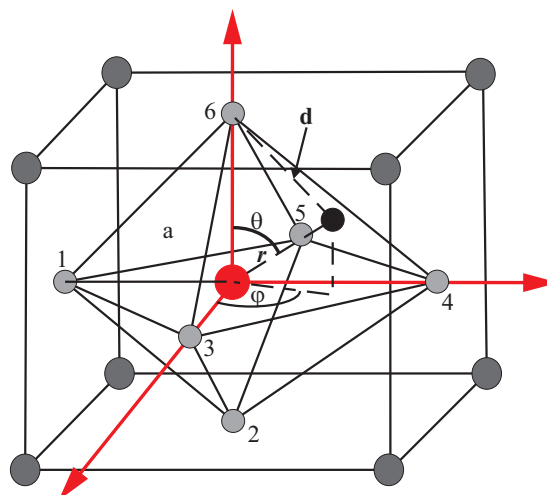


Figura 3.3: Los seis átomos que rodean al ion central forman un octaedro, estos se sitúan en el centro de las caras del cristal cúbico.

si se calcula con los armónicos esféricos este tendrá la siguiente expresión:

$$V = \frac{6Ze^2}{a} + \frac{7Zer^4\sqrt{\pi}}{3a^5} \left[Y_4^0 + \left(\frac{5}{14} \right)^{\frac{1}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (20)$$

3.4. Efecto del potencial octaédrico en orbitales de un electrón “d”

Procedemos a determinar cómo se modifican los orbitales d como consecuencia de un potencial octaédrico y calcular el valor de la separación entre las energías de los dos conjuntos uno de mayor energía e_g y el otro de menor energía t_{2g} , para ello tenemos que encontrar los eigenvalores y las eigenfunciones correspondiente al sistema que está perturbado y es el hamiltoniano H' y de acuerdo con la ecuación de Shrödinger tenemos que:

$$(H_0 + H')\Psi'_j = E'_j\Psi'_j \quad (21)$$

y el determinante secular correspondientes es el siguiente:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & \cdots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & \cdots & H'_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & \cdots & H'_{nn} - E' \end{vmatrix} \quad (22)$$

donde tenemos que:

$$H'_{ij} = \int \psi_i^* H' \psi_j^* d\tau \quad (23)$$

al resolver el determinate encontramos los eigenvalores y en el conjunto original de eigenfunciones tendremos que las funciones de onda del orbital d son las que corresponden a los valores m_l , entonces tendremos que los elementos de matriz que se obtienen de (22) son:

$$H'_{ij} = \int (m_l)^* V_{oct}(m_l) d\tau \quad (24)$$

y entonces resolvemos el sistema secular asociado para obtener las energías de los orbitales d que son modificados por este potencial octaédrico, y no contiene la interacción del espín, entonces para

evaluar los elementos de matriz de (24) consideramos primero el potencial que se obtienen cuando $n = 0$, y tendremos el potencial que se produce por las seis cargas que rodean al ion central, será:

$$V_{oct} = \frac{6Ze}{a} \quad (25)$$

y al sustituir en (24) tendremos que:

$$\int (m_l^*) \frac{6Ze}{a} (m_l') d\tau = \left(\frac{6Ze}{a} \right) \int (m_l^*) (m_l') d\tau = \frac{6Ze}{a} \quad (26)$$

si $m_l = m_l'$, en cualquier otro caso es cero.

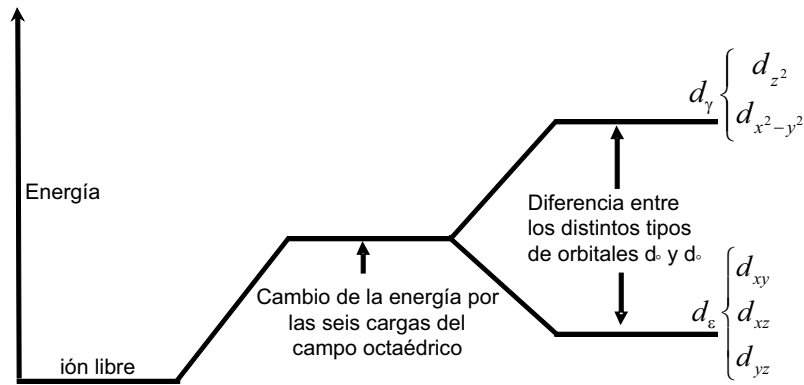


Figura 3.4: Desdoblamiento que se produce en los orbitales “d” como consecuencia del potencial octaédrico.

Este término es independiente de la función de onda m_l seleccionada por consecuencia corresponde a un cambio en la energía de orbitales d , que se muestra en la figura 3.4, en tanto el segundo término de la ecuación (20) es el responsable del desdoblamiento de estos orbitales, y la parte correspondiente a la contribución radial que tiene se obtiene al evaluar la siguiente integral:

$$\int_0^\infty R_{n,2}^* r^4 R_{n,2} r^2 dr = \bar{r}_2^4 \quad (27)$$

y el valor que se obtiene es igual a la distancia elevada a la cuarta potencia para los electrones d . Luego entonces podremos evaluar la ecuación (24) para el segundo término de la ecuación (20) y tendremos entonces que:

$$H_{m_l, m_l'} = \int (m_l^*) V_{oct} (m_l') d\tau \left(\frac{49}{18} \right) \frac{Ze\bar{r}_2^4 \sqrt{2\pi}}{a^5} \left\{ \left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_2^{m_l^*} Y_4^0 Y_2^{m_l} \text{sen}\theta d\theta d\varphi \right) + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} \left[\left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_0^{m_l^*} Y_4^4 Y_2^{m_l} \text{sen}\theta d\theta d\varphi \right) \right] \right\} \quad (28)$$

la integral (28) se simplifica notando que:

$$\int_0^{2\pi} Y_l^{m_{l_1}} Y_{l_2}^{m_{l_2}} Y_{l_3}^{m_{l_3}} d\varphi \quad (29)$$

con los siguientes valores $m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0$ y la integral de la ecuación (28), será cero en Y_4^0 a menos que:

$$m'_l = -m_l^* = m_l \quad (30)$$

Para Y_4^4 y Y_4^{-4} tendremos que si $m'_l - m_l = \mp 4$ y también que $m'_l - m_l = \pm 2$, tendremos que los cálculos para el potencial V_4^0 lo proporcionará la solución de la siguiente integral que se obtiene después de haber integrado la ecuación (28) respecto a φ , y que al evaluarla obtenemos los valores de cero o $(2\pi)^{-\frac{1}{2}}$ por lo cual tenemos que:

$$V_4^0 = \left(\frac{49}{18}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Ze\bar{r}^4}{a^5}\right) \int_0^\pi \Theta_2^{m_l^*} \Theta_4^0 \Theta_2^{m_l} \text{sen}\theta d\theta \quad (31)$$

y

$$V_4^{\pm 4} = \left(\frac{35}{36}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Ze\bar{r}^4}{a^5}\right) \int_0^\pi \Theta_2^{\pm 2^*} \Theta_4^{\pm 4} \Theta_2^{\pm 2} \text{sen}\theta d\theta \quad (32)$$

los valores que se obtienen después de evaluar las integrales de (28) tendremos que:

$$\begin{aligned} \int (0)^* V_{oct}(0) d\tau &= \left(\frac{Ze\bar{r}^4}{a_5}\right) \\ \int (\pm 1)^* V_{oct}(\pm 1) d\tau &= -\frac{2}{3} \left(\frac{Ze\bar{r}^4}{a_5}\right) \\ \int (\pm 2)^* V_{oct}(\pm 2) d\tau &= \frac{1}{6} \left(\frac{Ze\bar{r}^4}{a_5}\right) \\ \int (\pm 2)^* V_{oct}(\mp 2) d\tau &= \frac{5}{6} \left(\frac{Ze\bar{r}^4}{a_5}\right) \end{aligned} \quad (33)$$

al considerar que $Dq = \frac{1}{6} \left(\frac{Ze\bar{r}^4}{a^5}\right)$ se construye el siguiente determinante secular (34) para obtener las funciones de onda d cuando son modificadas por el potencial octaédrico y:

$$\begin{vmatrix} Dq - E & \dots & \dots & \dots & 5Dq \\ \vdots & -4Dq - E & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & 6Dq - E & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \dots & -4Dq - E & \vdots \\ 5Dq & \dots & \dots & \dots & Dq - E \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

al resolver el determinante (34) tendremos las energías para cada m_l , y entonces tenemos que las soluciones son las siguientes:

$$\begin{aligned} E &= 6Dq \\ E &= -4Dq \end{aligned} \quad (35)$$

por lo cual tenemos que la energía $E = -4Dq$ corresponde a las funciones de onda siguientes (36):

$$d_\epsilon = \begin{cases} (1) \\ 2^{-1/2}[(2) - (-2)] \\ (-1) \end{cases} \equiv \begin{cases} d_{xz} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \end{cases} \quad (36)$$

y la energía correspondiente a $6Dq$, se obtiene de las siguientes funciones de onda (37):

$$d_\gamma = \begin{cases} (0) \\ 2^{-1/2}[(2) + (-2)] \end{cases} \equiv \begin{cases} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{cases} \quad (37)$$

por lo cual tenemos que los orbitales d se desdoblan como en la figura 3.4 y tenemos que esta separación será de $10Dq$, estas son las funciones para los orbitales d en un campo cristalino cúbico, se observa que los orbitales que sufren una mayor deformación son los que poseen componentes mayoritarias sobre los ejes, \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} estos corresponde a los orbitales $d_{z^2}^2$ y $d_{y^2-x^2}^2$, mientras que los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} son menos afectados por lo cual se tienen ahora dos grupos con una diferencia de energía Δ_{oct} . Y los orbitales $d_{z^2}^2$ y $d_{y^2-x^2}^2$ forman el grupo de mayor energía e_g , mientras que los d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} forman el grupo de menor energía t_{2g} , que se presenta como en la figura 3.4. [30–35]

3.5. Energía de los términos de una configuración

Las diferentes funciones de onda que están asociadas a los electrones d^n se pueden obtener de los términos correspondientes para los distintos electrones que se tienen en este orbital, y están caracterizados por los números cuánticos \mathbf{L} y \mathbf{S} , y de acuerdo con la regla de Hund [26,30]; estos son etiquetados de acuerdo con los valores obtenidos de la siguiente forma; tabla 3.1:

$$(2S+1)L \quad (38)$$

	0	1	2	3	4	5	6
\mathbf{L}	S	P	D	F	G	H	I

Tabla 3.1: Estos son los términos que se asignan de acuerdo con la regla de Hund

Un término es el grupo de microestados con la misma energía por lo que son degenerados y esta degeneración es el número de microestados que están en dicho término, los microestados de un término con respecto a otro término se diferencian por su distinta energía. El valor que se obtiene de $2\mathbf{S}+1$ es la multiplicidad del espín, que es la degeneración de espín, y los valores de \mathbf{S} pueden ser igual a 0, $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, etc., para determinar que término es el que debemos de considerar es necesario que se considere que cada electrón tiene su función de onda propia, el valor del número cuántico \mathbf{L} corresponde a la suma de sus números cuánticos m_{l_1} y m_{l_2} etc., y la degeneración orbital que se presenta esta definida por $2\mathbf{L}+1$. El valor de \mathbf{S} es la suma de los valores m_{s_1} y m_{s_2} , etc.; si tenemos dos electrones en el orbital d , y cuyo número cuántico secundario es igual a $m_l = 2$, y de acuerdo al acoplamiento de *Russel-Saunders* tendremos que el número cuántico en que se encuentran estos dos electrones es \mathbf{G} , por ser la suma del número cuántico secundario y del principio de exclusión de Pauli ambos no pueden tener iguales sus números cuánticos, por lo que sus valores de espín son $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$, y el número cuántico \mathbf{S} tiene el valor de 0, por lo que el término será un estado $^1\mathbf{G}$.

Este término lo obtenemos de acuerdo con la regla de Hund y los siguientes microestados que se presentan al colocar un electrón en otro par de números cuánticos m_l y m_s , se tiene ahora un $^3\mathbf{F}$, con $m_l = 1$ y $m_s = +\frac{1}{2}$, los siguientes microestados se pueden obtener al ir colocando los electrones

en distintos números cuánticos m_l y m_s , y al hacer todas las combinaciones que se pueden tener entre los números cuánticos de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli se obtienen todos los términos.

Con las funciones de onda que están asociadas a los diferentes términos se puede calcular la energía mediante una perturbación a primer orden o se puede hacer uso del método de *Slater*, este último método utiliza el hecho de que la suma de las raíces de la ecuación secular es igual a la suma de los elementos diagonales que se producen en el determinante. Como no existen elementos de matriz que conectan los estados de diferente \mathbf{M}_L y \mathbf{M}_S , y puesto que las energías de los términos son independientes de \mathbf{M}_L y \mathbf{M}_S , el producto de las degeneraciones orbital y de espín $(2\mathbf{L}+1)(2\mathbf{S}+1)$ corresponde a la degeneración del término que se analiza, de acuerdo con *Slater* podemos crear un conjunto de ecuaciones lineales para los diferentes términos que se obtienen de la configuración d^2 , y son los siguientes, ${}^1\mathbf{G}$, ${}^3\mathbf{F}$, ${}^1\mathbf{D}$, ${}^3\mathbf{P}$ y ${}^1\mathbf{S}$, así como sus energías correspondientes en función de los parámetros de Slater-Condon, y estos tienen la equivalencia con los parámetros de Racah [36–39].

Las funciones de onda y las energías para electrones d^n que se obtienen con ayuda del método mencionado tienen la siguiente relación entre los parámetros de Slater-Condon y Racah:

$$A = F_0 - 49F_4$$

$$B = F_2 - F_4$$

$$C = 35F_4$$

Las energías obtenidas con los parámetros de Racah o los parámetros de Slater-Condon, para una configuración de electrones d^2 , se muestra en la tabla 3.2.

<i>Terminos</i>	<i>Racah</i>	<i>Slater – Condon</i>
3F	$A - 8B$	$F_0 - 8F_2 - 9F_4$
3P	$A + 7B$	$F_0 + 7F_2 - 84F_4$
1G	$A + 4B + 2C$	$F_0 + 4F_2 + F_4$
1D	$A - 3B + 2C$	$F_0 - 3F_2 + 36F_4$
1S	$A + 14B + 7C$	$F_0 + 14F_2 + 126F_4$

Tabla 3.2: Energías y términos correspondientes para electrones d^2 .

Con un ejemplo se mostrará el método que se utiliza para obtener las funciones y posteriormente las energías correspondientes a cada término que se tiene de acuerdo con la configuración de

electrones d^n y para las configuraciones d^{10-n} se tendrá que de acuerdo con la equivalencia que se tiene entre huecos y electrones, por lo que entonces tendremos iguales multipletes y la diferencia de energías entre los términos es la misma, dado que se trata de una energía repulsiva.

El proceso para encontrar qué términos se derivan de una configuración determinada se puede realizar de acuerdo a los siguientes pasos; primero escribimos todas las posibles combinaciones de las funciones de onda de un electrón que deben de cumplir con el principio de exclusión de Pauli, con los valores de \mathbf{M}_L y \mathbf{M}_S que les corresponden, el segundo paso es empezar con el máximo valor de \mathbf{M}_L que se obtiene y que debe ser el número de veces que aparece con un mismo valor para \mathbf{L} , \mathbf{M}_L (máximo), puesto que este término tienen todos los valores de \mathbf{M}_L desde \mathbf{L} a $-\mathbf{L}$, el número de veces que se produce \mathbf{M}_L se resta de todos los valores de \mathbf{M}_L encontrados, para \mathbf{M}_S se procede de manera similar restando el valor apropiado del conjunto \mathbf{M}_S ; y se repite el proceso para todas las funciones de onda de acuerdo con el número de electrones que se consideran en la capa d , por lo cual se tienen las distintas multiplicidades que se presentan como son los *singuletes*, *dobletes*, *tripletes*, *cuartetes*, etc., de acuerdo con el ejemplo tenemos en la tabla 3.3, que para una configuración de electrones d^2 , las flechas hacia arriba son los espines positivos y hacia abajo negativos, por lo tanto tendremos que:

$m_l =$	2	1	0	-1	-2	\mathbf{M}_L	\mathbf{M}_S
	↑	↑				3	1
	↑		↑			2	1
			↑		↓	-2	0
			↓		↑	-2	0
	↑↓					4	0

Tabla 3.3: Cálculo de la suma de m_l y m_s , \mathbf{M}_L y \mathbf{M}_S , de los electrones d^2 .

Siguiendo este ejemplo obtenemos los microestados de la configuración d^2 , y las funciones de onda para estos \mathbf{M}_L y \mathbf{M}_S que tenemos las podemos escribir como sigue:

$$\begin{aligned}
 (2^+, 2^-) &= \mathbf{M}_L = 4 \text{ y } \mathbf{M}_S = 0 \quad \text{equivalente a } \Psi(\mathbf{L}, \mathbf{M}_L, \mathbf{S}, \mathbf{M}_S) = \Psi(4, 4, 0, 0) \\
 (2^+, 1^+) &= \mathbf{M}_L = 3 \text{ y } \mathbf{M}_S = 1 \quad \text{equivalente a } \Psi(\mathbf{L}, \mathbf{M}_L, \mathbf{S}, \mathbf{M}_S) = \Psi(3, 3, 1, 1)
 \end{aligned}
 \tag{39}$$

Y con los operadores de ascenso y descenso, se pueden obtener las funciones que se encuentran en la diagonal y encontrar las energías correspondientes a los términos de la configuración deseada, en la tabla 3.4 se muestran las energías correspondientes para una configuración d^5 , que es el correspondiente a nuestro ion manganeso. [32, 33]

<i>Terminos</i>	<i>Racah</i>	<i>Slater – Condon</i>
${}^6\mathbf{S}$	$10A - 35B$	$10F_0 - 35F_2 - 315F_4$
${}^4\mathbf{G}$	$10A - 25B + 5C$	$10F_0 - 25F_2 - 190F_4$
${}^4\mathbf{F}$	$10A - 13B + 7C$	$10F_0 - 13F_2 - 180F_4$
${}^4\mathbf{D}$	$10A - 18B + 5C$	$10F_0 - 18F_2 - 225F_4$
${}^4\mathbf{P}$	$10A - 28B + 7C$	$10F_0 - 28F_2 - 105F_4$
${}^2\mathbf{I}$	$10A - 24B + 8C$	$10F_0 - 24F_2 - 90F_4$
${}^2\mathbf{H}$	$10A - 22B + 10C$	$10F_0 - 22F_2 - 30F_4$
${}^2\mathbf{G}$	$10A - 13B + 8C$	$10F_0 - 13F_2 - 145F_4$
${}^2\mathbf{G}^\lambda$	$10A + 3B + 10C$	$10F_0 - 3F_2 - 155F_4$
${}^2\mathbf{F}$	$10A - 9B + 8C$	$10F_0 - 25F_2 - 15F_4$
${}^2\mathbf{F}^\lambda$	$10A - 25B + 10C$	$10F_0 - 9F_2 - 165F_4$
${}^2\mathbf{D}^\lambda$	$10A - 4B + 10C$	$10F_0 - 4F_2 - 120F_4$
${}^2\mathbf{D}$	$10A - 3B + 11C \pm (\sqrt{57B^2 + 2BC + C^2})$	$10F_0 - 3F_2 - 90F_4 \pm (\sqrt{513F_2^2 - 4500F_2F_4 + 20700F_4^2})$
${}^2\mathbf{P}$	$10A - 3B + 10C$	$10F_0 + 20F_2 - 240F_4$
${}^2\mathbf{S}$	$10A - 3B + 8C$	$10F_0 - 3F_2 - 195F_4$

Tabla 3.4: Términos y energías para electrones d^5

3.6. Acoplamiento espín-órbita

La segunda perturbación que se presenta en un orbital semilleno de electrones, es el acoplamiento entre el espín y el momento angular orbital, este es el acoplamiento de *Russell-Saunders*, \mathbf{LS} este acoplamiento da lugar al momento resultante total \mathbf{J} y tenemos que:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (40)$$

los valores de \mathbf{J} se obtienen desde $|\mathbf{L} + \mathbf{S}|$ a $|\mathbf{L} - \mathbf{S}|$, y la degeneración está dada por $(2\mathbf{J} + 1)$, entonces tenemos que la representación para un término incluyendo el acoplamiento de Russell-Saunders, esta

dado por:

$${}^{2S+1}\mathbf{L}_J \quad (41)$$

por lo que tendremos para la configuración d^2 , el término ${}^3\mathbf{F}$, será ahora ${}^3\mathbf{F}_2$, ${}^3\mathbf{F}_3$ y ${}^3\mathbf{F}_4$. Se deben de considerar las reglas de Hund para determinar cual es el término de menor energía, por lo que tendremos que:

- a) El término de máxima multiplicidad de espín es el de menor energía
- b) Si dos términos tienen la misma multiplicidad de espín, el de mínima energía es el que tenga la máxima multiplicidad de orbital
- c) Entre los estados \mathbf{J} el de menor energía es el de menor valor de J si corresponde a una capa con menos electrones que la mitad de electrones que tenga este orbital, y el máximo J si la capa contiene más de la mitad de electrones en el orbital.

al considerar el acoplamiento espín-órbita la degeneración de los términos energéticos del ion libre es destruido en parte y se presenta un desdoblamiento y ahora el cálculo de la energía para este acoplamiento está determinado por la constante λ , y tenemos que para el estado \mathbf{J} este será:

$$E_J = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (42)$$

entonces para nuestro término tendremos que con $J = 2, 3, 4$

$$\begin{aligned} J = 2 \quad E_2 &= \frac{\lambda}{2} [2(2+1) - 3(3+1) - 1(1+1)] = -4\lambda \\ J = 3 \quad E_3 &= \frac{\lambda}{2} [3(3+1) - 3(3+1) - 1(1+1)] = -\lambda \\ J = 4 \quad E_4 &= \frac{\lambda}{2} [4(4+1) - 3(3+1) - 1(1+1)] = +3\lambda \end{aligned} \quad (43)$$

El valor de λ se determina experimentalmente y un valor grande nos indica un gran acoplamiento espín-órbita, mientras que un valor pequeño nos indica lo contrario, por lo que el conjunto de estados que componen un término con los mismos valores de \mathbf{L} y \mathbf{S} , se desdoblan en J niveles y cada uno de estos niveles es un *multiplete* de $(2J + 1)$ estados degenerados que se diferencian por el valor

de M_J , siendo esta diferencia energética entre dos estados consecutivos, de acuerdo con la regla de Landé como sigue:

$$\Delta E_{SO} = E_{J+1} - E_J = (J + 1)\lambda \quad (44)$$

Este desarrollo que se ha mostrado para el acoplamiento espín-órbita corresponde a un orbital que esta con menos electrones que la mitad y en la figura 3.5 se tienen los valores para la configuración d^2 y para una configuración d^8 que tiene más electrones de la mitad donde los valores se invierten, o se considera que ahora tenemos dos huecos, figura 3.5. [25–35]

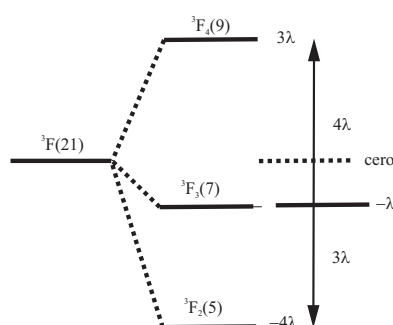


Figura 3.5: Niveles de energía para una configuración d^2 y para d^8 se tiene que son dos huecos.

