



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ELÉCTRICA – SISTEMAS ELECTRÓNICOS

SENSOR DE PRESIÓN BASADO EN LA LUMINISCENCIA DEL
MONOCRISTAL DE KBr:Eu^{2+} .

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ING. CARLOS HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

TUTOR
DRA. ELSI VIOLETA MEJIA URIARTE - CCADET

MÉXICO, D. F. noviembre 2013



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Martínez López José Ismael

Secretario: Dra. Navarrete Montesinos Margarita

1^{er}. Vocal: Dra. Mejía Uriarte Elsi Violeta

2^{do}. Vocal: Dra. Moumtadi Fatima

3^{er}. Vocal: Dr. Hernández Alcántara José Manuel

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Facultad de Ingeniería. Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET).

TUTOR DE TESIS:

DRA. ELSI VIOLETA MEJIA URIARTE



FIRMA

Agradecimientos

Es imposible seguir un orden de mayor a menor importancia debido a que demasiadas personas fueron muy importantes tanto de forma económica y emocional para poder concluir mis estudios de Posgrado.

Le agradezco rotundamente a mis Padres, Clara y Artemio, ya que sin el apoyo emocional y económico no hubiera podido terminar mis estudios de Maestría.

A mis hermanos Roberto y Héctor Jesús; a todos mis primos Nayeli y Marco Antonio, Luis Ángel, Juan, Iván, por las motivaciones que me han dado durante todo este periodo en mis estudios.

A mis abuelos “Lupita”, Cornelio, Rosendo, Cristina, a padrinos Araceli Guadalupe y Héctor Cruz, a mis tíos: Juan y Mónica, Rosa, Blanca, a todos ellos les agradezco por siempre confiar en mí y apoyarme siempre.

Agradezco a la Coordinación de estudios de Posgrado en Ingeniería de la UNAM por otorgarme una beca de Maestría y también por el apoyo para asistir al congreso RIAO-OPTILAS 2013 en Porto, Portugal y presentar parte de la investigación desarrollada en la presente Tesis.

Al laboratorio de Fotónica de Microondas, del departamento de óptica y microondas del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), a Gaudencio Paz y Guillermo Hernández por las enseñanzas, apoyos y por permitirme utilizar de forma responsable los equipos con los cuales pude obtener los resultados de mi proyecto de Tesis.

Al Instituto de Física, y en particular al grupo de propiedades ópticas por permitirme el uso de sus equipos, en especial al Dr. Enrique Camarillo por sus enseñanzas.

Además agradezco a mi tutora, la Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte, por la completa paciencia y los conocimientos que me transmitió a lo largo de mis estudios de Maestría, y por la oportunidad que me dio de ser su estudiante, así como el completo apoyo que me proporcionó para poder concluir mis estudios.

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
Agradecimientos	i
Índice General	ii
Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	vii
Resumen	viii
Introducción	ix

CAPÍTULO I. ESTADO DEL ARTE

Resumen del capítulo	1
Introducción	1
1.1. Sensores piezoeléctricos para presión	3
1.2. Sensores Piezoresistivos para presión	4
1.3. Sensores MEMS de presión	5
1.4. Sensores electrónicos de presión	6
1.5. Sensores de presión basados en rejillas de Bragg	7
1.6. Sensores de presión de gas	9
1.7. Sensores de presión de cuarzo	10
1.8. Sensores de presión de cristales fotónicos	11
1.9. Sensores de presión de memoria	12
1.10. Sensores de presión luminiscentes	12
Conclusión	15
Referencias	17

CAPÍTULO II. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DEL ION EUROPIO DIVALENTE

Resumen del capítulo	22
Introducción	22
2.1. Cristales	23
2.2. Campo cristalino	24
2.3. Cristal Bromuro de Potasio (KBr)	26
2.4. Cristal KBr:Eu ²⁺	27
2.5. Iones Divalentes de Tierras Raras	28
2.6. Estado electrónico excitado del Eu ²⁺	29
2.7. Espectro de Absorción del Eu ²⁺	30
2.8. Emisión y Excitación del ion Eu ²⁺	32
2.9. Absorción y emisión del ion Europio en haluros alcalinos (KBr, KI, KCl)	32
2.10. Luminiscencia en el Eu ²⁺	33
Conclusión	34
Referencias	35