3.7. Relación entre las representaciones y sus funciones de onda

Las funciones de onda que se han encontrado representan el enlace del ion central y los ligandos que podemos considerar como un complejo. Si el complejo pertenece a un grupo de simetría, entonces las funciones de onda que lo describen deben tener las mismas propiedades de transformación bajo las operaciones de simetría del grupo al igual que las representaciones irreducibles de este grupo, y se tendrá el mismo desdoblamiento que se presenta en los términos y que es análogo al que se presenta en los orbitales.

Las funciones de onda de los términos adquieren entonces las mismas propiedades de la simetría, por lo que para un complejo octaédrico tenemos que los orbitales s son representados por la representación de simetría a_{1g} y el término \mathbf{S} tiene la simetría A_{1g} , los orbitales p tienen la representación t_{1g}

S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

Tabla 3.5: Relación entre los términos y sus representaciones en una simetría cúbica o de un octaedro regular

y el término **P** tiene la representación T_{1g} , los orbitales d son representados por e_g ($d_{(x^2-y^2)}$, $d_{(x^2)}$) y t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}), el término **D** se desdobra en E_g y T_{2g} , por lo tanto tenemos que los términos también dependen del tipo de molécula que se está estudiando, los orbitales d en una configuración d^n son simétricos respecto a un centro de inversión por lo que tienen simetría g , que proviene del alemán gerade “par”, y ungerade u “impar” y la multiplicidad de espín no está considerada en la simetría por lo que está se mantiene al pasar del ion libre al ion coordinado.

Los niveles de energía T_{1u} , A_{1g} , E_g , T_{2g} , E_g , T_{1u} y A_{1g} , corresponden a los niveles de energía de la “molécula cristalina” que se forma con los ligandos que rodean al ion metálico. La designación de los orbitales T_{1u} , A_{1g} , E_g , etc., de un complejo, provienen de la *Teoría de Grupos*, de acuerdo con los resultados de esta teoría, se demuestra que las simetrías de los orbitales del *grupo de ligandos* son precisamente T_{1u} , A_{1g} y E_g , estos orbitales interactúan con los orbitales $3d$, $4s$ y $3p$ del metal que tienen simetrías E_g/T_{2g} , A_{1g} y T_{1u} , para formar los orbitales moleculares, A_{1g} , T_{1u} , E_g , T_{2g} , E_g^* , A_{1g}^* y T_{1u}^* , y los asteriscos nos indican que es un orbital antienlazante y sin asterisco tenemos un orbital enlazante, como se puede observar en la figura 3.6.

Los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} del metal tienen simetría T_{2g} , y al no existir un orbital del ligando que interactúe con los orbitales d , se forman los orbitales moleculares no-enlazantes, los orbitales moleculares que se forman podrán ser llenados con pares de electrones provenientes de cada uno de los ligandos, hasta un total de 12 electrones, y en el ion metálico que tiene electrones d disponibles, se colocaran en los orbitales T_{2g} y E_g^* de acuerdo al principio de exclusión de Pauli y la diferencia de energía entre ellos es $10Dq$. [30–32, 34, 35]

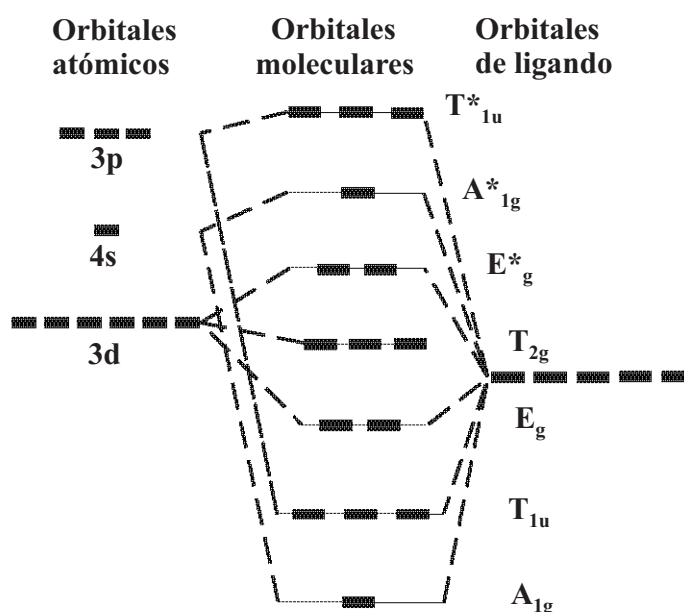


Figura 3.6: Los orbitales moleculares se forman entre los orbitales atómicos y los orbitales del ligando.

3.8. Diagramas de Tanabe-Sugano

Las investigaciones realizadas en 1954 por Tanabe y Sugano [40, 41] les permitieron resolver las ecuaciones de energía de los términos para las configuraciones d^n , en estas están incluidas las interacciones que se presentan entre niveles de igual simetría y multiplicidad de espín, y fueron representadas en un diagrama que está en función de la fuerza del campo cristalino Δ_0 y la energía expresada en unidades de B, con ayuda de estos diagramas se pueden relacionar los espectros obtenidos experimentalmente con los niveles energéticos teóricos de complejos en una simetría octaedral de donde se pueden obtener los valores de Δ_0 y B a través de los espectros experimentales. Si se considera que estamos en presencia de un campo cristalino fuerte, entonces si se conoce el valor de los parámetros B, C y Δ_0 , podremos calcular la energía de cada nivel, en general estos no son conocidos así que se toman valores aproximados de C y B para calcular las energías de los distintos niveles energéticos y representarlas en función de Δ_0 para cada configuración d^n .

En los diagramas de Tanabe-Sugano cada configuración de electrones d^n tiene una energía que está relacionada con el valor de B y C que generalmente se aproxima como $\frac{1}{4} B$, la comparación

que se tienen entre los valores B de un ion libre tabulados y los B de un complejo de coordinación se le llama parámetro nefelauxético, este nos indica como disminuye la repulsión interelectrónica en los orbitales d , esto es debido a la deslocalización de los electrones en los ligandos que reduce la repulsión entre ellos, y se puede tener conocimiento de la covalencia del enlace que se presenta en este tipo de compuestos, entonces tenemos que la serie nefelauxética para los ligandos es:

$$I^- < Br^- < NH_3 < H_2O < F^- \quad (45)$$

Y tenemos entonces que:

$$\beta = \frac{B(\text{compuesto})}{B(\text{ion libre})} \quad (46)$$

Para un valor pequeño de β se presenta una alta deslocalización de los electrones d y tendremos un enlace de carácter covalente del compuesto, si β es grande se tendrá un enlace de carácter iónico, para los iones metálicos la serie nefelauxética es:

$$Pt^{4+} > Rh^{3+} > Co^{3+} > V^{3+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} \quad (47)$$

La palabra “*nefelauxética*” cuyas raíces griegas significan “*expansión de la nube*”, esta expansión es el aumento del tamaño de los orbitales como consecuencia de la repulsión interelectrónica que se tiene en un complejo, y es menor que la que tiene el ion metálico libre, este aumento en el volumen se considera que es debido a la formación de los orbitales moleculares por la combinación de los orbitales del ion metálico y de los orbitales de los ligandos. [33, 42]

Para calcular un valor aproximado de B, E y Δ_0 , hacemos uso del método de *Lever* [43], este consiste de los siguientes pasos que se deben de seguir para encontrar la mejor relación Δ_0/B .

- I) Se elije el diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración d que se va a analizar.
- II) En el espectro obtenido experimentalmente se identifican los máximos y se miden sus longitudes de onda que deben de ser convertidas a cm^{-1} , se calcula el cociente entre dos consecutivos valores, que serán E_1 y E_2 , $E_1/E_2 = \text{cte.}$, también se calcula el cociente entre E_1 y E_3 , si se conoce el valor de E_3 .

III) Con ayuda de una regla, la deslizamos sobre el diagrama impreso hasta encontrar el valor de los cocientes de las energías obtenidas se cruzan con las líneas de las transiciones, se traza una vertical y ese será el valor de Δ_0/B sobre el eje **X**, en el cruce encontrado en la transición trazamos una paralela al eje **X** y el punto donde corta al eje **Y** o E/B será el valor de la energía **E** teórica.

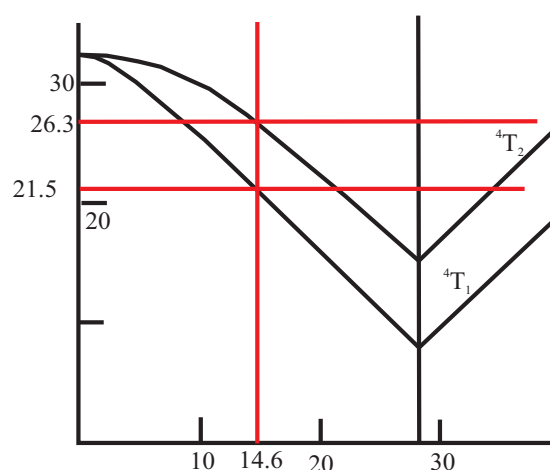


Figura 3.7: El cociente de las energías E_1 y E_2 es de 1.22, y se encuentra que el cociente entre 26.3 y 21.5 también es de 1.22, por lo que se traza la línea que cruza el eje horizontal en 14.6 con este valor se calcula que $\Delta_0 = B * 14.6 = 878.5 * 14.6 = 112782\text{cm}^{-1}$.

Por ejemplo si tenemos las energías del espectro experimental de un ión d^5 , cuyas energías experimentales son:

$$E_1 = 18900 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2 = 23200 \text{ cm}^{-1}$$

Se tienen las transiciones desde el estado base ${}^6A_{1g}$ a ${}^4T_{1g}(G)$, ${}^4T_{2g}(G)$, 4E_g , ${}^4A_{1g}(G)$, etc, el cociente de las energías $E_1/E_2 = 1.22$, se desliza la regla sobre el diagrama de Tanabe-Sugano d^5 y tenemos que este corresponde al valor de $\Delta_0/B = 14.6$, figura 3.8.

Tenemos ahora que:

$$E_1/B = 21.5 \text{ con } E_1 = 18900\text{cm}^{-1} \text{ despejamos B que será } B = 18900/21.5 = 879 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2/B = 26.3 \text{ con } E_2 = 23200\text{cm}^{-1} \text{ despejamos B que será } B = 23200/26.3 = 878\text{cm}^{-1}$$

Su promedio de las $B = 878.5\text{cm}^{-1}$, con este valor calculamos ahora el valor de $\Delta_0/B = 14.6$ y conocemos el valor de B , por tanto $\Delta_0 = B * 14.6 = 878.5 * 14.6 = 112782\text{cm}^{-1}$. La B calculada ahora será B' y se compara con la B de Tanabe-Sugano para $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 960\text{cm}^{-1}$, que corresponde al ión libre, y se calcula ahora el valor de $\beta = B'/B = 878.5/960 = 0.91$ que es la constante nefelauxética [35, 42, 43]. Con el valor encontrado de 14.6 en el diagrama de Tanabe-Sugano, se pueden calcular las energías correspondientes a las siguientes transiciones que se presentan, estas energías teóricas se comparan con las experimentales para cuantificar que diferencia se tienen entre estos dos valores de energías.

Capítulo 4

Técnicas Experimentales

4.1. Difracción de rayos X

A finales del siglo XIX el físico Wilhelm Conrad Röntgen descubrió los rayos X al realizar experimentos en un tubo de *Crookes* cuando analizaba los rayos catódicos que se producían en este, para evitar la fluorescencia violeta que se producía en las paredes del tubo, cubrió el tubo y observó un resplandor amarillo-verdoso que se producía en una solución de cristales de platino-cianuro de bario; después de diversas pruebas que realizó en su laboratorio observó que las placas fotográficas se habían velado, por lo que determinó que estos rayos producían una radiación muy penetrante e invisible y que podían atravesar a metales que no son tan densos como el plomo, por lo que los denominó rayos X.

Los rayos X son generados por la desaceleración de electrones sobre blancos metálicos y la excitación que se produce en los electrones libres que tiene la placa metálica, el primer proceso origina un amplio espectro continuo y en el segundo se observan líneas bien definidas, si la placa es de cobre, se tiene la línea Cu_K en 1.5418\AA . Max von Laue propuso que los cristales podrían servir como una red para medir la longitud de onda de los rayos X por medio de la difracción que se observa en las intensidades y direcciones que se detectan, además de que esto dependería de la estructura cristalina y la composición química.

Los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, presentaron un modelo simple para determinar que las ondas incidentes de los rayos X se reflejan en forma especular de los planos paralelos (hkl) sucesivos de los átomos de un cristal, en donde cada plano

refleja una pequeña fracción de radiación, los haces difractados interfieren en forma constructiva cuando la reflexión sobre los planos paralelos tiene una diferencia de fase de $2n\pi$, al considerar que los planos están separados una distancia \mathbf{d} , la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas de estos planos es de $2dsen\theta$, y θ es el ángulo de incidencia medido desde el primer plano, y se tendrá una interferencia constructiva cuando la diferencia de trayectoria sea igual a un número entero de longitudes de onda λ , que se conoce como la ley de *Bragg*.

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (1)$$

Esta ley es una consecuencia de la periodicidad de la red, y solo se puede presentar cuando $\lambda \leq 2\mathbf{d}$, por lo que no se puede hacer uso de la luz visible. La composición de la base determina la intensidad relativa de las diferentes difracciones de orden \mathbf{n} de un conjunto dado de planos paralelos. En base a la ley de Bragg se obtienen las difracciones de rayos X en cristales pulverizados y se pueden determinar los parámetros de la red y en algunos casos las estructuras cristalinas a partir de las intensidades de la difracción. Esta técnica nos ayuda a determinar los parámetros de red de los distintos materiales cristalinos que se quieren caracterizar, por lo que se necesita utilizar polvos de dichos cristales, ya que al estar las partículas orientadas al azar se tendrán algunas con una orientación apropiada para obtener planos que sean capaces de difractarse, para ello se necesita de

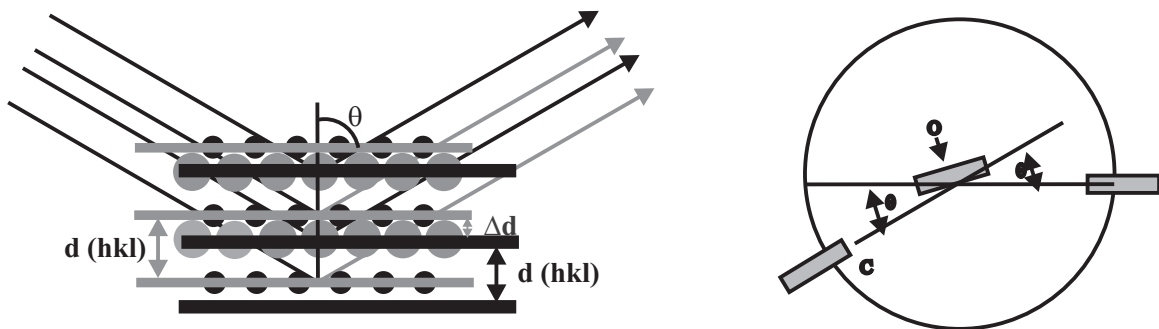


Figura 4.1: En la imagen de la izquierda los rayos incidentes son dispersados por la red cristalina, y se observan máximos de intensidad por la dispersión, debido a que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de dispersión y la diferencia de longitud de trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda, ley de Bragg; a la derecha se muestra un esquema que representa un aparato de rayos X.

un difractómetro, que es un aparato que se utiliza para determinar los ángulos en que se presenta la difracción y sus características se muestran en la figura 4.1. La muestra que se va caracterizar se coloca en el centro **O** del aparato en una placa de tal manera que esta tendrá una rotación sobre este eje **O**; que es perpendicular al plano de la hoja, el haz de rayos X monocromático se genera en el punto **T**, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un detector en el punto **C**; la muestra la fuente de rayos X y el detector son coplanares, el detector es un contador que rota alrededor del centro **O** con una posición angular de 2θ , sobre una regla que esta graduada con esta medida, el contador y la muestra están acoplados mecánicamente de tal forma que la rotación de la muestra en un ángulo θ , está acompañada por la rotación del contador en un ángulo 2θ que asegura a los rayos incidentes reflejados se mantengan iguales. El contador se mueve con una velocidad constante y un medidor grafica las intensidades de los rayos difractados en función de los ángulos 2θ , que es el ángulo de difracción que se mide experimentalmente y las mayores intensidades registradas son el resultado de las condiciones de Bragg que se satisfacen por los grupos de planos cristalográficos correspondientes a la muestra que se analiza, y se obtiene una gráfica como en la siguiente figura 4.2, la cual nos indica a que planos corresponden de acuerdo con condiciones de extinción que se tienen para los diferentes sistemas cristalográficos [21–24, 28, 35].

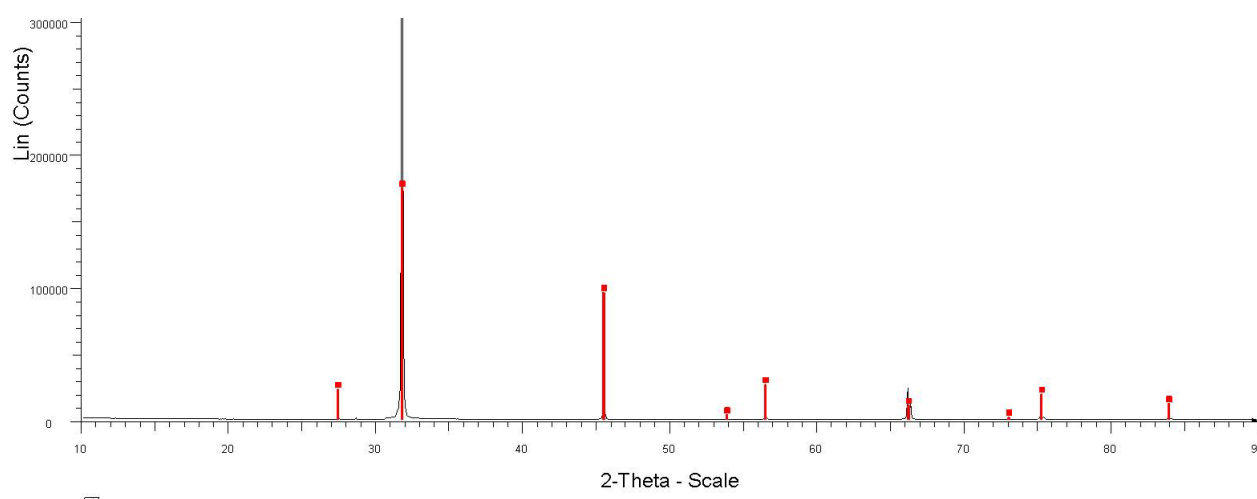


Figura 4.2: En la imagen se muestra un difractograma, y los máximos indican las extinciones que se presentan en un cristal, que son características de las muestras que se analizan.

4.2. Microscopio electrónico

Los microscopios electrónicos más sencillos son parecidos a los microscopios ópticos, a diferencia de estos últimos que utilizan la luz visible para poder obtener las imágenes de las muestras que se analizan y que nos dan una amplificación cercana a 0.2 micrómetros; mientras que los microscopios electrónicos nos pueden proporcionar un aumento hasta de un millón de veces; un microscopio electrónico de transmisión (TEM) consta de dos lentes formadoras de la imagen; la iluminación se obtiene de un cañón de electrones que son emitidos por un filamento de W (tungsteno) o LaB₆ (hexaboruro de lantano), los electrones son acelerados por un potencial negativo entre 100keV y 1000keV, y son focalizados por dos lentes condensadoras sobre una delgada muestra que es transparente a los electrones. Al pasar los electrones a través de la muestra estos son recogidos y focalizados dentro de

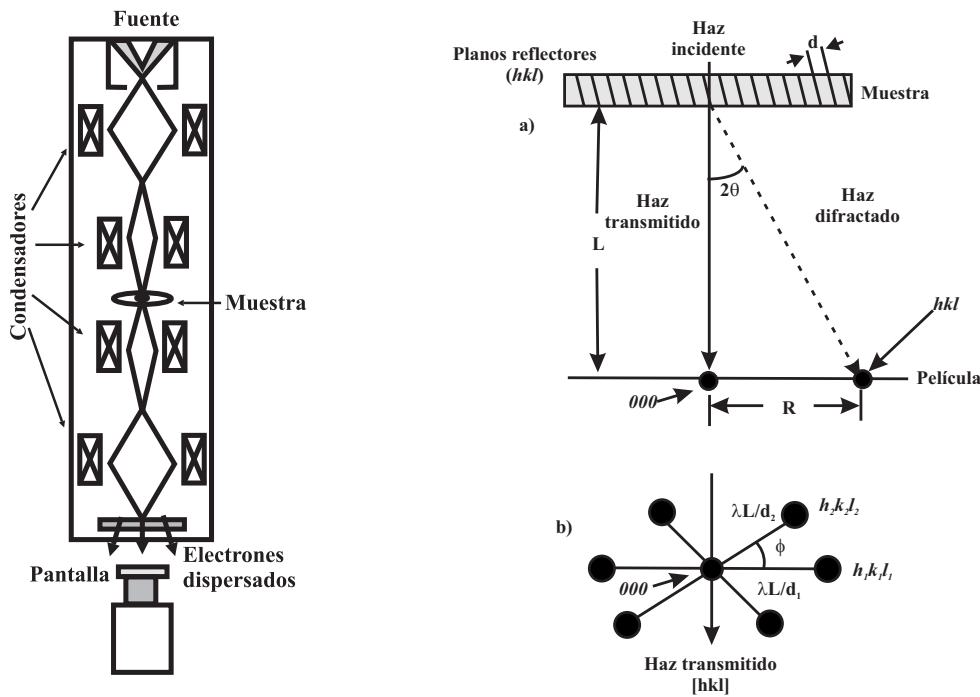


Figura 4.3: El microscopio electrónico está constituido por una fuente de electrones que son focalizados por los condensadores para incidir en la muestra, los electrones que pasan a través de la muestra son detectados en una pantalla sensible al impacto que transfiere la imagen formada a un ordenador, esta imagen es el patrón de difracción característico de cada material.

una imagen intermedia ampliada y que puede ser ampliada por medio de otras lentes proyectoras; esta imagen final se proyecta en una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

Las imágenes que se forman en un **TEM** se obtiene a partir del haz transmitido, que no sufrió una dispersión, y se tiene una imagen oscura con un fondo brillante, si se utilizan electrones dispersados se tiene una imagen brillante sobre un fondo oscuro; por lo que estas dos técnicas se les denomina *campo claro* y *campo oscuro*, siendo la primera la más utilizada; con este microscopio se obtiene un diagrama del patrón de difracción de la muestra, por lo que se obtiene información valiosa sobre la estructura cristalina de ella, esto es posible si el haz de electrones que incide sobre la muestra es en un ángulo que satisface la ley de Bragg, para una determinada distancia entre planos atómicos (hkl); como la longitud de onda de los electrones es pequeña el ángulo también lo es, por lo que el haz debe de incidir de forma casi paralela a los planos reticulares y se forma un diagrama de difracción por los puntos donde se intersecan los haces difractados y transmitidos en el plano de la pantalla, que es la red recíproca del cristal en el plano normal al haz de electrones.

La dispersión se concentra en puntos bien definidos que ocurren a ángulos de dispersión que son dos veces el ángulo de Bragg, para los planos atómicos de una orientación particular. Se pueden obtener dos tipos de patrones de difracción:

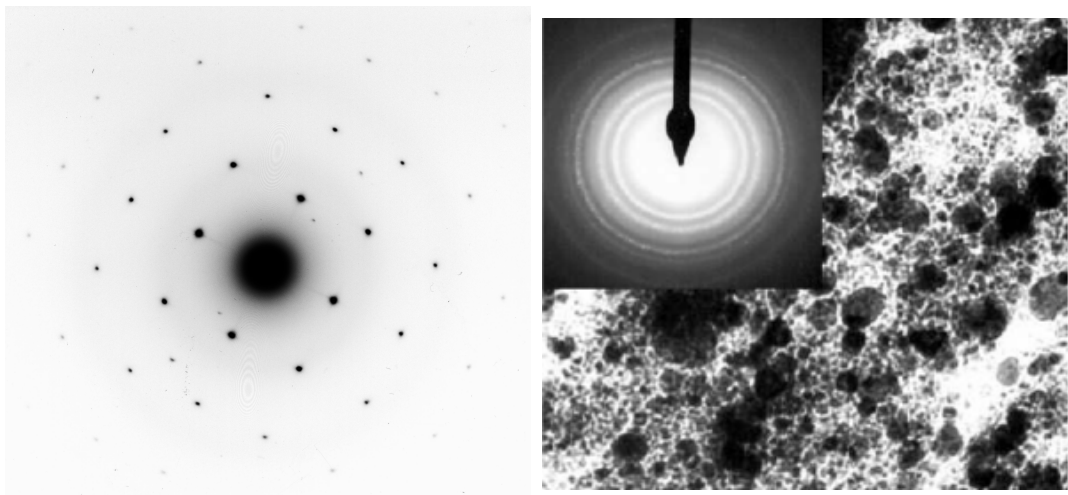


Figura 4.4: Los patrones de difracción que se obtienen del microscopio electrónico, a la derecha un patrón de anillos y a la izquierda uno de puntos.

- a) Patrón de anillos
- b) Patrón de puntos

Estas dos características son particularmente importantes en la difracción cuando se utilizan electrones de alta energía. El primero es la ley de Bragg, en donde tenemos que la relación que nos permite conocer la distancia interplanar que se tienen entre los diferentes planos difractores, midiendo la distancia que hay entre el haz transmitido con el difractado, directamente del patrón de difracción, esta distancia depende de la amplificación del microscopio, la relación que hay entre la longitud de cámara \mathbf{L} , el haz transmitido, y el haz difractado, figura 4.3, se obtiene de acuerdo con:

$$\frac{R}{L} = \tan\theta \cong \sin 2\theta \Rightarrow \cong \frac{R}{2L} \quad (2)$$

para ángulos pequeños, y de la ley de Bragg, tenemos que:

$$2d\sin\theta = \lambda \Rightarrow \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (3)$$

por lo tanto:

$$d = \frac{2L}{R} \quad (4)$$

Por lo que al medir en el patrón de difracción la distancia \mathbf{R} , se obtiene el valor d , que corresponde a la distancia interplanar que hay entre los distintos planos y por lo que entonces se pueden indexar los planos difractados.

En el inciso b) tenemos la relación entre el diámetro $1/\lambda$ de la esfera de Ewald que es muy grande cuando se compara con el tamaño de celda unitaria en la red recíproca, matemáticamente lo podemos describir al relacionar el espacio real con el patrón de difracción de electrones que se obtiene del patrón de puntos, de acuerdo con la figura 4.3 tenemos que el ángulo ϕ que se forma con las líneas h_1, k_1, l_1 y h_2, k_2, l_2 y el vértice del ángulo corresponde al haz transmitido, tendremos que en la red recíproca será el mismo ángulo ϕ con vértice en el punto 000 , y sus vectores son $[\mathbf{h}_1, \mathbf{k}_1, \mathbf{l}_1]$ y $[\mathbf{h}_2, \mathbf{k}_2, \mathbf{l}_2]$. Éste ángulo es el que se tienen entre los planos $(h_1 k_1 l_1)$ y $(h_2 k_2 l_2)$, con la esfera de Ewald, tenemos que el orden cero en la zona de Laue se presentan reflexiones si se cumple que:

$$h \bullet u + k \bullet v + l \bullet w = 0 \quad (5)$$

la ley de zona de Weiss, con $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$, como los coeficientes del vector eje de zona $[\mathbf{uvw}]$. El vector eje de zona es paralelo a la dirección del haz de electrones transmitido, por lo que tenemos que todos los puntos del patrón de difracción se obtienen de planos que pertenecen al eje de zona $[\mathbf{uvw}]$, las distancias interplanares se calculan igual que el patrón de anillos.

Cuando un conjunto de planos paralelos se encuentran en una dirección determinada, se dice que están en una zona cristalográfica o simplemente zona. La dirección de esta zona recibe el nombre de eje de zona. Si tenemos que \mathbf{P}_1 y \mathbf{P}_2 dos juegos de planos y \mathbf{Z} es la zona común, entonces $\mathbf{Z} = \mathbf{P}_1 \cap \mathbf{P}_2$, es decir \mathbf{Z} es la intersección de todos los puntos que están sobre una misma línea en un patrón de difracción que pertenecen a un mismo juego de planos atómicos. Dos cualesquiera líneas pertenecen a una misma zona y en consecuencia todo el patrón de difracción pertenece a una misma zona. Por esta razón, cuando el microscopista electrónico observa que los puntos de difracción son nítidos dice que se está en zona. [44–46]

4.3. Espectroscopia de absorción Ultravioleta visible

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica que nos permite caracterizar a los materiales cuando son irradiados con un haz de luz, este rayo que procede de una lámpara, que puede ser de Xenón, Mercurio, etc, que operan en intervalos de 200 a 500W, siendo las más comunes y las de mayor uso, cuando una muestra absorbe una serie de frecuencias se obtiene un espectro de absorción y si está emite en una serie de frecuencias, tenemos un espectro de emisión; esta radiación electromagnética con energía $h\nu$ puede ser absorbida por un electrón de la muestra que pasa de su estado base a un estado excitado, y se tiene un cambio en los niveles energéticos; correspondientes a los diferentes estados energéticos; además también se pueden presentar cambios en las frecuencias de rotación y vibración. En las moléculas se presentan las transiciones entre estados electrónicos moleculares en la región del ultravioleta y el visible; las transiciones vibracionales se presentan en el infrarrojo y las transiciones rotacionales se encuentran en la región de la microondas. Al absorber un electrón radiación electromagnética de una frecuencia correcta, se presenta una transición desde un orbital a otro, las energías entre distintos orbitales varían, por lo que se presentan distintos tipos

de transiciones electrónicas, en los distintos tipos de enlace que se presentan en las moléculas, se observa una coloración ya que absorben energía en el ultravioleta y en el visible [28,29].

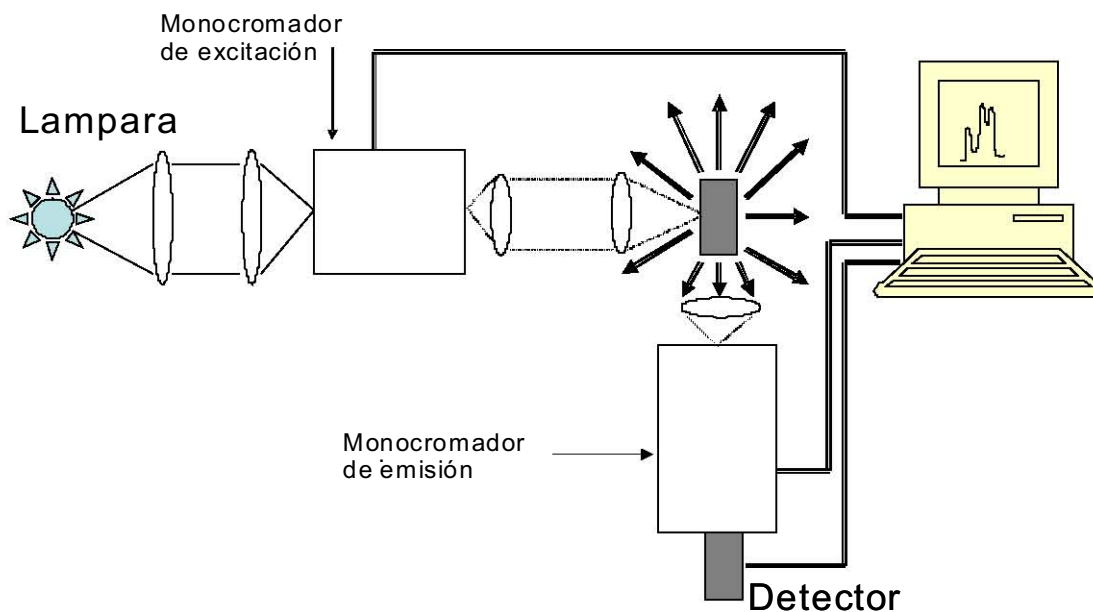


Figura 4.5: En la figura se muestra el arreglo óptico, y los monocromadores de emisión y excitación, que se tienen en un fluorímetro, para obtener los espectros ópticos.

Para obtener un espectro de emisión o excitación se requiere que el de luz monocromática pase a través de un arreglo óptico que nos permite hacer incidir este rayo en la muestra; y puede ser colimado al pasar por una rendija o rejilla que permite al haz de luz tener mayor o menor área de incidencia en la muestra, después de que nuestro rayo de luz llega a nuestro cristal, se pueden tener los distintos tipos de espectros que se necesitan obtener para caracterizar a nuestro material.

Durante el proceso, se obtiene información de la muestra, si el espectro es de emisión, el haz de luz que llega a nuestra muestra se fija en una longitud de onda específica que se ha considerado previamente, y en un detector se recibe la señal del cristal que además de tener la información de éste, también se agregan señales que son propias del equipo, que deben de ser corregidas, al tiempo de recibir esta información, se realiza un escaneo en nuestra muestra, es decir, se obtienen los valores de las longitudes de onda donde el cristal emite fotones o cuando un electrón que se excitó durante

el proceso cae a su estado base. El intervalo de longitudes de onda que se utilizará para realizar este análisis depende de nuestro dopante o del tipo de defecto que se pretende estudiar.

Durante la recolección de información sobre nuestros cristales, se pueden presentar diferentes irregularidades, algunas de estas se pueden corregir y otras no son posibles de modificar, la posición en que se colocan las muestras son diferentes después de ser colocadas en los hornos, ya que es difícil que varios días después se pueda colocar la muestra con la misma orientación que se tenía al inicio el proceso experimental, otras de las irregularidades pueden ser porque la señal que se obtiene es muy baja y entonces se requiere de un sistema que nos permita amplificar dicha señal, en este caso se hace uso de amplificadores para poder hacer más eficiente la señal que se obtiene, algunas de estas irregularidades se pueden presentar por distintas causas, que puede ser que la lámpara tenga mucho tiempo de uso y su luz ya no es de gran intensidad, la orientación de los espejos no sea la correcta, en algunos otros caso se puede tener que las rejillas se encuentren parcialmente obstruidas y el paso del haz de luz se vea reducida, es por ello que se requiere de los amplificadores y rectificadores para tener resultados que puedan ser analizados.

Capítulo 5

Procedimiento Experimental

Los cristales mixtos de halogenuros alcalinos ($\text{Na}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$, $y = 0.003$; $x = 0.00, 0.05, 0.25$ y 0.50) dopados con manganeso divalente fueron crecidos por el método Bridgeman. Este crecimiento se realiza en una cápsula de cuarzo sellada, que contiene en su interior las sales de cloruro de sodio, bromuro de sodio y cloruro de manganeso, de acuerdo con el porcentaje molar con que se van a preparar los cristales; antes de sellar la cápsula se conecta a una bomba de vacío para extraer el vapor de agua del interior de la misma, después de realizar el vacío, se sella la cápsula y se coloca en el interior de una mufla, con la que podemos controlar el tiempo que tarda en llegar desde su punto de fusión a temperatura ambiente, en algunos casos el tiempo para regresar a temperatura ambiente fue variable, de dos, tres o varios días.

El Mn^{2+} fue agregado como sales de MnCl_2 , en un porcentaje molar de 0.3% constante para las diferentes muestras que se prepararon y posteriormente se analizaron. Los espectros de emisión y excitación se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Perkin-Elmer LS-55, los espectros de emisión y excitación óptica se tomaron en el intervalo de 480nm a 700nm y de 220nm a 450nm, respectivamente. Posteriormente fueron colocados en un horno a 500°C durante una hora, y templados en un bloque de cobre. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 80 °C durante distintos tiempos de estancia en el horno y templadas en un bloque de cobre a temperatura ambiente.

El proceso de recocido se realiza en hornos que están contruidos de la siguiente manera, (figura 5.1) se tiene en la parte interior un tubo con diámetros entre 3cm y 4cm, que puede ser de vidrio de cuarzo con una longitud de 40cm, éste se encuentra rodeado por una resistencia que a su vez está cubierto por otro tubo que está construido con asbesto que tienen distintos diámetros desde

5cm, 7cm y 10cm; los extremos son sellados para evitar la fuga de calor como consecuencia de las corrientes de aire que se generan en las entradas de los tubos.

Para obtener una temperatura constante generada por la resistencia, está debe de estar conectada a un Variac que nos permite modificar la intensidad de corriente que pasa a través de la resistencia, y así determinar que temperatura necesitamos. Para medir cual es la temperatura en el interior del horno se coloca un termopar conectado a un multímetro que nos auxilia para determinar el aumento o disminución de la temperatura de acuerdo a valores que están establecidos.

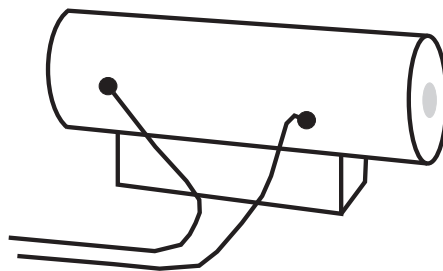


Figura 5.1: En la gráfica se muestra el tipo de horno que se utiliza para realizar el proceso de envejecimiento a las diferentes muestras de este trabajo.

El proceso de templado se realizó de la siguiente forma: los cristales o muestras que se van a templar se colocan en pequeños recipientes de aluminio para evitar que las muestras se puedan contaminar con posibles residuos de otros cristales que previamente se hayan colocado dentro del horno, debido a que se pueden colocar varios recipientes, éstos deben de ser marcados para poder localizar que tipo de cristal es el que corresponde a dicho recipiente. El recocido se puede realizar en distintas temperaturas, y con diferentes tiempos de estancia dentro del horno, en nuestro caso el primer recocido se hizo a 500°C y permaneció una hora en su interior, al término del tiempo establecido se retira el recipiente del horno y se coloca rápidamente sobre un bloque de cobre o se introduce en un recipiente que contenga hidrógeno líquido.

Al calentar la muestra, las posiciones de los iones y arreglos internos que presentaba son destruidas, y un rápido enfriamiento ancla en una nueva posición a los iones y átomos. El proceso de envejecimiento permite que se puedan formar agregados y/o precipitados por activación térmica, esto se obtiene al colocar las muestras en el interior del horno con una temperatura definida. En

este trabajo se colocaron a 80°C con distintos tiempos de permanencia, y posteriormente fueron templados en un bloque de cobre.

Las mediciones de los espectros de emisión y excitación, se obtuvieron con un espectrómetro Perkin-Elmer LS-55. Para obtener los espectros de emisión o excitación se necesita hacer incidir el haz de luz monocromática sobre la muestra; el rayo de luz llega a través de un arreglo óptico, el cual es colimado cuando pasa por una rendija o rejilla, que nos permite tener un área de mayor o menor incidencia en la muestra.

Durante el proceso, se obtiene información de la muestra, para los diferentes espectros; el haz de luz que incide en la muestra se fija en una longitud de onda específica que se ha considerado previamente, y en un detector se recibe la señal del cristal que además de tener la información de éste, también se agregan señales que son propias del equipo, que deben de ser corregidas, al tiempo de recibir esta información, se realiza un escaneo en nuestra muestra, es decir, se obtienen los valores de las longitudes de onda donde el cristal emite fotones o cuando un electrón que se excitó durante el proceso cae a su estado base.

El intervalo de longitudes de onda que se utiliza para realizar este análisis depende de nuestro dopante o del tipo de defecto que se pretende estudiar. Durante el proceso recolección de información de nuestro cristal, se pueden presentar diferentes irregularidades, algunas de estas se pueden corregir y otras no son posibles de modificar, una que no puede ser corregida, es la que se refiere a la posición en que se coloca el cristal para obtener los espectros, ya que es difícil que varios días después se pueda colocar la muestra con la misma orientación que se tenía al inicio el proceso experimental, otras de las irregularidades pueden ser porque la señal que se obtiene es muy baja y entonces se requiere de un sistema que nos permita amplificar dicha señal, en este caso se hace uso de amplificadores para poder hacer más eficiente la señal que se obtiene, algunas de estas irregularidades se pueden presentar por distintas causas, que puede ser que la lámpara tenga mucho tiempo de uso y su luz ya no sea tan efectiva, la orientación de los espejos no sea la correcta, en algunos otros caso se puede tener que las rejillas se encuentren parcialmente obstruidas y el paso del haz de luz se vea reducida, es por ello que se requiere de los amplificadores y rectificadores para tener resultados que correspondan al estudio que se está realizando.

El espectrómetro Perkin-Elmer LS-55, que se utiliza para la obtención de los distintos espectros que se presentan en este trabajo, envía las señales que se producen durante el análisis de muestras a un ordenador o computadora personal, que consta de un programa que nos permite obtener los datos; estos están en código **ASCII**, y se pueden graficar con distintos programas de computación, como el **Excel**, **Origin 7.0**, etc.

En las mediciones de luminiscencia, se tienen de emisión y excitación; para obtener los espectros de emisión, se fija una longitud de onda que excita al cristal y se detectan las frecuencias donde se presentan las transiciones electrónicas o las longitudes de onda correspondientes a las emisiones observadas; la segunda se obtienen cuando se fija una longitud de onda particular que corresponde a una emisión del cristal y se observan ahora las posibles frecuencias que pueden excitar a los cristales o muestras.