CAPÍTULO III. CELDA DE ALTA PRESIÓN (DAC)

Resumen del capítulo	37
Introducción	37
3.1. Antecedentes de Celda de alta Presión (DAC)	38
3.1.1. Tipos de celdas	38
3.1.1.1. Celda NBS	38
3.1.1.2. Celda Bassett	39
3.1.1.3. Celda Mao Bell	39
3.1.1.4. Celda Syassen-Holzapfel	40
3.1.1.5. Celda Merrill- Bassett	41
3.2. Descripción de la Celda de Alta Presión (DAC)	41
3.2.1. Diamantes	42
3.2.2. Gasket	43
3.2.3. Medios de Presión	44
3.2.4. Calibración	45
3.3. Técnica mediante el DAC	46
Conclusión	47
Referencias	48

CAPÍTULO IV. TECNICAS EXPERIMENTALES

Resumen del capítulo	50
Introducción	50
4.1. Muestra de Eu^{2+}	50
4.1.1. Tratamiento térmico	51
4.2. Medición de la presión	52
4.3. Espectroscopia óptica	53
4.3.1. Absorción	53
4.3.2. Emisión y Excitación	54
4.3.3. Montaje de la muestra en la celda de alta presión	55
4.3.4. Emisión con la celda de alta presión	57
Conclusión	58
Referencias	59

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resumen del capítulo	60
5.1. Espectros de Absorción	60
5.1.1. Espectro de absorción del diamante	60
5.1.2. Espectro de absorción del KBr:Eu^{2+}	61
5.2. Espectros de Emisión.	63
5.2.1. Espectro de emisión del KBr:Eu^{2+}	63
5.2.2. Espectro de emisión del rubí	64
a) Presurización del rubí	64

b) Despresurización del rubí	66
5.3. Espectro de emisión del KBr:Eu ²⁺ en función de la presión.	67
5.3.1. Parte superior del cristal – baja concentración de impurezas	67
a) Presurización	67
b) Despresurización	72
Discusión de las muestras de baja concentración	75
5.3.2. Parte central del cristal – mediana concentración de impurezas	77
a) Presurización	77
b) Despresurización	81
Discusión de las muestras de baja concentración	85
5.3.3. Parte baja del cristal – alta concentración de impurezas	85
a) Presurización	85
b) Despresurización	90
Discusión de las muestras de baja concentración	93
Referencias	95
CONCLUSIONES	96
Referencias	99
APENDICE	100
Referencias	104