El desarrollo experimental que se llevó a cabo para caracterizar a los cristales mixtos, que fueron crecidos con las siguientes concentraciones:

$\text{Na}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($y = 0.003$; $x = 0.0$) equivalente a $\text{NaClMnCl}_2(0.3\%)$

$\text{Na}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($y = 0.003$; $x = 0.05$) equivalente a $\text{NaCl}(95\%)\text{NaBr}(5\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$

$\text{Na}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($y = 0.003$; $x = 0.25$) equivalente a $\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$

$\text{Na}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($y = 0.003$; $x = 0.50$) equivalente a $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$

se procedió de la siguiente manera:

Para cada una de las diferentes concentraciones de halogenuros alcalinos se obtuvieron los espectros de emisión y excitación cuando no se había realizado ningún tratamiento térmico en dichas muestras, proceso denominado de ahora en adelante “as grown”(AG). Después de este estudio, se recocieron a 500°C durante 1h y posteriormente fueron templadas sobre un bloque de cobre, y nuevamente se tomaron los diferentes espectros de emisión y excitación para cada una de las diferentes concentraciones; posteriormente se colocaron las muestras en un horno a una temperatura de 80°C , con distintos tiempos de recocido y siendo templados en el bloque de cobre se procedía a obtener los diferentes espectros, procurando colocar en la misma posición los cristales cada vez que se realizaba la toma de espectros, esto para minimizar las diferencias entre los distintos espectros.

Se molieron trozos de los distintos cristales y se colocaron en un equipo Bruker D8 Advance para obtener la difracción de rayos X, este análisis se realizó en muestras “as grown”, templadas y en los diferentes tiempos de recocido. También se obtuvieron los patrones de difracción con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM2010F (field emission electron microscope); este microscopio proporciona imágenes que se analizan con el programa “DigitalMicrograph” en el formato 000.dm3, y se obtienen los patrones de difracción con la transformada inversa de Fourier (FFT), dicho patrón de difracción fue indexado con ayuda de las tablas International Centre for Diffraction Data 2003 JCPDS (ICDD2003), estas imágenes que se obtuvieron también corresponden a cristales “as grown”, templados y recocidos de las distintas mezclas.

Capítulo 6

Resultados

6.1. Espectros de emisión y absorción

Las siguientes gráficas muestran los espectros que se obtuvieron para caracterizar ópticamente los cristales de $\text{Na}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($y = 0.003$, $x = 0.00, 0.005, 0.25$ y 0.50); en la figura 6.1, se muestran los espectros de emisión de los cristales “as grown” que fueron excitados con la misma longitud de onda, $\lambda = 220\text{nm}$ en ella se observa que el cristal sin bromo tiene una emisión de mayor intensidad relativa en el verde, mientras que en el rojo es menor su intensidad; el cristal con Cl(95 %) presenta emisiones en el verde y en el rojo con una misma intensidad relativa; la muestra de Cl(75 %) tiene una emisión en el verde con mayor intensidad relativa que la que se observa en el rojo; en tanto que el cristal con Cl(50 %) no indica claramente emisión en el verde y en el rojo.

Al excitar con $\lambda = 230\text{nm}$, se observa que el cristal que contiene Br(50 %), es el que mejor eficiencia presenta en la emisión en el rojo y de menor intensidad en el verde; el cristal que contiene Br(25 %) nos indica que tiene una mayor eficiencia en el verde y menor en el rojo, mientras que con una concentración de Br(5 %) nuevamente tiene una mejor eficiencia en el rojo y menor en el verde, mientras que el cristal que no contiene bromo nos da emisiones con una intensidad muy parecida en el rojo y en el verde, estas diferencias con respecto a las intensidades que se presentan pueden ser a causa de la posición del manganeso en que se coloca en el interior de la red cristalina [1, 6, 9].

La figura 6.2 muestra los cambios que se presentan entre los distintos especímenes de solución sólida cuando son excitados con $\lambda = 240\text{nm}$, se observa que el cristal sin bromo y los cristales con Cl(95 %) y Cl(50 %) tiene emisión solo en el rojo; mientras que el espectro del cristal de Cl(75 %) no

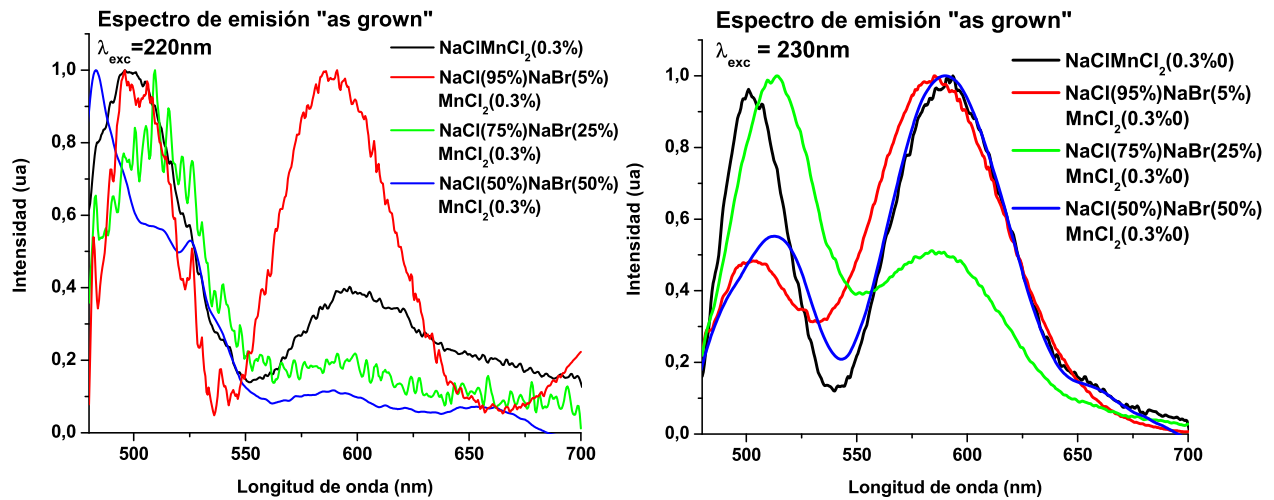


Figura 6.1: La gráfica de la izquierda muestra los espectros de emisión “as grown” de los cristales excitados con $\lambda = 220\text{nm}$; y a la derecha tenemos la gráfica que muestra los espectros excitados con $\lambda = 230\text{nm}$ en ellas se puede observar las distintas intensidades que se presentan en el rojo y en el verde

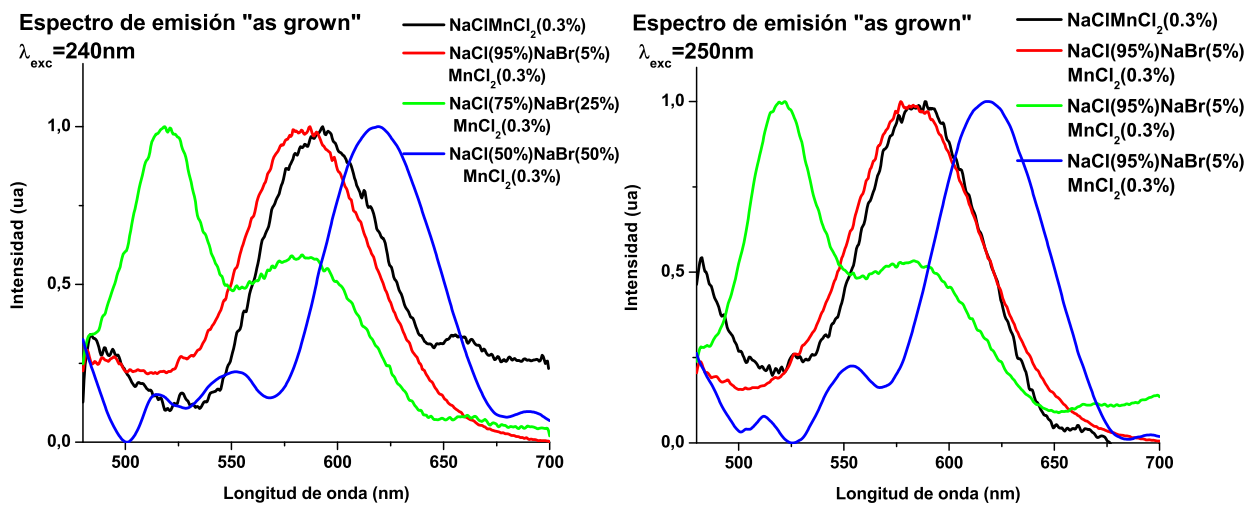


Figura 6.2: A la izquierda tenemos la gráfica de los espectros de emisión “as grown” de los cristales excitados con $\lambda = 240\text{nm}$; y la gráfica que está a la derecha muestra los espectros de los compuestos excitados con $\lambda = 250\text{nm}$ en ellas se puede observar los cambios que hay en las intensidades en el verde y en el rojo

presenta cambios respecto a cuando se excitó con $\lambda = 230\text{nm}$; los espectros de los cristales excitados con $\lambda = 250\text{nm}$, no muestran cambios significativos con respecto a los anteriores.

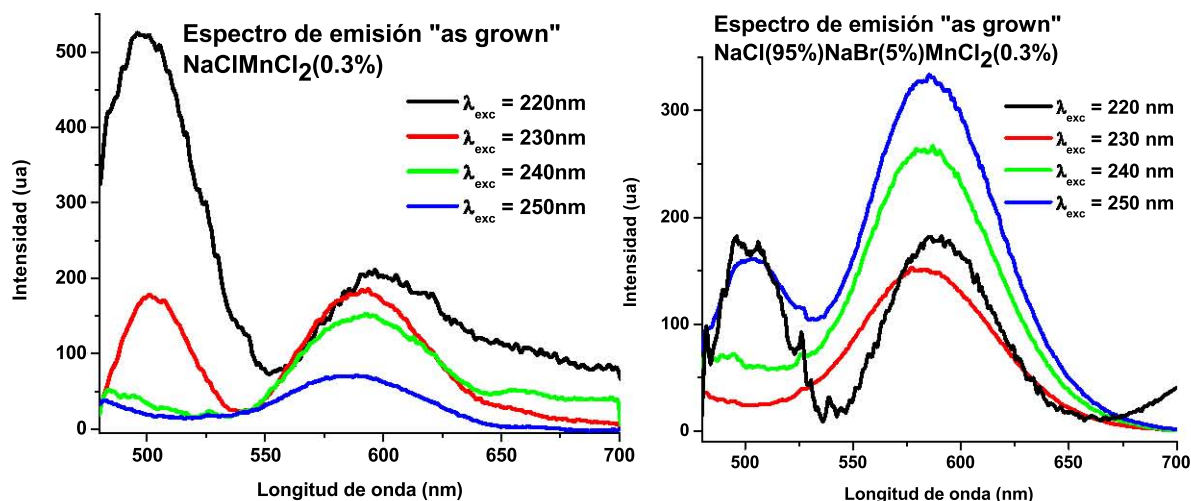


Figura 6.3: Las gráficas muestran los espectros de emisión "as grown" de NaCl:MnCl₂(0.3%) y de NaCl(95%)NaBr(5%):MnCl₂(0.3%) excitadas con diferentes longitudes de onda

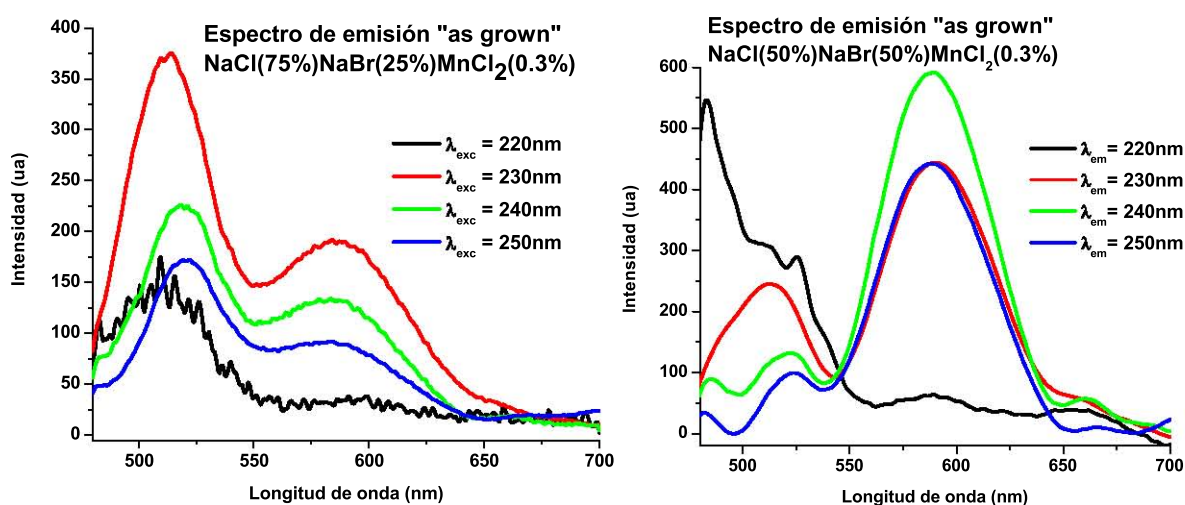


Figura 6.4: En estas gráficas se muestran los espectros de emisión "as grown" de NaCl(75%)NaBr(25%):MnCl₂(0.3%) y de NaCl(50%)NaBr(50%):MnCl₂(0.3%) excitadas con diferentes longitudes de onda

La figura 6.3 contiene los espectros del cristal sin bromo, esta muestra fue excitada con diferentes longitudes de onda, en ella se observa que la longitud de onda de 220nm, produce una emisión en

el verde con una alta intensidad, mientras que en la zona del rojo su intensidad de emisión es baja; cuando se excita con $\lambda = 230\text{nm}$ observamos que las intensidades de emisión en el verde y el rojo son casi iguales; al excitar con $\lambda = 240\text{nm}$, se observa que ya no aparece la emisión en el verde, solo se tiene la correspondiente al rojo.

Al excitar con $\lambda = 250\text{nm}$ se observa que la eficiencia de la emisión de este cristal es bastante menor que la que se presentó cuando se excitó con las otras longitudes de onda, por lo que se tiene hasta el momento que la mejor longitud de excitación se presenta cuando $\lambda = 230\text{nm}$, ya que la intensidad en la banda del verde y la banda del rojo es muy semejante [1, 47].

Los espectros del cristal con Br(5 %); se muestran en la figura 6.3 y se observa que las emisiones del cristal al ser excitado con las mismas longitudes de onda que el cristal sin bromo exhiben diferencias en las intensidades. Al excitar con $\lambda = 220\text{nm}$ se presentan dos bandas que tienen casi la misma intensidad, una en el verde y otra en el rojo, a diferencia de la que no contienen bromo que presentaba emisión con mayor intensidad en el verde.

Cuando se excita con $\lambda = 230\text{nm}$ se tiene una mejor eficiencia en la banda del rojo que en la del verde; cuando se excita con $\lambda = 240\text{nm}$ y $\lambda = 250\text{nm}$ entonces tenemos que la banda del verde desaparece y solo tenemos ahora emisión en la banda del rojo [6, 9].

El espectro del cristal con Br(25 %) se puede visualizar en la figura 6.4, muestra que las emisiones cambian respecto a los espectros de los cristales anteriores, y se observa que al excitar con $\lambda = 220\text{nm}$ se tienen solo emisión en el verde y no tenemos emisión en el rojo; al excitar con las longitudes de onda $\lambda = 230\text{nm}$, $\lambda = 240\text{nm}$ y $\lambda = 250\text{nm}$, se mantiene la emisión en el verde y también se presenta emisión en el rojo con una menor intensidad, y con $\lambda = 230\text{nm}$ se observa que es más eficiente la emisión en el verde que para las otras dos longitudes de onda de excitación [6, 9].

La figura 6.4 correspondiente al espécimen de solución sólida de Cl(50 %) muestra que las emisiones de mayor intensidad se presentan ahora en el rojo, con $\lambda = 220\text{nm}$ se considera que no hay una emisión definida en el verde; con $\lambda = 230\text{nm}$ se observa que hay emisión en el verde con una menor intensidad que la que se presenta en el rojo. Con $\lambda = 240\text{nm}$ y $\lambda = 250\text{nm}$ se mantiene la emisión en el rojo y disminuye la intensidad en la región del verde [6, 9].

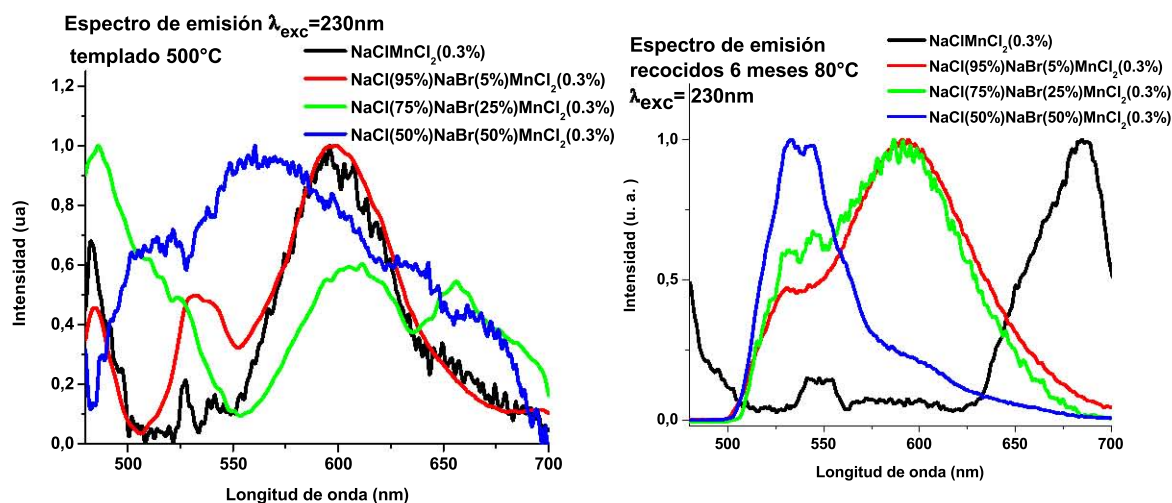


Figura 6.5: En la gráfica de la izquierda tenemos los espectros de las diferentes muestras después de ser recocidas a 500°C durante una hora; a la derecha los espectros después de ser recocidos seis meses a 80°C .

Los cristales se trataron térmicamente a 500°C durante una hora y se templaron en un bloque de cobre a temperatura ambiente; sus espectros se muestran en la figura 6.5, todos fueron excitados con $\lambda = 230\text{ nm}$. En el cristal con $\text{Cl}(\%100)$ se tiene solo emisión en el rojo y ya no se tiene emisión en el verde; el cristal con $\text{Br}(5\%)$ ahora tiene una emisión en la región del verde y se mantiene la emisión en el rojo con mayor intensidad. El compuesto con $\text{Cl}(75\%)$ tiene emisión en el rojo y en el verde no se considera que tengamos una emisión ya que el pico que se observa en 480 nm puede ser del armónico que se presenta en 460 nm . El cristal con $\text{Cl}(50\%)$ ahora tiene una emisión en el amarillo-naranja y una posible emisión en el verde. Así se puede considerar que después del recocido se modificaron las posiciones que ocupaba el manganeso que nos proporcionaban las diferentes emisiones en cada uno de los especímenes de solución sólida respecto a los cristales “as grown” [48, 51].

El espectro de emisión que muestra en la figura 6.5 es el resultado de un proceso térmico realizado durante 6 meses a 80°C , y se observa en el cristal de $\text{NaCl}:\text{Mn}_2(0.3\%)$ que el pico que aparece en 690 nm aproximadamente, puede ser el armónico de la longitud de onda de excitación y por tanto se podría considerar que solo hay una emisión en la región del naranja-amarillo con una baja intensidad de emisión. En el cristal de $\text{NaCl}(95\%)\text{NaBr}(5\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ tenemos que la emisión en el rojo

tiene una intensidad de mayor eficiencia que la que se observa en la región del verde; mientras que el compuesto de $\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$, se presenta una emisión en el rojo y otra que se observa en el verde con menor intensidad.

El compuesto $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ ahora tiene una emisión en el verde y no se observa emisión en el rojo; en este cristal se presentó un cambio en las bandas de emisión con respecto al cristal "as grown"; que tenía emisión en el rojo y de menor intensidad en el verde; después del tratamiento térmico sólo emite en el verde [1, 6, 9–11, 48–51].

Los espectros de excitación que se presentan en la figura 6.6 nos ayudan para determinar en que longitud de onda tenemos fluorescencia en estos cristales. En este espectro cada cristal tienen dos máximos relativos en el intervalo de 211nm a 242nm; por lo cuál se consideró excitar con $\lambda = 230\text{nm}$, todas las muestras.

En la gráfica 6.6 se presentan las transiciones que se pueden observar con los diferentes acoplamientos, como consecuencia de las diferentes posiciones en que se puede colocar el manganeso y este puede estar en una simetría romboedral u octaedral.

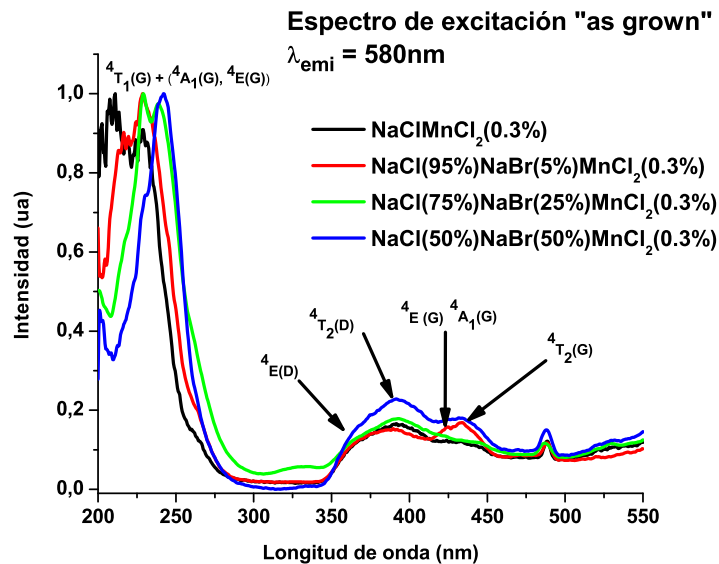


Figura 6.6: Espectro de excitación "as grown" de los cristales, en ella se indican las posibles transiciones que se presentan.

Los espectros de excitación de los distintos cristales que se investigaron se muestran en la figura 6.6, con $\lambda_{emi} = 580\text{nm}$ se observaron excitaciones en el rango de 200nm a 550nm con una resolución de 0.5nm, y se indican las posibles transiciones que se presentan en el manganeso desde su estado base ${}^6\mathbf{A}_1({}^6\mathbf{S})$ a los diferentes estados excitados de los electrones de una configuración $3d^5$ cuando el ion se encuentra situado en una simetría cercana a una cúbica.

En estos espectros de los distintos compuestos se observa que hay un desplazamiento de la transición asociada con la doble excitación ${}^6\mathbf{A}_1({}^6\mathbf{S}) + {}^6\mathbf{A}_1({}^6\mathbf{S}) \rightarrow {}^4\mathbf{T}_1({}^6\mathbf{G}) + {}^4\mathbf{A}_1({}^6\mathbf{G}), {}^4\mathbf{E}({}^6\mathbf{G})$, para iones cercanos de Mn^{2+} , en el intervalo de 211nm a 242nm; este desplazamiento se puede relacionar con posibles pequeñas estructuras-agregados, o fase Suzuki del manganeso [2-5, 12-15, 17-20] que se forman durante la nucleación de estos cristales y que también pueden estar asociados con las estructuras que se indican en el difractograma de rayos X situadas entre los planos (111) y (200) señalados en la figura. 6.8

6.2. Cálculo de energías de transición del manganeso

En la tabla 6.1 se presentan las energías obtenidas de los espectros de cada uno de los especímenes de solución sólida y se presentan los resultados de otros trabajos realizados en compuestos que contienen al manganeso como dopante [3-5, 14]. De acuerdo con el método de Lever [43] se puede determinar el valor \mathbf{Dq} e identificar sí las transiciones que se han asignado de acuerdo con los valores experimentales son correctas.

Los cálculos de los cocientes de las energías para el método de *Lever* entre E_1 y E_2 es de 1.13 para $\text{NaClMnCl}_2(0.3\%)$ y los cortes entre las transiciones ${}^4\mathbf{T}_{1g}G$ y ${}^4\mathbf{T}_{2g}G$ en 28 y 24 del eje de las ordenadas del diagrama de Tanabe-Sugano, su cociente de 28/24 es de 1.16, por lo que tenemos que en las abscisas el cruce es en 12, y se tiene lo siguiente:

$$E_1 = 20449/24 = 852\text{cm}^{-1}$$

$$E_2 = 23094/28 = 825\text{cm}^{-1}$$

Su promedio es de 838.5 cm^{-1} , con este valor calculamos las posibles transiciones que se deben de presentar en el manganeso, y entonces $\Delta_0 (= 10\mathbf{Dq}) = 12 * 838.5 = 10062\text{cm}^{-1}$

$$y \beta = B'/B = 838.5/860 = 0.97$$

$$E_3 = 838.5 * 30 = 25155\text{cm}^{-1}$$

$$E_4 = 838.5 * 32.8 = 27503\text{cm}^{-1}$$

$$E_5 = 838.5 * 38 = 31863\text{cm}^{-1}$$

$$E_6 = 838.5 * 39 = 32701\text{cm}^{-1}$$

$$E_7 = 838.5 * 39.8 = 33372\text{cm}^{-1}$$

$$E_8 = 838.5 * 42.5 = 35636\text{cm}^{-1}$$

$$E_9 = 838.5 * 47 = 39409\text{cm}^{-1}$$

$$E_{10} = 838.5 * 54 = 45279\text{cm}^{-1}$$

Para el NaCl(95%)NaBr(5%)MnCl₂(0.3%) con la energía $E_1 = 20491\text{cm}^{-1}$ y $E_2 = 23068\text{cm}^{-1}$, se obtienen los siguientes valores 854 cm^{-1} y 824 cm^{-1} , y su cociente es de 1.10, su promedio calculado es de 839cm^{-1} y $\Delta_0 = 12 * 839 = 10068\text{ cm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ y $\beta = B'/B = 839/860 = 0.97$

$$E_1 = 20491/24 = 854\text{cm}^{-1}$$

$$E_2 = 23068/28 = 824\text{cm}^{-1}$$

Las energías de las siguientes transiciones son:

$$E_3 = 839 * 30 = 25170\text{cm}^{-1}$$

$$E_4 = 839 * 32.8 = 27519\text{cm}^{-1}$$

$$E_5 = 839 * 38 = 31882\text{cm}^{-1}$$

$$E_6 = 839 * 39 = 32721\text{cm}^{-1}$$

$$E_7 = 839 * 39.8 = 33392\text{cm}^{-1}$$

$$E_8 = 839 * 42.5 = 35657\text{cm}^{-1}$$

$$E_9 = 839 * 47 = 39433\text{cm}^{-1}$$

$$E_{10} = 839 * 54 = 45306\text{cm}^{-1}$$

Para el NaCl(75%)NaBr(25%)MnCl₂(0.3%) con 20533cm^{-1} la primera energía tendremos ahora que su cociente es de 1.13, entre E_1 y E_2 , 855cm^{-1} y 831cm^{-1} el promedio es de 843cm^{-1} y $\Delta_0 = 12 * 843 = 10116\text{cm}^{-1}$ y $\beta = B'/B = 843/860 = 0.98$

$$E_1 = 20533/24 = 855\text{cm}^{-1}$$

$$E_2 = 23282/28 = 831\text{cm}^{-1}$$

Las energías de las transiciones con 843cm^{-1} serán:

$$E_3 = 843 * 30 = 22800\text{cm}^{-1}$$

$$E_4 = 843 * 32.8 = 24928\text{cm}^{-1}$$

$$E_5 = 843 * 38 = 28880\text{cm}^{-1}$$

$$E_6 = 843 * 39 = 29640\text{cm}^{-1}$$

$$E_7 = 843 * 39.8 = 30248\text{cm}^{-1}$$

$$E_8 = 843 * 42.5 = 32300\text{cm}^{-1}$$

$$E_9 = 843 * 47 = 35720\text{cm}^{-1}$$

$$E_{10} = 843 * 54 = 45522\text{cm}^{-1}$$

Para el $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ con primera energía 20491cm^{-1} y la segunda energía 23148cm^{-1} , tendremos que su cociente es de 1.12, los valores calculados son 854cm^{-1} y 827cm^{-1} y su promedio es 840cm^{-1} y $\Delta_0 = 12 * 840 = 10080\text{cm}^{-1}$ con $\beta = B'/B = 840/860 = 0.97$

$$E_1 = 20491/24 = 854\text{cm}^{-1}$$

$$E_2 = 23148/28 = 827\text{cm}^{-1}$$

Con el valor calculado de 840cm^{-1} las energías serán:

$$E_3 = 840 * 30 = 25200\text{cm}^{-1}$$

$$E_4 = 840 * 32.8 = 27552\text{cm}^{-1}$$

$$E_5 = 840 * 38 = 31920\text{cm}^{-1}$$

$$E_6 = 840 * 39 = 32760\text{cm}^{-1}$$

$$E_7 = 840 * 39.8 = 33432\text{cm}^{-1}$$

$$E_8 = 840 * 42.5 = 35700\text{cm}^{-1}$$

$$E_9 = 840 * 47 = 39480\text{cm}^{-1}$$

$$E_{10} = 840 * 54 = 45360\text{cm}^{-1}$$

	Transiciones reportadas en cm^{-1}				NaCl_2Mn		$\text{NaCl}195\% \text{NaBr}5\%$		$\text{NaCl}175\% \text{NaBr}25\%$		$\text{NaCl}150\% \text{NaBr}50\%$	
	$\text{CaCl}_2\text{Mn}^{2+}$	$\text{CF}_2\text{Mn}^{2+}$	$\text{CdCl}_2\text{Mn}^{2+}$	NaBrMn^{2+}	Exp.	Teoria	Exp.	Teoria	Exp.	Teoria	Expe.	Teoria
${}^4T_{1g}(\text{G})$	20321	22676	18957	19539	20470	20449	20491	20491	20533	20533	20491	20491
					21299		21276	22446		21299		
					227573							
${}^4T_{3g}(\text{G})$	23364		22573	22743	23094	23094	23282	23068	23282	23282	23148	23148
${}^4A_{1g}(\text{G})$	24154	25253	23821	23529	23612	25155	23529	25170	23952	22800	23529	25200
${}^4E_g(\text{G})$	24154	25253	23821	23529	23612	25155	23529	25170	23952	22800	23529	25200
${}^4T_{2g}(\text{D})$	27747	29674	28161	26991	23952	27503	24721	27519	25477	24928	25542	27552
${}^4E_g(\text{D})$	28571		28161	27988	25542	31863	25673	31882		28880		31920
${}^4T_{1g}(\text{P})$	29913		29985	29656		32701		32721	29850	29640	29673	32760
${}^4A_{2g}(\text{F})$	37425		36765			33372		33392		30248	38314	33432
					38240	35636	37807	35657	39138	32300	38314	35700
						39409		39433		35720		39480
						45279		45306		41040		45360

Tabla 6.1: Transiciones reportadas, experimentales y calculadas con el método de Lever

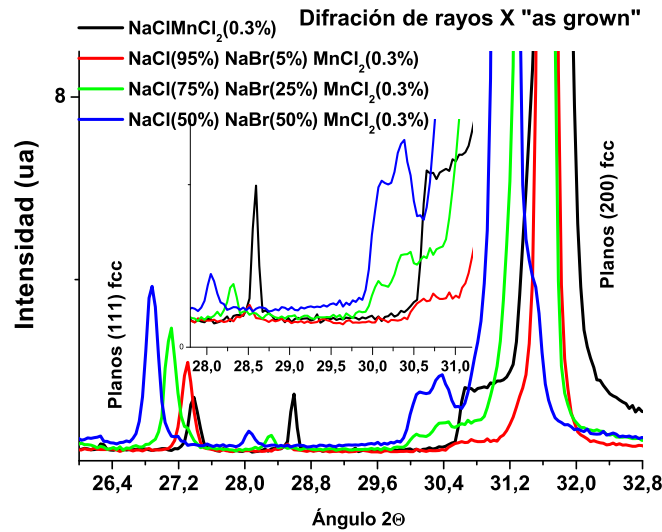


Figura 6.8: El difractograma de rayos X de los cristales “as grown ” muestran que entre los planos (111) y (200) se formaron estructuras que no corresponden a un cristal fcc, como se puede observar en el recuadro.

Se observa que el parámetro de red disminuye en el cristal de $\text{NaClMnCl}_2(0.3\%)$ con respecto al del NaCl; al ir aumentando la concentración de bromo el parámetro de red aumenta linealmente de acuerdo con la ley de Vegard [52], el parámetro de red de NaCl es 5.6402\AA y al calcular el

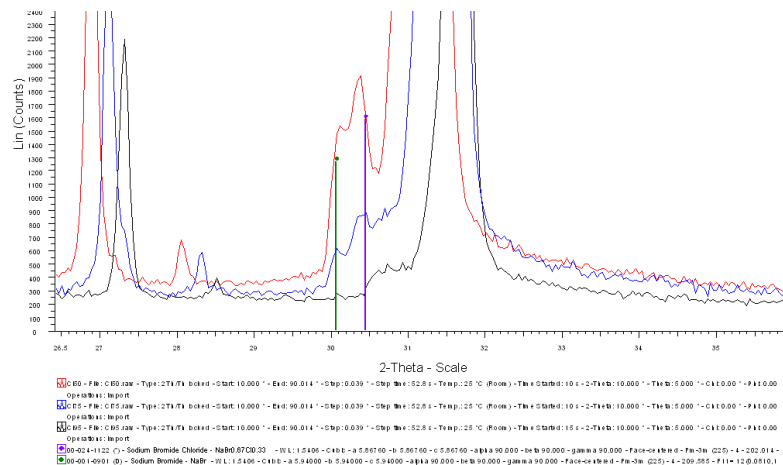


Figura 6.9: La línea morada corresponde a una estructura de $\text{NaBr } 0.67\text{Cl } 0.33$ y la línea verde corresponde a NaCl que está aceptando bromo; además de estar presente el cloruro de manganeso

parámetro de red del cristal de $\text{NaClMnCl}_2(0.3\%)$ el valor es $d = 5.636 \pm 0.001\text{\AA}$ tabla 6.2; para el cristal de $\text{NaCl}(95\%)\text{NaBr}(5\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ $d = 5.656 \pm 0.001\text{\AA}$ en la tabla 6.3; en la muestra de $\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ $d = 5.693 \pm 0.001\text{\AA}$ ver tabla 6.4 y para el compuesto de $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ $d = 5.737 \pm 0.001\text{\AA}$ en la tabla 6.5; mientras que el parámetro de red para NaBr es $d = 5.97353\text{\AA}$, de acuerdo con la gráfica 6.11 se tiene que el parámetro de estos cristales siguen la ley de Vegard. [54]

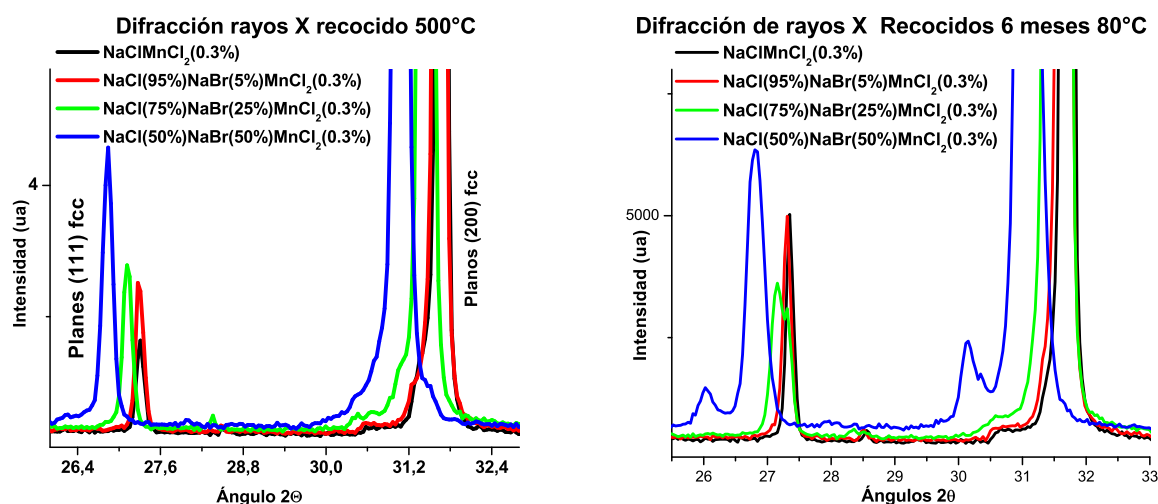


Figura 6.10: En la gráfica de la izquierda se observa que se modificaron las estructuras que se presentaban entre los planos (111) y (200) en las muestras “as grown” después de ser recocidos a 500°C durante una hora; a la derecha se tienen el difractograma de las muestras después de un recocido a 80°C durante 6 meses.

En estos cristales cambiaron las estructuras que se observaron en la difracción de rayos X de las muestras “as grown” después de ser tratados térmicamente a 500°C como se puede observar en la figura 6.10.

Posteriormente las muestras fueron recocidas a 80°C durante 6 meses con la finalidad de regenerar las estructuras perdidas y como se observa en la figura 6.10 nuevamente se empiezan a formar estructuras que no corresponden a las estructuras fcc como lo son los cristales de NaCl y NaBr.

Las siguientes tablas 6.2, 6.3, 6.4 y 6.5, muestran el parámetro de red y los planos correspondientes a los picos que se presentan durante la difracción de rayos X en los distintos cristales que

<i>NaClMn₂0.3%</i>				$d = \frac{1.5406}{2\text{sen}(\frac{\theta}{2})}$
<i>ángulos</i>	<i>Distancia</i>	$\frac{d_i}{d_n}$	<i>Plano</i>	<i>Parámetro de red</i>
$\theta_1 = 27.3876$	$d_1 = 3.253$	1	(111)	$a_1 = d_1\sqrt{3} = 5.636$
$\theta_2 = 28.5934$	$d_2 = 3.6348$	1.043	(--)	$a_1 = d_2\sqrt{x} = 0000$
$\theta_3 = 31.7053$	$d_3 = 2.82$	1.153	(200)	$a_1 = d_3\sqrt{4} = 5.64$
$\theta_4 = 45.4364$	$d_4 = 1.994$	1.632	(220)	$a_1 = d_4\sqrt{8} = 5.6398$
$\theta_5 = 53.8385$	$d_5 = 1.701$	1.913	(311)	$a_1 = d_5\sqrt{11} = 5.642$
$\theta_6 = 56.4447$	$d_6 = 1.629$	1.998	(222)	$a_1 = d_6\sqrt{12} = 5.642$
$\theta_7 = 66.2082$	$d_7 = 1.410$	2.307	(400)	$a_1 = d_7\sqrt{16} = 5.6396$
$\theta_8 = 75.2326$	$d_8 = 1.262$	2.578	(240)	$a_1 = d_8\sqrt{20} = 5.642$
$\theta_9 = 83.9459$	$d_9 = 1.152$	2.825	(422)	$a_1 = d_9\sqrt{24} = 5.641$
				<i>Promedio parámetro de red = 5.636Å</i>

Tabla 6.2: Parámetro de red del cristal NaClMnCl₂(0.3%)

se analizaron, la asignación de los planos se realizó de acuerdo a las extinciones que se presentan y que corresponden a estructuras cristalinas fcc; de acuerdo con el cálculo del parámetro de red en los distintos especímenes de solución sólida, se tiene una disminución con respecto al cloruro de sodio y se tiene un incremento en el parámetro de red con el aumento en el porcentaje de bromo que se agrega en los compuestos; este incremento es lineal es como lo predice la ley de Vegard [52,53], 6.11.

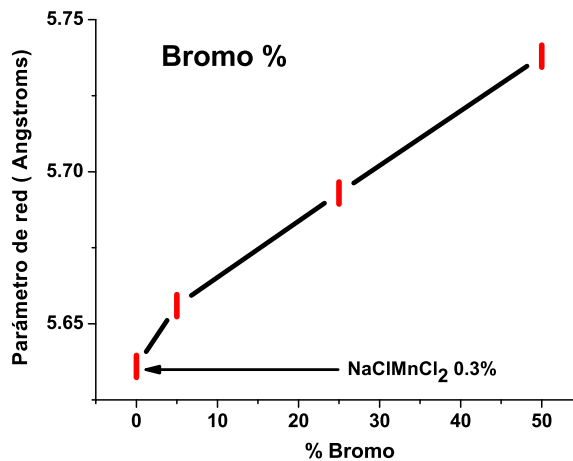


Figura 6.11: Aumento lineal del parámetro de red de los distintos compuestos al aumentar la concentración de bromo.