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1. Ejemplo de un sensor piezoeléctrico (PZT).	3
1.2. Esquema básico de un sensor piezoresistivo.	5
1.3. Sensor de presión MEMS en un empaquetado HLGA (Hole Land Grid Array).	5
1.4. Esquemas básicos de un sensor de presión electrónico basado en configuración con diodos y sus respectivos electrodos de polarización.	7
1.5. Estructura de un sensor de alta presión basado en una fibra de Bragg.	8
1.6. Esquema de un sensor de gas de presión.	10
2.1. Esquema de un cristal con estructura cristalina cubica.	23
2.2. Esquema ilustrativo de un centro óptico, AB_6 .	24
2.3. Segmento de la superficie de un cristal de KBr.	27
2.4. Segmento de la superficie de un cristal de $KBr:Eu^{2+}$.	28
2.5. Espectro de absorción del ion Eu^{2+} en un cristal de NaCl.	29
2.6. Ruptura energética de un orbital tipo d por campo cúbico (Estructura octaédrica).	30
2.7. Espectro de Absorción del Eu^{2+} .	31
3.1. Primer celda desarrollada por Piermarini y Block (Celda NBS).	38
3.2. Celda Tipo Bassett, con cabeza de medio cilindro, para la alineación de los diamantes.	39
3.3. Celda Mao – Bell.	40
3.4. Celda Syassen – Holzapfel.	40
3.5. Celda Merrill – Bassett utilizado para estudios de rayos X para un cristal simple.	41
3.6. Diagrama que muestra como está formado una celda de yunque de diamante (DAC).	42
3.7. Espectro de absorción de los diamantes tipo IIa en un DAC.	43
3.8. Gasket de acero inoxidable utilizado en la DAC.	44
4.1. Concentraciones de impurezas en el cristal de $KBr:Eu^{2+}$.	51
4.2. Imagen que muestra el horno utilizado en el tratamiento térmico.	51
4.3. Espectro de emisión del rubí en función de la presión.	53
4.4. Espectrofotómetro de doble haz, UV - VIS-NIR Cary 5000 (Varian).	55
4.5. Espectrofluorímetro FluoroMax-3.56	56
4.6. A) Celda de Alta Presión, B) Gasket.	56
4.7. A) Muestra el orificio de un gasket de 500 μm de diámetro y B) Muestra el rubí y $KBr:Eu^{2+}$ dentro del orificio del gasket.	56
4.8. Montaje del sistema utilizado para la detección de los espectros de emisión del rubí en la celda de alta presión.	57
4.9. Montaje del sistema utilizado para la detección de los espectros de emisión de la muestra $KBr:Eu^{2+}$ y rubí.	58
5.1. Espectro de absorción del diamante utilizado en la celda de alta presión.	60
5.2. Espectro de absorción del $KBr:Eu^{2+}$ para las muestras con baja concentración.	61
5.3. Espectro de absorción de las muestras de $KBr:Eu^{2+}$ de la parte central del cristal.	62
5.4. Espectro de absorción de las muestras 1, 2 y 3 de $KBr:Eu^{2+}$ parte inferior.	63
5.5. Espectro de emisión de las muestras templadas para baja, mediana y alta concentración de impurezas de Eu^{2+} .	64
5.6. Espectros de emisión del rubí a diferentes presiones a temperatura ambiente.	65
5.7. Espectros de emisión del rubí en despresurización a temperatura ambiente.	66
5.8. Espectros de emisión del $KBr:Eu^{2+}$ con 224 ppm para diferentes presiones a temperatura ambiente.	68
5.9. Gráfica del comportamiento del pico de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ vs la presión ejercida para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, Δ - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	70
5.10. Gráfica del comportamiento de la intensidad máxima de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, Δ - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	71
5.11. Comportamiento del valor medio de la banda de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ (FWHM) en función de la presión ejercida para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm,	71

	Δ - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	71
5.12.	Etapa de despresurización para la muestra de KBr:Eu^{2+} con 224 ppm a temperatura ambiente.	72
5.13.	Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} en la etapa de despresurización para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, Δ - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	74
5.14.	Intensidad máxima de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión en etapa de despresurización para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, Δ - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	74
5.15.	Comportamiento del valor medio de la banda de emisión de KBr:Eu^{2+} (FWHM) en función de la presión ejercida en la etapa de despresurización para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, Δ - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	75
5.16.	a) Representa las muestras de KBr:Eu^{2+} y rubí antes de ser presionadas, b) Cambio de fase para concentración de 192 ppm de Eu^{2+} .	76
5.17.	Etapa de presurización para la muestra con impurezas de 335 ppm de Eu^{2+} en función de la presión a temperatura ambiente.	77
5.18.	Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 335 ppm, \square -323 ppm, Δ - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	80
5.19.	Gráfica del comportamiento de la intensidad máxima de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 335 ppm, \square -323 ppm, Δ - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	80
5.20.	Comportamiento del valor FWHM en función de la presión de las muestras con: \circ - 335 ppm, \square -323 ppm, Δ - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	81
5.21.	Espectros de emisión en etapa de Despresurización para la muestra uno con impurezas de 335 ppm de Eu^{2+} .	82
5.22.	Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión.	83
5.23.	Gráfica del comportamiento de la intensidad máxima de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 335 ppm, \square -323 ppm, Δ - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	84
5.24.	Comportamiento del valor medio de la banda de emisión de KBr:Eu^{2+} (FWHM) en función de la presión para las muestras con: \circ - 335 ppm, \square -323 ppm, Δ - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	84
5.25.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para la muestra con 495 ppm de impurezas.	86
5.26.	Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, Δ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	88
5.27.	Gráfica del comportamiento de la intensidad del máximo de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, Δ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	89
5.28.	Gráfica del comportamiento del valor medio (FWHM) de la banda de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, Δ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	89
5.29.	Espectros de emisión para la muestra uno de KBr:Eu^{2+} con 495 ppm de Eu^{2+} a diferentes presiones a temperatura ambiente.	91
5.30.	Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, Δ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	92
5.31.	Gráfica del comportamiento de la intensidad de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, Δ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	92
5.32.	Comportamiento del valor medio de la banda de emisión de KBr:Eu^{2+} (FWHM) en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, Δ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .	93