Como se puede ver en estas tablas tenemos ángulos que no se pueden asignar con planos de una estructura fcc, por lo que estos pueden corresponder a una estructura romboedral que corresponde al MnCl_2 . [6–10, 16, 48–50]

$\text{NaCl}(95\%)\text{NaBr}(5\%)$				$d = \frac{1.5406}{2\text{sen}(\frac{\theta}{2})}$
ángulos	Distancia	$\frac{d_i}{d_n}$	Plano	Parámetro de red
$\theta_1 = 27.3098$	$d_1 = 3.185$	1	(111)	$d_1\sqrt{3} = 5.517$
$\theta_2 = 31.6275$	$d_2 = 2.827$	1.154	(200)	$a_1 = d_2\sqrt{4} = 5.652$
$\theta_3 = 45.3197$	$d_3 = 1.999$	1.632	(220)	$a_1 = d_3\sqrt{8} = 5.653$
$\theta_4 = 53.7218$	$d_4 = 1.705$	1.914	(331)	$a_1 = d_4\sqrt{11} = 5.653$
$\theta_5 = 56.328$	$d_5 = 1.632$	1.999	(222)	$a_1 = d_5\sqrt{12} = 5.652$
$\theta_6 = 66.0526$	$d_6 = 1.413$	2.309	(400)	$a_1 = d_6\sqrt{16} = 5.652$
$\theta_7 = 75.077$	$d_7 = 1.264$	2.581	(240)	$a_1 = d_7\sqrt{20} = 5.652$
$\theta_8 = 83.7125$	$d_8 = 1.154$	2.828	(422)	$a_1 = d_8\sqrt{24} = 5.654$
				Promedio parámetro de red = 5.656 Å

Tabla 6.3: Parámetro de red del cristal $\text{NaCl}(95\%)\text{NaBr}(5\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$

$\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25\%)$				$d = \frac{1.5406}{2\text{sen}(\frac{\theta}{2})}$
ángulos	Distancia	$\frac{d_i}{d_n}$	Plano	Parámetro de red
$\theta_1 = 27.1153$	$d_1 = 3.286$	1	(111)	$d_1\sqrt{3} = 5.692$
$\theta_2 = 30.4606$	$d_2 = 2.932$	1.121	(--)	$a_1 = d_2\sqrt{x} = 0000$
$\theta_3 = 31.3941$	$d_3 = 2.847$	1.154	(200)	$a_1 = d_3\sqrt{4} = 5.694$
$\theta_4 = 45.0086$	$d_4 = 2.013$	1.632	(220)	$a_1 = d_4\sqrt{8} = 5.694$
$\theta_5 = 53.3328$	$d_5 = 1.716$	1.915	(311)	$a_1 = d_5\sqrt{11} = 5.691$
$\theta_6 = 55.939$	$d_6 = 1.642$	2.000	(222)	$a_1 = d_6\sqrt{12} = 5.688$
$\theta_7 = 65.5469$	$d_7 = 1.423$	2.309	(400)	$a_1 = d_7\sqrt{16} = 5.692$
$\theta_8 = 66.0915$	$d_8 = 1.413$	2.326	(--)	$a_1 = d_8\sqrt{x} = 00000$
$\theta_9 = 74.4158$	$d_9 = 1.274$	2.579	(240)	$a_1 = d_9\sqrt{20} = 5.697$
$\theta_{10} = 83.0123$	$d_{10} = 1.162$	2.828	(442)	$a_1 = d_{10}\sqrt{24} = 5.693$
				Promedio parámetro de red = 5.693 Å

Tabla 6.4: Parámetro de red del cristal $\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$

$NaCl(50\%)NaBr(50\%)$				$d = \frac{1.5406}{2\text{sen}(\frac{\theta}{2})}$
<i>ángulos</i>	<i>Distancia</i>	$\frac{d_i}{d_n}$	<i>Plano</i>	<i>Parámetro de red</i>
$\theta_1 = 26.8819$	$d_1 = 3.314$	1	(111)	$d_1\sqrt{3} = 5.740$
$\theta_2 = 28.0489$	$d_2 = 3.179$	1.042	(--)	$a_1 = d_2\sqrt{x} = 00000$
$\theta_3 = 30.3828$	$d_3 = 2.940$	1.127	(--)	$a_1 = d_3\sqrt{x} = 0000$
$\theta_4 = 31.1607$	$d_4 = 2.868$	1.155	(200)	$a_1 = d_5\sqrt{4} = 5.736$
$\theta_5 = 44.6585$	$d_5 = 2.028$	1.634	(220)	$a_1 = d_5\sqrt{8} = 5.736$
$\theta_6 = 52.3944$	$d_6 = 1.731$	1.914	(311)	$a_1 = d_7\sqrt{11} = 5.741$
$\theta_7 = 55.3944$	$d_7 = 1.657$	2.000	(222)	$a_1 = d_7\sqrt{12} = 5.740$
$\theta_8 = 64.9634$	$d_8 = 1.434$	2.311	(400)	$a_1 = d_8\sqrt{16} = 5.736$
$\theta_9 = 71.6929$	$d_9 = 1.315$	2.520	(313)	$a_1 = d_9\sqrt{19} = 5.732$
$\theta_{10} = 73.8323$	$d_{10} = 1.283$	2.583	(240)	$a_1 = d_{10}\sqrt{20} = 5.738$
$\theta_{11} = 82.2732$	$d_{11} = 1.171$	2.830	(422)	$a_1 = d_{11}\sqrt{24} = 5.737$
$\theta_{12} = 88.4192$	$d_{12} = 1.105$	2.999	(333)	$a_1 = d_{12}\sqrt{27} = 5.742$
				<i>Promedio parámetro de red = 5.738 Å</i>

Tabla 6.5: Parámetro de red del cristal $NaCl(50\%)NaBr(50\%)MnCl_2(0.3\%)$

6.4. Microscopio electrónico (TEM)

A partir de los patrones de difracción, se puede observar que los cristales impurificados con Mn^{2+} se observan dos fases cuando no hay bromo en el espécimen de solución sólida y tres fases cuando se tiene bromo, por lo que las indexaciones que se indican muestran las diferencias que se presentan entre estos cristales, los patrones de difracción indexados que se muestran en las figuras 6.12, y 6.13, se determinaron a partir de las distancias calculadas con las herramientas del programa *Digital Micrograph*, los ángulos se midieron con el programa *MB-ruler*, estos valores se compararon con las tablas *International Centre for Diffraction Data 2003 JCPDS*, y a partir de estos datos se observa en estos patrones de difracción; que los compuestos con $Cl(75\%)$ y $Cl(50\%)$, hay diferencias de estas fases con respecto a las presentes en el cristal de que no contiene bromo, y en menor medida con en el cristal con $Cl(95\%)$.

Los patrones de difracción obtenidos con el programa “DigitalMicrograph”, señalan que las estructuras de las diferentes muestras presentan cambios en sus dimensiones y su simetría; en la figura 6.12 se tiene el patrón de difracción de $NaClMnCl_2(0.3\%)$ “as grown” el cual se indexó con

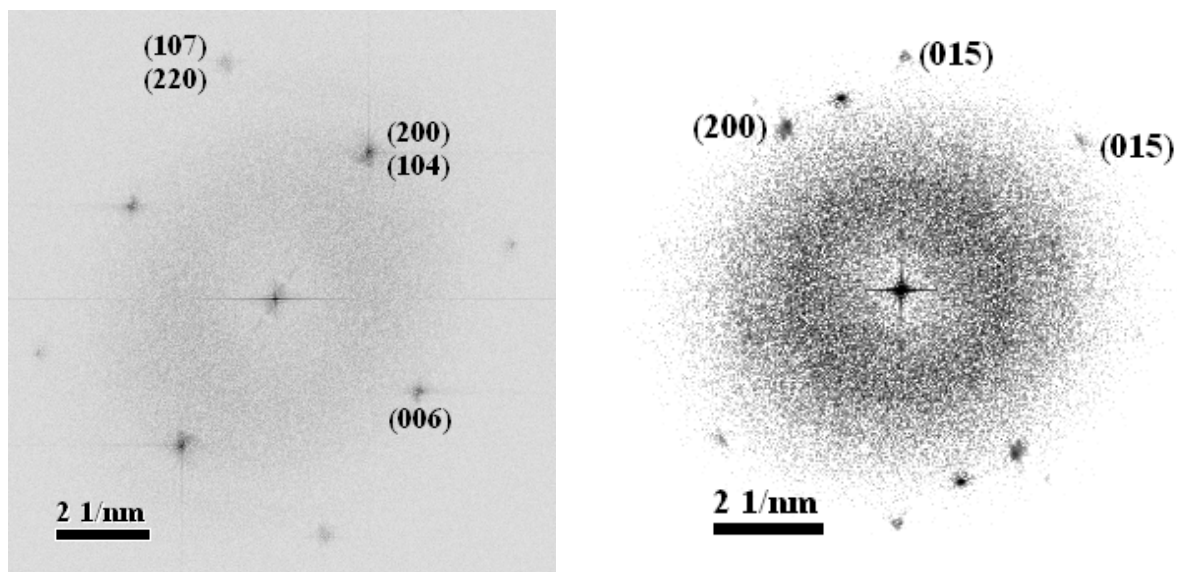


Figura 6.12: Indexación del patrón de difracción de los compuestos $\text{NaClMnCl}_2(0.3\%)$ y $\text{NaCl}(95\%)\text{NaBr}(5\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$

las distancias obtenidas de las tablas ICDD2003, y en esta se observa que la estructura corresponde a una fcc; con los planos (107), (220), (200), (006) y (104), y el programa AngHKL proporcionado por el Dr. Jesús Arenas (IFUNAM); se obtiene el eje de zona (0180).

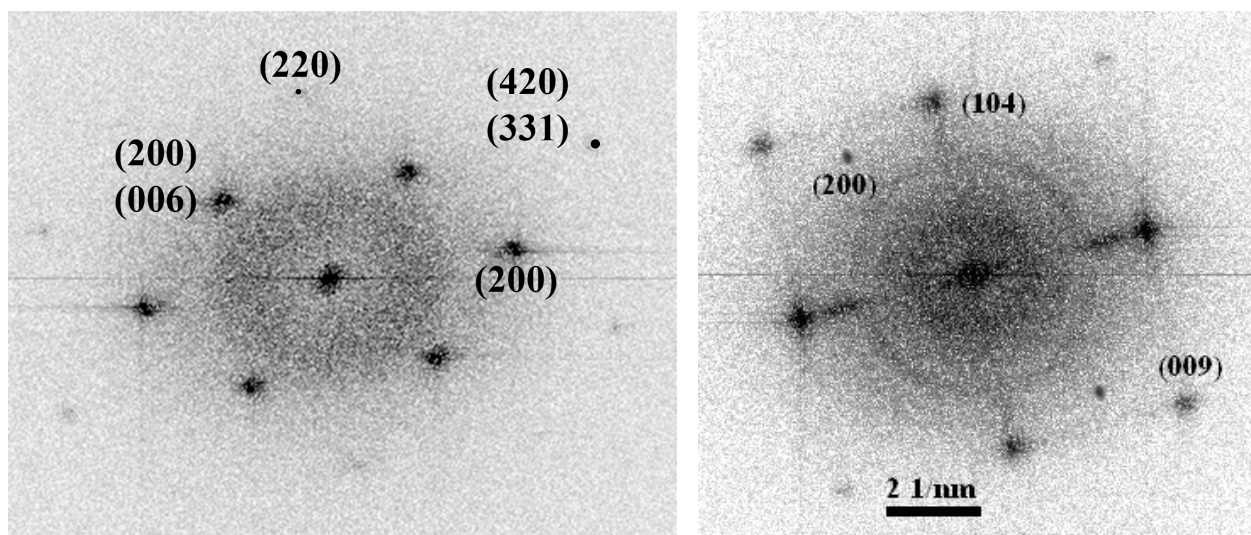


Figura 6.13: Indexación del patrón de difracción de los especímenes de solución sólida $\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ y $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$

En la muestra con Cl(95%), figura 6.12 se observa que el patrón de difracción indexado nos indican planos que corresponden a cristales de cloruro de manganeso y cloruro de sodio, con las distancias calculadas, se indexaron los planos (015) y (200); y se calcula su eje de zona con el programa AngHKL, teniendo como resultado el siguiente eje $(010\bar{2})$.

En el cristal con Cl(75%), de la figura 6.13 se tienen los planos (200), (006), (420), (331) y (220), que corresponden a las estructuras del cloruro de sodio y cloruro de manganeso con los siguientes ejes de zona (0120) , $(01\bar{2}12)$, $(2\bar{4}6)$ y así se puede considerar que tenemos estructuras de tipo romboedral para este cristal y que corresponden al MnCl_2 ; para el compuesto con Cl(50%), figura 6.13 se tienen los planos (104), (009) y (200); con los ejes de zona (0180) y (090) ; los cristales presentan una

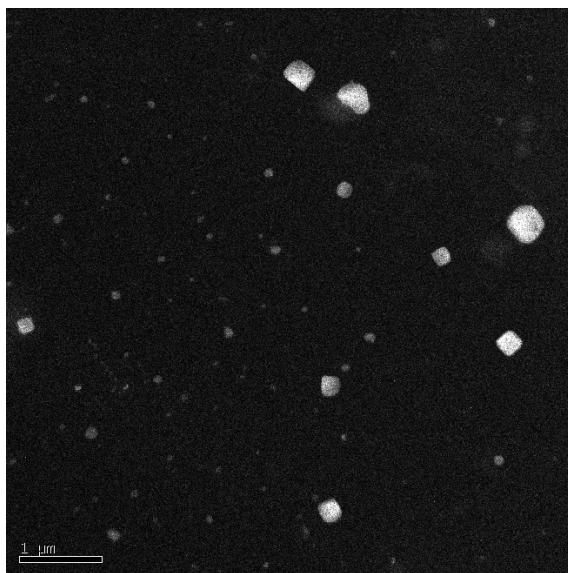


Figura 6.14: En la imagen se muestran los cristales de $\text{NaClMnCl}_2(0.3\%)$ “as grown” obtenidas con el microscopio electrónico, y en ella se puede observar distintas estructuras.

combinación de estructuras que corresponden a los compuestos con que fueron crecidos a partir de las sales de NaCl, NaBr y MnCl_2 , las dos primeras tienen una estructura cúbica (fcc) y el cloruro de manganeso tiene una estructura romboedral, por lo que tenemos esas diferencias entre nuestros cristales además de las diferentes concentraciones del halógeno que se agrega en cada compuesto.

En la figura 6.14 se tienen las imágenes obtenidas del microscopio electrónico para el cristal de $\text{NaClMnCl}_2(0.3\%)$, y se observa que hay formación de estructuras cúbicas y otras que no son cúbicas, como consecuencia de la presencia del manganeso en estos cristales.

Para el compuesto con $\text{Cl}(95\%)$ no se obtuvieron imágenes debido a que el haz de electrones del microscopio electrónico dañaban los cristales, posiblemente por la dirección del eje de zona que tiene el compuesto; en el cristal con $\text{Cl}(75\%)$ se puede observar en la figura 6.15, que tenemos dos cristales, uno con estructura cúbica y otro que no tiene una estructura definida, para cristal con $\text{Cl}(50\%)$ se obtuvieron las imágenes 6.16 - 6.17, en la figura 6.16 se pueden observar estructuras cúbicas y otras en forma piramidal truncada, mientras que a la izquierda de la figura 6.17 se observa un cristal en forma de cuña y en la figura 6.17 se puede observar al menos que se presentan dos fases con claras características de estructuras cúbicas de diferentes dimensiones, como se observa en las zonas claras y oscuras.

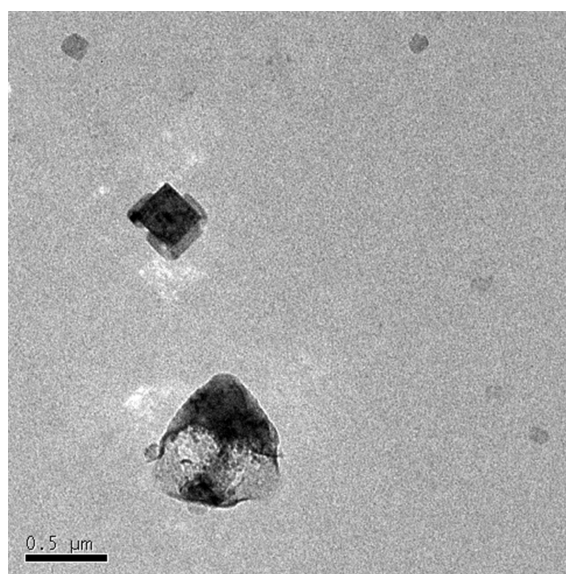


Figura 6.15: En la imagen se tienen cristales de $\text{NaCl}(75\%)\text{NaBr}(25\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$ “as grown ” y se observa que hay cristales que tienen una estructura cristalina cúbica y otros que no se aprecia que su estructura sea cúbica.

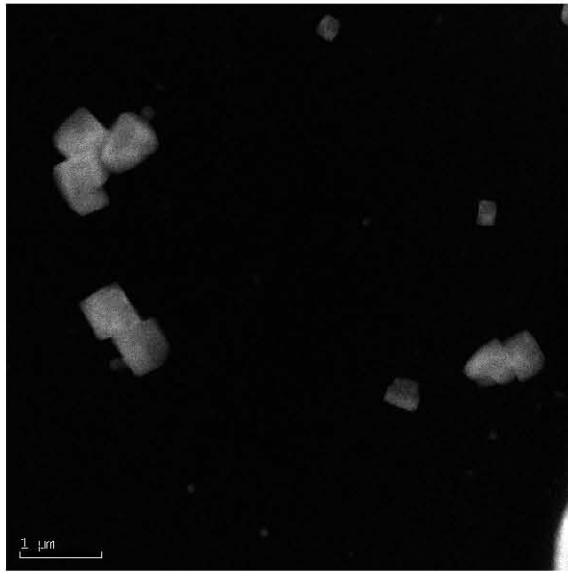


Figura 6.16: La imagen nos muestra cristales de $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$, con estructuras cúbicas y otras estructuras que no son cúbicas.

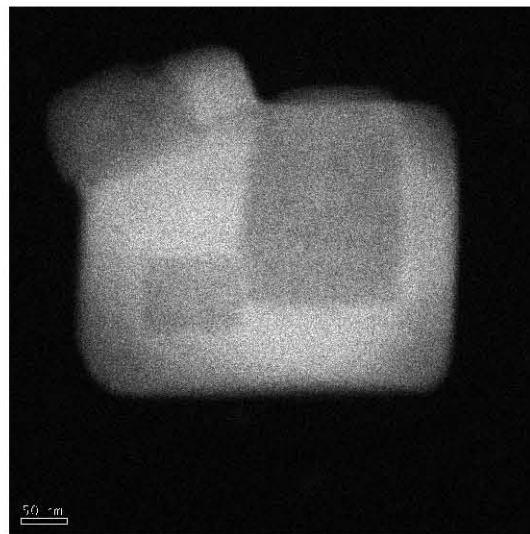
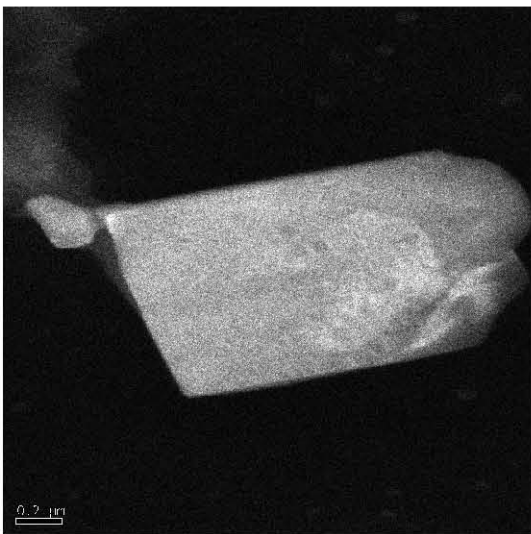


Figura 6.17: En esta imagen se puede observar que la estructura del cristal presenta una forma de prisma y corresponde a un cristal de $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$, en la imagen de la derecha se observan las posibles fases que pueden ser cúbicas como se observa en las distintas zonas claras y oscuras que se presentan en el cristal.

Capítulo 7

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos por medio de la fluorescencia, difracción de rayos X y TEM en el compuesto $\text{Na}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($y = 0.003$ y $x = 0.00, 0.05, 0.25$ y 0.50), se observa que la estructura fcc del cloruro de sodio y del bromuro de sodio, se modifica por la inclusión del manganeso y las distintas concentraciones de bromo con las que se prepararon las distintas muestras, por lo cual el manganeso se encuentra en un entorno con una simetría casi cúbica, que da origen a las dos emisiones que se observan, una en la banda roja a causa de la presencia de un campo cristalino fuerte, y la emisión en la banda verde se presenta si tenemos un campo cristalino débil; las emisiones verde y roja que se presentan en este espécimen de solución sólida “as grown”, son a causa de las nanoestructuras que se presentan en este sistema y que se observan en los picos situados entre los planos (111) y (200) obtenidos con la difracción de rayos X y de los patrones de difracción en TEM.

Los espectros de emisión que se han presentado para los distintos cristales que se analizaron nos indican cambios en sus intensidades de emisión. En ellos se observa que al agregar el halógeno bromo con las distintas concentraciones que fueron crecidos se modifican. Si se analizan en conjunto se tienen que hay emisiones en el rojo y en el verde con distintas intensidades de emisión, aún cuando sean excitados con la misma longitud de onda de 230nm. Por otra parte al ser excitados cada uno de los cristales con distintas longitudes de onda se observa que se mantiene la emisión en las mismas longitudes de onda pero sus intensidades relativas cambian cuando aumenta la longitud

de onda desde los 220nm a los 240nm. Esto probablemente debido a que el Mn^{2+} se encuentra en diferentes vecindades cristalinas.

Al ser tratados térmicamente los cristales a una temperatura de 500°C durante una hora, se observa en su espectro de emisión que las emisiones de cada cristal han sufrido cambios respecto a la región donde emitían “as grown ” así como sus intensidades, como consecuencia de que las estructuras que se formaron durante su crecimiento y que se modificaron después del tratamiento térmico.

El espectro de emisión de los distintos compuestos que se colocaron en un horno durante seis meses a una temperatura de 80°C, nos muestra que se comenzaron a formar estructuras o agregados del manganeso divalente por las emisiones que se observan y en dicho espectro se encuentra que tenemos emisiones en el rojo para los cristales de $NaCl(95\%)NaBr(5\%)MnCl_2(0.3\%)$ y $NaCl(75\%)NaBr(25\%)MnCl_2(0.3\%)$.

Y en el verde para la muestra de $NaCl(50\%)NaBr(50\%)MnCl_2(0.3\%)$, en este espectro se observa que hay un cambio en la emisión del cristal “as grown ” de $NaCl(75\%)NaBr(25\%)MnCl_2(0.3\%)$ que se tenía en la zona del verde y que después del recocido se presenta en el rojo, con mayor intensidad pero se observa que en la región del verde comienza a formarse una emisión; mientras que el cristal de $NaCl(50\%)NaBr(50\%)MnCl_2(0.3\%)$ “as grown” exhibía una emisión en el rojo, ahora se observa que se presenta en el verde; estos cambios que se observan en las emisiones es debido a las formaciones de nanoestructuras tipo Suzuki, dipolos y otras estructuras que se han formado durante el tratamiento térmico que se realizó a los diferentes cristales [2, 6–10, 12–17, 48–51, 57, 58].

En el espectro de excitación “as grown” de las muestras se indican las posibles transiciones que se presentan en el manganeso divalente, y las energías conseguidas de los valores experimentales son comparables con los resultados obtenidos en otros sistemas que contienen al manganeso como dopante, lo cual nos indican que las transiciones asignadas y calculadas se encuentran en el intervalo de las energías usualmente atribuidas al Mn^{2+} .

Las energías de la muestra de $NaCl(95\%)NaBr(5\%)MnCl_2(0.3\%)$ aumentan ligeramente respecto al valor de las energías del cristal de $NaClMnCl_2(0.3\%)$, que se pueden ver en la tabla 6.1; en el cristal de $NaCl(75\%)NaBr(25\%)MnCl_2(0.3\%)$ sus energías se incrementan y en el compuesto de

NaCl50 %NaBr50 %:MnCl₂(0.3 %) tenemos ahora que las energías disminuyen respecto al cristal con 25 % de bromo.

Las diferentes emisiones que se presentan en estos cristales, se debe a que el manganeso divalente tienen diferentes entornos que le permite estar en distintas posiciones por la simetría casi-cúbica como consecuencia de la red en que está situado nuestro dopante [3–5, 9–11, 14, 55–63].

De acuerdo con el difractograma de rayos X, figura 6.8, para los cristales “as grown ”se observa que entre los planos (111) y (200) que corresponden a una estructura cúbica como lo es el cloruro de sodio y el bromuro de sodio, se presentan picos que no son de este tipo de redes y sus posiciones son distintas para cada una de las muestras, lo que nos da un argumento para que se confirme que las diferentes estructuras son responsables de las distintas emisiones que se presentan en estos compuestos.

Al ser calculados los parámetros de red de los distintos cristales encontramos que hay una reducción en el parámetro de red de los cristales; en el compuesto de NaClMnCl₂(0.3 %) hay una reducción en su parámetro, y al aumentar el bromo de acuerdo con los porcentajes para cada una de las muestras se observa que tenemos un aumento lineal del parámetro de red, siguiendo la ley de Vegard; al ser tratadas térmicamente a 500°C las estructuras se modifican y las emisiones que se observan en el espectro se encuentran sobre la zona del rojo.

En la figura 6.10 se tienen el difractograma de rayos X para las distintas muestras que son tratadas térmicamente durante 6 meses a 80°C; en el se observa la presencia de estructuras entre los planos (111) y (200) que son las que dan las emisiones en el rojo; en el difractograma de NaCl(50 %)NaBr(50 %)MnCl₂(0.3 %) se observa que hay una estructura que se encuentra antes de los planos (111) que puede ser la responsable de que ahora se tenga la emisión en el verde para esta mezcla y no en el rojo como se observó en el cristal “as grown”.

Los resultados de TEM, nos indican que se han formado diferentes estructuras durante el crecimiento de estos cristales, por medio de los patrones de difracción y la indexación de los planos que se realizó con ayuda de las tablas cristalográficas encontramos que hay una combinación de diferentes estructuras que se observan en las imágenes de los cristales, en estas se encuentran estructuras cúbicas, no cúbicas y otras cuya apariencia no es cúbica, así mismo se observa que hay una que

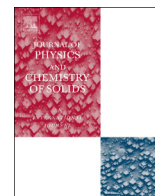
tiene forma de cuña en el cristal de $\text{NaCl}(50\%)\text{NaBr}(50\%)\text{MnCl}_2(0.3\%)$, figura 6.17; es por eso que debido a la presencia de este tipo de estructuras, a las que podemos denominarlas estructuras tipo Suzuki, nanoestructuras, dipolos o agregados, que se obtienen emisiones en el verde y rojo.



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcsSome studies about the green and red light emitting structures in $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Mn}^{2+}$ L. Mariscal Becerra^{a,d}, J. Hernandez A.^a, E. Camarillo G.^a, C. Flores J.^a, I. Camarillo G.^b, G. Aguilar S.^c, H. Murrieta S.^{a,*}^a Instituto de Física, UNAM, Apdo. Post 20-364, CP01000 Mexico DF, Mexico^b Departamento de Física, UAM-Iztapalapa, Apdo. Post 55-534, CP09340 Mexico DF, Mexico^c Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apdo. Post 70-360, CP04510 Mexico DF, Mexico^d Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 December 2012

Received in revised form

14 June 2013

Accepted 21 June 2013

Keywords:

A. Inorganic compounds

A. Optical materials

D. Luminescence

D. Defects

ABSTRACT

In this work we present the results obtained from the luminescence spectra and X-ray diffraction as well as transmission electron microscopy, at room temperature on crystals of $\text{NaCl}_{1-x}\text{NaBr}_x:\text{MnCl}_2:0.3\%$ ($x=0.00, 0.05, 0.25, \text{ and } 0.50$). The results suggest the existence of structures between the crystal planes (1 1 1) and (2 0 0), which may be associated with different types of Mn^{2+} arrangements, such as dipole complexes, octahedral and rhombohedral structures as well as other possible nanostructures that include mixtures of bromine/chlorine ions. These are responsible for the emission spectra of “as grown” crystals consisting of maxima around 500 nm and 600 nm. The green emission has been usually attributed to rhombohedral/tetrahedral symmetry sites; the present results point out that this is due to Mn–Cl/Br nanostructures with rhombohedral structure. On the other hand when the crystals are thermally quenched from 500 °C to room temperature the structures previously detected present changes. Only a red band appears around 620 nm if the samples are later annealed at 80 °C.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The alkali halides crystals (AH) have a face-centered-cubic (FCC) crystalline lattice and when they are doped, for example, with a transition metal ion M, the optical properties associated with this metal depend mainly on the symmetry determined by the first neighbors that surround it in the crystalline structure. When the compound MH_n is formed, the cation being a component of the crystalline lattice, there are characteristics of the M ion that are determined by the structure of its first neighbors; for example in compounds containing Mn^{2+} such as MnF_2 , RbMnF_3 , KMnF_3 , NaMnF_3 , Rb_2MnCl_4 , $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{NaBr}:\text{Mn}^{2+}$, etc. a double-excitation transition has been observed, which in turn can be related to the observed characteristics when the metal ion is present in the form of an impurity in other materials, e.g. the alkali halides. In the latter case, considering that the manganese metal ion can also be found forming small aggregates and precipitated phases [1–5] with similar structures to those mentioned before, such double excitations have also been observed. This points out that in some cases it is necessary to perform additional studies about the impurity related structures created during the crystal

growing, in order to have enough information to correlate them with for example the optical properties.

The extensive studies [4–9] in compounds that contain Mn^{2+} as dopant, among other things, are due to the observed broadband emission ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ which is due to a crystal field transition in cubic symmetry [1–8]. This manganese broadband emission occurs around 500 nm in a weak crystal field, and approximately at 600 nm in the case of a strong crystal field, the crystal-field strength being usually represented by the Dq parameter. In this range of wavelengths, emissions with a variety of colors have been observed, which depend on the matrix and the symmetry in which the divalent manganese ion is located [4,7–10]. In Mn^{2+} doped NaCl crystals, different precipitated phases or small aggregates have been observed by means of optical spectroscopy, whose excitation spectrum occurring around 230 nm has been associated with a double excitation transition ${}^6\text{A}_1(\text{S})+{}^6\text{A}_1(\text{S})+{}^4\text{T}_1(\text{G})+[\text{}^4\text{A}_1(\text{G}),\text{}^4\text{E}(\text{G})]$ [1–4,6–8] which has been attributed in some works to the Suzuki phase [2,4–8]. It should be noticed that this excitation produces a green emission band, but it has also been reported that the direct excitation to the ${}^4\text{T}_{1g}$ (${}^4\text{G}$) level in the Suzuki phase in NaCl (Na_6MnCl_8) gives rise to a red emission [11]. The $\text{NaBr}:\text{Mn}^{2+}$ “as grown” crystals have also been analyzed by means of photoluminescence and electron paramagnetic resonance (EPR). In the optical spectra another manganese transition ${}^4\text{T}_2(\text{G})+[\text{}^4\text{A}_1(\text{G}),\text{}^4\text{E}(\text{G})]$ [4,6–8] has also been observed.

* Corresponding author. Tel.: +52 5556225118; fax: +52 5556225011.
E-mail address: murrieta@fisica.unam.mx (H. Murrieta S.).

The alkali halides that have been doped with a divalent impurity – such as manganese – exhibit structures that have been analyzed by means of optical absorption, luminescence and EPR, as mentioned before [9,13]. The effect of heat treatments on these systems has also been studied. The formation of impurity aggregates which depends on the crystalline lattice in which the impurity is also found [5,12–16] has been observed; the EPR spectra have shown that the simplest manganese complex is found in orthorhombic symmetry in compounds with alkali halide structure and a tetrahedral symmetry in other compounds [9,10,16,17], although there is a work on KBr:Mn^{2+} where the presence of $\text{Mn}(\text{Br}_4)^{2-}$ tetrahedral complexes was observed by optical and EPR techniques [18].

This paper presents the results obtained with a system of mixed alkali halides doped with manganese, $\text{NaCl}_{1-x}\text{NaBr}_x\text{:MnCl}_2\text{:0.3\%}$, with different halogen concentrations ($x=0.00, 0.05, 0.25$, and 0.50), keeping the manganese concentration constant. In order to get the most complete information about these complex systems, different samples were analyzed by means of optical spectroscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM). The emission spectra show a green band and a red one with different relative intensities and the results of X-ray diffraction show the presence of different phases or structures. In Mn doped NaCl crystals, diffraction patterns related with the structures NaMnCl_3 [12], Na_6MnCl_8 and $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Br}_8$ [11] have been observed; the second compound was indexed in the cubic system and the first and third compounds were indexed with hexagonal cell parameters [15]. The diffraction patterns of the present system have also revealed structures that might be similar to those of compounds mentioned above [12,14,15], except that they do not contain bromine, as is the case with the various mixtures of $\text{NaCl}_{1-x}\text{NaBr}_x\text{:MnCl}_2\text{:0.3\%}$; as a consequence, the indexation of the results of TEM presented some variation with respect to previous works [12,15]. These results point out that the green and red emissions are really due to different manganese structures. On the other hand a lot of research is being performed in order to get white light emitting systems; having both emissions just with one wavelength excitation in the same system makes this a good phosphor candidate.

2. Experimental procedure

Manganese doped mixed alkali halides crystals ($\text{NaCl}_{1-x}\text{NaBr}_x\text{:MnCl}_2\text{:0.3\%}$, $x=0.00, 0.05, 0.25$ and 0.50) were grown by the Bridgman method. This growth was performed in a capsule of sealed quartz, containing the salts sodium chloride, sodium bromide and manganese chloride, in accordance with the different proportions that compose the desired mixture. Before sealing the capsule it was connected to a vacuum pump to extract the water vapor; then the capsule was sealed and placed in the interior of a muffle furnace, with which the time it takes to reach from its melting point to room temperature can be controlled; the time to reach room temperature was variable: 2, 3 or more days. Mn^{2+} was added to the different samples to be analyzed as salts of MnCl_2 , in a percentage of 0.3%. The emission and excitation spectra were obtained at room temperature in a Perkin-Elmer LS-55 spectrometer. The samples were always excited with a wavelength of 230 nm (the double excitation). In the “as grown” crystals the usual optical excitation transitions spectra due to the various crystal field level multiplets and the fluorescence transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ were detected; later, all the samples were placed in an oven at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h and quenched in a copper block to room temperature to eliminate the nanostructures already present. Later they were annealed at a temperature of $80\text{ }^\circ\text{C}$ for a variable time; the samples were analyzed again by using different techniques.

All crystals were analyzed by means of X-ray diffraction in a Bruker D8 Advance equipment; diffraction patterns were also obtained with a TEM microscope JEOL JEM2010F (emission field electron microscope); the images were interpreted with the program “Digital Micrograph”, from which the diffraction patterns are obtained with the help of the inverse Fourier Transform (FFT); these diffraction patterns were indexed with the help of the tables International Diffraction Data Center 2003 JCPDS (INCD2003). The zonal planes were obtained from the program AngHKL (J. Arenas, personal communication).

It should be mentioned that sometimes the crystals suffered severe radiation damage, including its destruction, when analyzed by TEM.

3. Experimental results and discussion

Manganese doped mixed halide alkali crystals ($\text{NaCl}_{1-x}\text{NaBr}_x\text{:MnCl}_2$) emission spectra were obtained for different halogen concentrations $x=0.00, 0.05, 0.25$ and 0.50 , all crystals containing 0.3% of MnCl_2 in its composition. Fig. 1 shows the emission spectrum of a crystal of NaCl:MnCl_2 , where it can be observed that the “as grown” crystal without bromine in its composition presents emissions with a green band around 500 nm and a red one around 592 nm (from now on the so-called green band and red band, respectively), with very similar relative intensities. It should be mentioned that the emission spectra (not shown for brevity) under excitation to the ${}^4\text{T}_{1g}$ level (first excited multiplet) consist of just the red band. If this crystal is quenched from $500\text{ }^\circ\text{C}$ the disappearance of the green band is noted, and the red band is maintained with a slight shift to 596 nm. Now when the sample is heated for 4 weeks at $80\text{ }^\circ\text{C}$, in order to re-establish the previous structures with emissions at 499 and 592 nm, the red band begins to suffer a displacement towards 585 nm, but the time is not enough to re-establish the nanostructures that produced simultaneously the green and red bands.

Fig. 2 shows the emission spectra of i) an “as grown” crystal of NaCl95\%NaBr5\% where two emissions with different relative intensities can be observed, one band emission in the region of 500 nm and another around 600 nm, the greater intensity corresponding to the red band; ii) the “as grown” mixture of NaCl75\%NaBr25\% , which also presents two emissions, the green band with larger intensity than that of the red band; and iii) the “as grown” crystal NaCl50\%NaBr50\% , where two emissions can be observed,

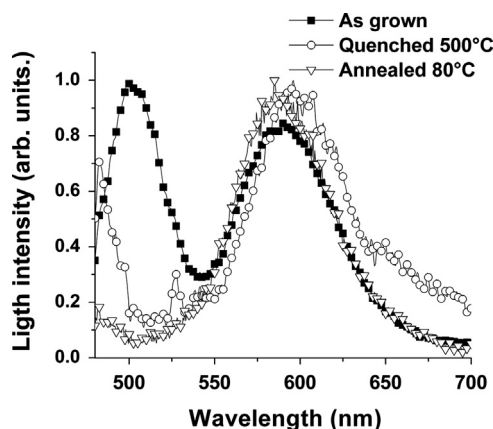


Fig. 1. “As grown” $\text{NaCl:MnCl}_2\text{:0.3\%}$ crystal emission spectra. There are two emission bands with similar relative intensities peaking at 499 nm and 592 nm. After quenching from $500\text{ }^\circ\text{C}$ to room temperature, the band around 499 nm disappears while the other peak shifts toward 596 nm. After an annealing at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 weeks the emission shifts again towards 585 nm but the first band is not recovered. The spectra were obtained under 230 nm wavelength excitation.

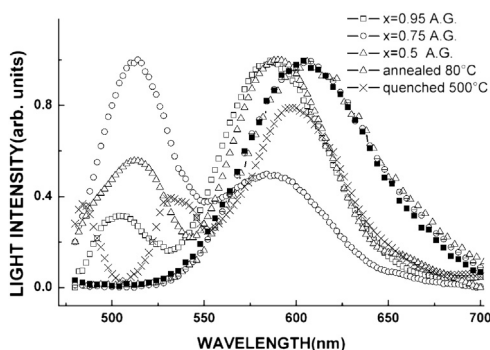


Fig. 2. Emission spectra of “as grown” $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{:Mn}^{2+}$ ($x=0.95, 0.75$ and 0.5) crystals where the presence of green and red bands can be noticed. In the quenched crystals the bands peaks are modified while for the annealed ones these bands are not present any longer, in the figure indicated, in decreasing order of Br^- concentration, as follows: \square and \blacksquare .

one corresponding to the green band with a lower intensity relative to that of the red band. When all the sample crystals are quenched from 500°C the emission in the green moves towards longer wavelengths and gives lower intensity relative to the red band that also decreases and shifts towards longer wavelengths. This effect is illustrated in Fig. 2. After an annealing treatment in an oven at 80°C for 4 weeks, it can be noticed that the green band has completely disappeared and only the red emission remains.

As mentioned before, the green and red bands are due to Mn-Cl-Br nanostructures (formed by complexes of the divalent manganese and chlorine-bromine ions that are found in the lattice), dipoles and other small structures, as will be evidenced below.

For the thermal treatments in the four crystals it is observed that after they are quenched from 500°C the different bands observed in the “as grown” samples suffer modifications; for example the green band shows changes in their relative intensity and the wavelength shifts from 500 nm to 520 nm in NaCl:MnCl_2 (see Fig. 1); in the sample of $\text{NaCl}95\%\text{NaBr}5\%$ it shifts from 500 nm to 540 nm , while in the crystal of $\text{NaCl}75\%\text{NaBr}25\%$ it shifts from 510 nm to 540 nm . The wavelength of $\text{NaCl}50\%\text{NaBr}50\%$ sample shifts from 510 nm to 560 nm mixing with the red band (as shown in Fig. 2). As mentioned before the bands present in the “as grown” crystals are due to different nanostructures, dipoles and other small structures formed by the divalent manganese and bromine/chlorine ions, which are modified by the quenching thermal treatment. On the other hand when the samples are annealed for 4 weeks at 80°C the green band, which had been present in all of them, disappears, and only the red band remains (Fig. 2) with a slightly different wavelength. Considering that the manganese ion is associated with different structures responsible for such emissions, the results indicate that the emissions associated with the region above 500 nm in the quenched crystals are due to other complexes of manganese and bromine/chlorine ions that are formed during the quenching process and which are not stable during the annealing at this temperature.

In order to get some evidence about the structures that produce the green and red bands in these materials X-ray diffraction and electron microscopy studies were carried out.

The analyses of the X-ray diffraction (Fig. 3) for the different samples indicate that the lattice parameter of each crystal is affected by the presence of manganese and by the bromine composition in which they are prepared. The lattice parameter of NaCl is 5.6402 \AA . For the crystal NaCl:MnCl_2 the calculated parameter is $d=5.61 \pm 0.01\text{ \AA}$; for the crystal of $\text{NaCl}95\%\text{NaBr}5\%$ $d=5.63 \pm 0.01\text{ \AA}$; in the sample of $\text{NaCl}75\%\text{NaBr}25\%$ the value is $d=5.68 \pm 0.01\text{ \AA}$, while for the mixture of $\text{NaCl}50\%\text{NaBr}50\%$ $d=5.74 \pm 0.01\text{ \AA}$, and the lattice parameter for NaBr is

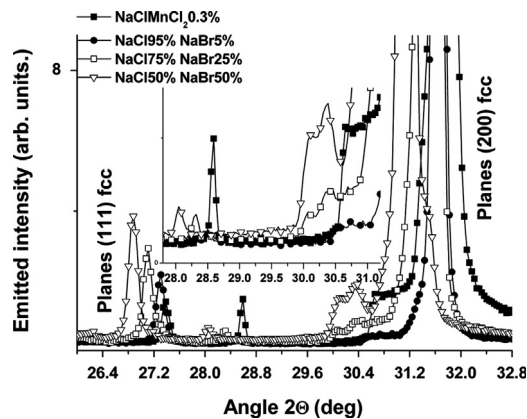


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the different “as grown” samples. The inset shows peaks, not corresponding to FCC structures, observed between the planes (1 1 1) and (2 0 0) of the mixed FCC structure.

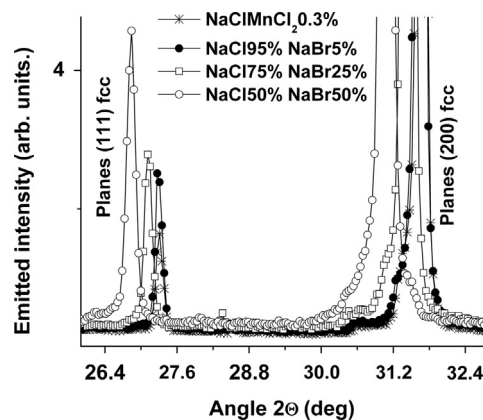


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the quenched samples showing that the observed peaks of those between the (1 1 1) and (2 0 0) planes in the “as grown” samples have been eliminated.

$d=5.9735\text{ \AA}$. This result points out that the crystal field at the Mn^{2+} ion can be modified according to the mixture, since it depends on the metal–ligand distance. Also this produces an effect shifting the emission wavelengths. On the other hand, the plot of the lattice parameter vs the percentage of bromine shows a linear behavior (not shown for brevity) in accordance with Vegard’s Law [19,20]; the crystal structures remain as cubic systems, although with local Mn^{2+} structures with slight changes in their metal–ligand distances and associated symmetries that give rise to the emission bands previously mentioned.

Among the first peaks of the X-ray diffractogram in the region between 27.5° and 30.5° that correspond to the (1 1 1) and (2 0 0) crystal planes, diffraction peaks are observed of possible structures that may be due to various structures of manganese and bromine/chlorine ions; here it should be stressed that such peaks are observed only in the “as grown” crystals. This can be seen in the inset of Fig. 3.

When these crystals are quenched from 500°C , the relative intensities of the above mentioned diffraction peaks decrease significantly; as can be seen in Fig. 4, the non-FCC diffraction patterns previously mentioned completely disappear. This is also reflected in the emission spectra of the quenched crystals in which the maxima of the emission shift to other wavelengths as mentioned before. Then it might be considered that these possible structures are responsible for the emission of the two bands (green and red), in each of the different mixtures.

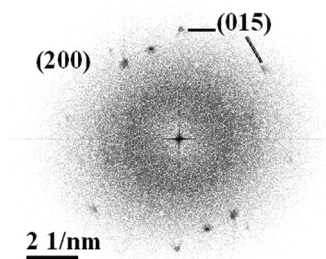


Fig. 5. In this figure the planes (2 0 0) correspond to an FCC structure of an “as grown” crystal of NaCl95%NaBr5%, while the planes (0 1 5) correspond to a rhombohedral structure of MnCl_2 ; this can also be observed in Fig. 3 as some diffraction peaks between 27.5° and 30.5° .

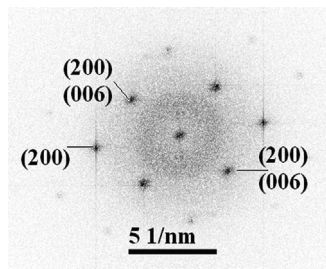


Fig. 6. Diffraction spectra of an “as grown” NaCl75%NaBr25% crystal where a mixture of FCC and rhombohedral lattices can be seen corresponding to the NaCl (planes (2 0 0) and (2 2 0)) and (0 0 6) that belongs to the MnCl_2 structure.

The diffraction patterns point out that the structures of the different samples show lattice parameter and symmetry changes. The diffraction pattern, not shown for brevity, of the “as grown” $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$ shows the usual result of an FCC lattice with (2 2 0), (2 0 0), and (0 0 6) planes corresponding to the NaCl lattice and with a zone axis (0 18 0). Other planes observed were (1 0 7) and (1 0 4) that correspond to MnCl_2 with an orthorhombic structure. The diffraction pattern of the sample of NaCl95%NaBr5%, Fig. 5, gives crystal planes that correspond to rhombohedral manganese chloride (planes (0 1 5)) and sodium chloride structures (planes (2 0 0)). The rhombohedral structure might be responsible for the green emission, while the other one produces the red band.

In the crystal NaCl75%NaBr25%, Fig. 6, planes (2 0 0), (0 0 6) and (2 2 0) can be observed, which correspond to the structures of the sodium chloride and manganese chloride with main area axes (0 12 0) and (0 – 12 12) so it can be considered that rhombohedral type structures are mixed with the NaCl structure for this particular combination of chlorine/bromine ions. This result supports the emission band around 500 nm, since as mentioned before this structure produces a weak crystal field.

For the mixture of NaCl50%NaBr50%, Fig. 7, the diffraction spectra show that the structure is predominately rhombohedral with planes (0 0 9) and (1 0 4); the presence of the FCC structure is associated with the (2 0 0) diffraction planes, with main area axes (0 18 0) and (0 9 0); similar observations were reported in Ref. [12], although they were for NaMnCl_3 lattice without bromine ions. This can be confirmed also from the peaks observed between the (1 1 1) and (2 0 0) planes, as shown in the X-ray diffraction patterns of Fig. 3.

From the diffraction patterns it can be concluded that the Mn^{2+} only doped crystals present two phases when there is no bromine in the mixture, one associated with MnCl_2 and another due to small manganese aggregates [13]. There are three phases when bromine is present, the two mentioned before and another associated to manganese–bromine–chlorine complexes. From these data it is also observed in the diffraction patterns of the NaCl75%NaBr25% and NaCl50%NaBr50% mixtures that there are

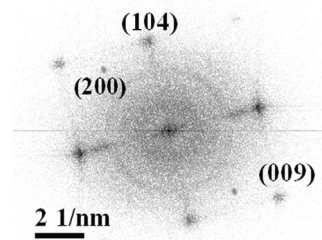


Fig. 7. NaCl50%NaBr50% “as grown” crystal diffraction spectra show that the structure is predominantly rhombohedral with the presence of the FCC structure associated with the (2 0 0) diffraction plane. This also can be confirmed with the peaks observed between those of the (1 1 1) and (2 0 0) planes, as shown in the X-ray diffraction patterns of Fig. 3.

differences in these phases with respect to those present in the crystal of $\text{NaCl}:\text{MnCl}_2$ as can be seen in Figs. 6 and 7 and to a lesser extent with the NaCl95%NaBr5% crystal.

In agreement with the emission spectra in the range of 480–700 nm with a resolution of 0.5 nm, which are shown in Figs. 1 and 2, for the “as grown” samples, the emissions that occur in these crystals can be associated with the different environments and symmetries in which the manganese ion is embedded, as has already been mentioned before. In order to prove this fact the samples were subjected to a thermal treatment that could modify these structures. The two bands, the green and red one that were observed with different relative intensities for each type of crystal, present changes in their intensities and in their wavelength position when the crystals are quenched from a temperature of 500°C , due to the structural changes induced by the temperature affecting the complexes of the divalent manganese. It is noted that the green band emission tends to disappear, and in some cases this presents a lower efficiency in its intensity, as can be seen in Fig. 2.

Then the crystals were annealed at 80°C in order to re-establish the previous structures and in all the samples the green band goes away, showing that the resulting structures after the quenching process and responsible for this emission are not stable at this temperature, and only the red band remains, which has usually been associated with free manganese dipoles [3,5–8].

The red band of Mn^{2+} emission has been usually associated to a structure essentially of cubic type with small distortions [4–8,13,14], while the green band has been associated with structures that involve a weaker crystal field such as the one associated to a rhombohedral type structure [12,14]. Another structure with a weak crystal field is one of tetrahedral symmetry, i.e. $\text{MnCl}(\text{Br})_4^{2-}$, but no evidence of this kind of structures was found in the X-ray or TEM studies.

The results presented above clearly show that in the “as grown” crystals two types of symmetries are present, one of which disappears after the crystal quenching and annealing, i.e. only cubic type structures remain. The results presented above show that the green emission is due to Mn^{2+} -halide nanostructures with rhombohedral symmetry.

On the other hand, the results also show that the intensity of emission in both bands can be controlled not only by the chlorine–bromine composition, but also in accordance with the time of heat treatment performed on these samples. These results suggest these systems as possible good phosphors suitable for operation as a double emitting phosphor.

4. Conclusions

From the results obtained with X-ray diffraction, TEM and fluorescence in the system $\text{NaCl}_{1-x}\text{NaBr}_x:\text{MnCl}_2:0.3\%$ ($x=0.00, 0.05, 0.25$ and 0.50), it was noted that the inclusion of manganese

chloride and different concentrations of bromine halogen ions in the sodium chloride crystals produces modifications in its FCC structure, by which the manganese ion might be found in an environment with almost cubical symmetry and another of rhombohedral symmetry that gives rise to two emissions, one red band (around 600 nm) due to the presence of a strong cubic crystal field and a green band emission (around 500 nm) that occurs for a weak crystal field, such as the one in rhombohedral symmetry. The green and red emissions that are present in all “as grown” crystals are due to the different phases that are displayed in these systems and that are observed through the diffraction peaks located between the (1 1 1) and (2 0 0) planes detected by means of X-ray diffraction; these phases are also confirmed from the interplanary distances calculated from the diffraction patterns of the different samples. The Mn²⁺-halide type nanostructures, dipoles and other small structures formed by the divalent manganese and bromine/chlorine ions, as observed in the “as grown” crystals, show changes also when heat treatments are performed, which are reflected in the various emission spectra as a displacement of the green and red band to a red or yellow–red band of the samples analyzed.

Acknowledgments

The authors thank Mr. Manuel Aguilar F. and Mr. Roberto Hernández for the technical help of X-ray characterization and TEM measurements. They also thank Dr. Jesús Arenas for the program AngHKL. One of them (LMB) also thanks UNAM for scholarship and Conacyt support 175580(LMB).

References

- [1] A. de Andrés, J.M. Calleja, F.J. López, F. Jaque, F. Rodríguez, M. Moreno, *Radiat. Eff. Defects Solids* 77 (1983) 111.
- [2] M. Moreno, F. Rodríguez, J.A. Aramburu, F. Jaque, F.J. López, *Phys. Rev. B* 28 (10) (1983) 6100.
- [3] J.A. Hernandez, E.G. Camarillo, G. Muñoz, C.J. Flores, E.B. Cabrera, F. Jaque, J. J. Romero, J.Sole Garcia, H.S. Murrieta, *Opt. Mater.* 17 (2001) 491.
- [4] F. Rodríguez, M. Moreno, F. Jaque, F.J. Lopez, *J. Chem. Phys.* 78 (1) (1983) 73.
- [5] C. Marco de Lucas, F. Rodríguez, M. Moreno, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 1891.
- [6] J. Ramirez-Serrano, E. Madrigal, F. Ramos, U. Caldiño, *J. Lumin.* 71 (1997) 169.
- [7] A. Lira, A. Mendez, L. Dagdug, H. Murrieta, U. Caldiño, *Phys. Status Solidi B* 212 (1999) 199.
- [8] D. Castañeda, G. Muñoz, U. Caldiño, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1456.
- [9] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, Young-Dahl Jho, *Physica B* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.03.016>.
- [10] F. Albert Cotton, M.L.David Goodgame, Margaret Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (2) (1962) 167.
- [11] M.C. Marco de Lucas, F. Rodríguez, M. Moreno, *Phys. Status Solidi B* 184 (1994) 247.
- [12] M. Kestigian, W.J. Croft, *Mater. Res. Bull.* 4 (1969) 887.
- [13] F.J. Lopez, H.S. Murrieta, A. de Andres, J.O. Rubio, J.Sole Garcia, *Solid State Commun.* 57 (1986) 799.
- [14] J.A. Chapman, E. Lilley, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1154.
- [15] C.J.J. van Loon, D.J.W. Ijdo, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 770.
- [16] J. Kulveit, P. Demo, K. Polak, A.M. Sveshnikov, Z. Kozisek, *J. Chem. Phys.* 134 (14) (2011) 144504.
- [17] F.W. Breivogel Jr., Vernon Sarkissian, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2442.
- [18] M.C. Marco de Lucas, F. Rodríguez, M. Moreno, *Phys. Status Solidi B* 172 (1992) 719.
- [19] L. Vegard, *Z. Phys.* 17 (1921) 5;
L. Vegard, *Z. Kristallogr.* 67 (1928) 239.
- [20] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* 43 (6) (1991) 3161.

Bibliografía

- [1] HERNÁNDEZ A. J., CAMARILLO G. E., MUÑOZ G., FLORES J. C., CABRERA B. E., JAQUE J., ROMERO R. R. , García Solé J. and MURRIETA S. H., *Optical Materials*, Vol. 17 *Red and green fluorescence of Mn²⁺ in NaCl* , págs. 491–495, (2001).
- [2] MORENO M., RODRÍGUEZ F., ARAMBURU J. A., JAQUE F. and LÓPEZ J. F., *Physical Review B*, Vol. 28, Numer 10, *Double excitation transitions in Mn²⁺ doped alkali halides* págs. 6100-6103, (1983).
- [3] RAMÍREZ-SERRANO J., MADRIGAL E., RAMOS F., CALDIÑO GARCÍA U. *Journal of Luminescence* Vol. 71, *Optical spectroscopy of Mn²⁺ ions in CdCl₂ single crystals*, págs. 169- 175, (1997).
- [4] LIRA A., MÉNDEZ A., DAGDUG L., MURRIETA H., CALDIÑO U., *physica status solidi b*, Vol. 212, *Optical Spectroscopy of Mn²⁺ ions in CaF₂* págs. 199-205, (1999).
- [5] CASTAÑEDA D., MUÑOZ G. AND CALDIÑO U., *Optical Materials*, Vol. 27, *Local structure determination of Mn²⁺ in CaCl₂:Mn²⁺*, págs. 1456-1460, (2005).
- [6] COTTON F. ALBERT, GOODGAME M. L. DAVID AND GOODGAME MARGARET, *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 84, (2), *Absorption spectra and electronic structures of some tetrahedral manganese(II) complexes*, págs. 167-172, (1962).
- [7] BREIVOGEL JR. F. W. AND VERNON SARKISSIAN, *J. Chem. Phys.*, Vol. 48, *EPR Spectra of Mn²⁺ in Chloride, Bromide, and Iodide host compounds*, págs. 2442-2445, (1968).

- [8] PALUMBO D. T. AND BROWN J. J. JR, *J. Electrochem, Soc., Solid State Science*, Vol. **117**, No. **9** *Electronic states of Mn²⁺ activated phosphors*, págs. 1184-1188, (1970).
- [9] MARCO DE LUCAS C. M., RODRÍGUEZ F. AND MORENO M., *physica status solidi b*, Vol. **172**, *Study of precipitated phases in Mn²⁺ singly doped KBr crystals by optical spectroscopy and EPR*, págs. 719-731, (1992).
- [10] SINGH V., S. P. R. CHAKRADHAR, L. J. RAO AND JHO YOUNG-DAHL, *Physica B* doi:10.1016/j.physb.2012.03.016., *EPR and photoluminiscence propieties of green lighth emitting*.
- [11] DONG B., CAO L., SU G. AND LIU W., *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. **367**, (1), *Synthesis and characterization of Mn doped ZnS d-dots with controllable dualcolor*, págs. 178-182, (2012).
- [12] DE ANDRÉS A., CALLEJA M. J., LÓPEZ J. F., JAQUE F., RODRÍGUEZ F. AND MORENO M., *textitRadiation Effects and Defects in Solids*, Vol. **75** , Inssue 1-4, *Studies of the suzuki phase in Mn-doped NaCl*, págs. 241-245, (1983).
- [13] RODRÍGUEZ F., MORENO M., JAQUE F., AND LÓPEZ F. J., *J. Chem. Phys.*, **78** (1), *Optical spectroscopy of Mn²⁺ ions in solid solution and Suzuki phase in NaCl single crystals*, págs. 73-78, (1983).
- [14] MARCO DE LUCAS M. C., RODRÍGUEZ F. AND MORENO M., *J. Phys., Condens. Matter*, Vol. **2**, *Optical and EPR study of precipitated phases in NaBr:Mn²⁺*, págs. 1891-1903, (1990).
- [15] LOPEZ F. J., MURRIETA S. H., DE ANDRES A., RUBIO-O J AND GARCIA SOLE J., *Solid State Communications*, Vol. **57**, *EPR spectra of Mn²⁺ ions in precipitated divalent impurity phases in monocrystalline NaCl*, págs. 799-803, (1986).
- [16] MARCO DE LUCAS M. C., RODRÍGUEZ F. AND MORENO M., *physica status solidi (b)*, Vol. **184**, *Luminescence Study of Na₆MnCl₈ and Na₆MnBr₈ Microcrystals in NaCl and NaBr Lattices*, págs. 247-265, (1994).

- [17] KULVEIT J, DEMO P, POLAK K, SVESHNIKOV A M AND KOZISEK Z., *J. Chem. Phys.* **Vol.134, Issue 14**, *Formation of structured nanophases in halide crystals*, págs. 144504-144511, (2011).
- [18] STOKOWSKI S. E., SELL D. D., AND GUGGENHEIM H. J., *Physics Review B*, **Vol.4 Issue 9**, *Two-Exciton Transitions in MnF_2 and $RbMnF_3$* , págs. 3141-3152, (1971).
- [19] SRIVASTAVA J. P. AND MEHRA ANJANI, *J. Chem. Phys.*, **Vol. 57, Issue 4**, *Optical Absorption of $NaMnF_3$* , págs. 1587-1582, (1972).
- [20] GHOSH B., MUKHERJEE†R. K, *physica status solidi (b)*, **Vol. 106, Issue 2**, *Electronic Absorption Spectrum of Rb_2MnCl_4 Single Crystals*, págs. 699-706, (1981).
- [21] KITTEL CHARLES, *Introduction of State Solid*, John Wiley & Sons, Nov 11, 2004.
- [22] SMART LESLY AND MOORE ELAIN, *Solid state chemistry An introduction*, Stanley Thor-nes (Publishers) Ltd 1998.
- [23] ASHCROFT NEIL W., MERMIN N. DAVID, *Ashcroft Neil W., Mermin N. David*, Saunders College Publishing.
- [24] MAKELVEY P. J., *Física del Estado Sólido y Semiconductores*, Editorial LIMUSA Noriega Editores, 1991.
- [25] FARGE YVES FONTANA MARCO P., *Electronic and Vibrational Properties of Point Defects in Ionic Crystals*, Noth-Holand Publishing Company, Series Defects in Crystalline Solids, 1979.
- [26] HENDERSON, B. IMBUSCH, G. F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, 1989.
- [27] DI BARTOLO B., *Optical Interactions in Solids*, *Optical Interactions in Solids*, 1968.
- [28] BLASSE G. GRABMAINER B. C., *Luminicent Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1994.

- [29] GARCÍA-SOLE J., BAUSÁ L., AND JAQUE D., *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [30] BALLHAUSEN J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962.
- [31] FIGGINS B. N., *Introduction to Ligand Fields*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1966.
- [32] GRIFFITH S. J., *The theory of Transition Metal Ions*, Cambridge at the University Press, 1971.
- [33] CONDON E.U. & SHORTLEY G.H., *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Reprint, 1991.
- [34] DUNN M. THOMAS, MCCLURE S. DONALD, PEARSON G. RALPH, *Some Aspects of Crystal Field Theory*, Harper & Row, New York, Evaston London and Jhon Weatherhill, Inc., Tokyo, 1965.
- [35] BERSUKER B. ISSAC, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds Introduction to the Theory*, John Wiley & Sons, INC, 1996.
- [36] RACAH G., *Physical Review Vol. 61*, numbers 3-4, *Theory of Complex Spectra. I*, págs. 186-197, (1942).
- [37] RACAH G., *Physical Review Vol. 62*, Numers 9-10, *Theory of Complex Spectra. II*, págs. 438-462, (1942).
- [38] RACAH G., *Physical Review Vol. 63*, Numers 9-10, *Theory of Complex Spectra. III*, págs. 367-382, (1943).
- [39] RACAH G., *Physical Review Vol. 76*, Numer 9, *Theory of Complex Spectra. IV*, págs. 1352-1365, (1942).
- [40] TANABE Y., SUGANO S., *Journal of the physical society of Japan*, Vol. 9, Numer 5, *On the absorption spectra of complex ions I*, págs. 753-766, (1954).

- [41] TANABE Y., SUGANO S., *Journal of the physical society of Japan*, Vol. 9, Numer 5, *On the absorption spectra of complex ions II*, págs. 766-779, (1954).
- [42] SHRIVER D. F., ATKINS P. W., LANGFORD C. H., *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Oxford University Press, Walton Street, Oxford OX2 6DP, Editorial Reverté, S. A., (Reimpresión julio 2004).
- [43] LEVER A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam: Elsevier, (1986).
- [44] BARBARA MULLOY, AND ADRIAN H. THOMAS , *Microscopy, optical spectroscopy, and macroscopic techniques*, Totowa, New Jersey : Humana, (1994).
- [45] EGERTON F. G., *Electron energy - loss spectroscopy in the electron microscope*, New York : Plenum, (1986).
- [46] BARRIO PAREDES RAFAEL ÁNGEL, *Formación de imágenes en el microscopio electrónico*, UNAM, IIM., (1982).
- [47] MEHRA ANJANI, *The Journal Chemical Physics*, Vol. 48, *New Band in the Absorption Spectrum of MnCl₂*, (pág. (1871).
- [48] KESTIGIAN M. AND CROFT W. J., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 4, *Preparation single-crystal growth and characterization of anhydrous NaMnCl₃*, págs 887-880, (1969).
- [49] CHAPMAN A. J., LILLEY E., *Journal of Materials Science* Vol. 10, *The structure of precipitates in NaCl doped Mn*, págs. 1154-1156, (1975).
- [50] VAN LOON C. J. J. AND IJDO D. J., *Acta Crystal. B31*, *The crystal structures of Na₆MnCl₈ and Na₂Mn₃Cl₈ and some isostructural compounds*, págs. 770-773, (1975).
- [51] TSUBOI T., SILFSTEN P., IIO K., *physica status Solidi (b)*, Vol. 170, Numer 1, *Time-resolved luminescence spectra of Rb₂MnCl₄ crystals*, págs. K55-K59, (1992).
- [52] VEGARD L., *Z. Phys.*, 17, 5, (1921), *Z. Kristallogr.* 67, pág. 239, (1928).

- [53] DENTON A. R. AND ASHEROFT N. W., *Phys. Rev. A*, **43(6)**, *Vegard's law*, págs. 3161-3164, (1991).
- [54] International Centre for Diffraction Data, PCPDWIN, v. 2.4, 2003, *ref Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.G.), Circ. 539, II, 41 (1953)*
- [55] STOUT W. J., *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **31**, No. **3**, *Absorption Spectrum of Manganous Fluoride*, págs. 709-719, (1959).
- [56] MEHRA ANJANI AND VENEATESWARLU, *J. Chem. Phys.*, Volumen **47**, Numer **7**, *Absorption Spectrum of RbMnF₃*, págs. 2334-2342, (1967).
- [57] LAWSON KATHERYN E., *The Journal of Chemical Physics*, Volumen **44**, Numer **11**, *Electronic Absorption Spectra of Mn²⁺, Fe²⁺, and Co²⁺ in Dihydrated Halide Crystals*, págs. 4159-4166, (1966).
- [58] MEHRA ANJANI, J., *Electrochem Soc., Solid State Science*, *Energy Levels of Divalent Manganese in ZnS*, págs. 136-138, (1971).
- [59] O. J., MARÍN C., HERNÁNDEZ A. J. M., MURRIETA S. H., *Journal Physics C, Solid State Physics*, Vol. **20**, *Fluorescence intensity measurements of lead-sensitised Mn²⁺ emission in NaCl an KCl*, págs. 1173-1183, (1987).
- [60] PAPPALARDO R., *Journal of Chemical Physics*, Vol. **31**, Number **4**, *Ligand Field Theory and the Absorption Spectra of MnCl₂ and MnBr₂*, págs. 1050-1061, (1959).
- [61] MEHRA ANJANI AND VENEATESWARLU, *The Journal of Chemical Physics*, Volumen **45**, Numer **9**, *Absorption Spectrum of Mn²⁺ in KCl*, págs. 3381-3383, (1966).
- [62] LOHR L. L. JR., *The Journal Vol. 45 No. 10*, *Optical Spectra of Divalent Manganese Salts. I. Energy Levels for Cubic and Lower-Symmetry Complexes*, págs. 3611-3622, (1960).
- [63] LOHR L. L. JR., *The Journal Vol. 49 No. 8*, *Optical Spectra of Divalent Manganese Salts. II. The effect of interionic coupling on absorption strength*, págs. 3516-3521, (1968).