LISTA DE TABLAS

Tablas		Página
1.1	Cuadro comparativo de sensores de baja presión.	2
5.1.	Cantidades de impureza de las muestras de la parte superior del cristal de KBr:Eu ²⁺ .	61
5.2.	Cantidades de impureza de la parte central del cristal de KBr:Eu ²⁺ .	62
5.3.	Cantidades de impureza de la parte inferior del cristal de KBr:Eu ²⁺ para las muestras 1, 2 y 3.	63
5.4.	Tabla de mediciones de la presión ejercida para los espectros de emisión del rubí a diferentes presiones.	65
5.5.	Tabla de mediciones en la etapa de despresurización del rubí.	67
5.6.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ para diferentes presiones de la muestra con 224 ppm.	68
5.7.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ para diferentes presiones de la muestra con 206 ppm de impurezas de Eu ²⁺ .	69
5.8.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ para diferentes presiones de la muestra con 192 ppm de impurezas de Eu ²⁺ .	69
5.9.	Valores obtenidos en la etapa de despresurización para la muestra uno con 224 ppm.	73
5.10.	Valores obtenidos en etapa de despresurización para la muestra dos con 206 ppm.	73
5.11.	Valores obtenidos en etapa de despresurización para la muestra tres con 192 ppm.	73
5.12.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en función de la presión para la muestra con 335 ppm de impurezas.	78
5.13.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en función de la presión para la muestra con 323 ppm de impurezas.	78
5.14.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en función de la presión para la muestra con 360 ppm de impurezas.	79
5.15.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en etapa de despresurización presión para la muestra con 355 ppm de impurezas	81
5.16.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en etapa de despresurización para la muestra con 323 ppm de impurezas.	82
5.17.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en etapa de despresurización para la muestra con 360 ppm de impurezas.	83
5.18.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en función de la presión para la muestra con 495 ppm de impurezas.	86
5.19.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en función de la presión para la muestra con 533 ppm de impurezas.	87
5.20.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ en función de la presión para la muestra con 480 ppm de impurezas.	87
5.21.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ para diferentes presiones de la muestra uno con 495 ppm de impurezas.	90
5.22.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ para diferentes presiones de la muestra dos con 533 ppm de impurezas.	90
5.23.	Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu ²⁺ para diferentes presiones de la muestra tres con 480 ppm de impurezas.	91

RESUMEN

En esta Tesis se presenta el estudio por espectroscopia óptica del monocristal de bromuro de potasio dopado con el ión de Europio divalente, KBr:Eu^{2+} , en función de la alta presión y el cambio que sufre la matriz en su estructura cristalina.

Para poder observar el comportamiento del ión impureza en la matriz al ser sometido a alta presión, se estudia la respuesta luminiscente con diferentes proporciones de impurezas, separándose en tres grupos de concentraciones; baja (~ 200 ppm), mediana (~ 300 ppm) y alta (~ 500 ppm). De los resultados obtenidos se puede decir que no hay gran diferencia entre los parámetros de los tres grupos, siendo quizás el más importante la menor dispersión de valores en la relación nm/GPa para las muestras con baja y mediana concentración.

Los experimentos fueron realizados en una celda de alta presión, DAC, (*Diamond Anvil Cell*) desde presión ambiente hasta 2.5 GPa, cuando la presión se incrementa el pico de emisión se desplaza de 418 a 434 nm. La gráfica de la relación longitud de onda en función de la presión se puede dividir en dos partes; una de 0 a ~ 1.5 GPa y de ~ 1.7 a 2.5 GPa, la primera presenta linealidad y la segunda una saturación la cual está directamente relacionada a la transición de fase de la matriz de tipo NaCl a CsCl a aproximadamente 2 GPa. Lo que trae por consecuencia el reacomodo del ión impureza produciéndose una disminución de la intensidad de emisión del europio, debido a que en la estructura CsCl la impureza queda en el centro de la celda cúbica por lo tanto su luminiscencia es apantallada o cubierta por los iones de cloro y sodio.

Como el objetivo de la presente Tesis es estudiar este material para su potencial uso como sensor de presión; el principal parámetro a medir es la longitud de onda en función de la presión, los resultados nos arrojan que existe un comportamiento cuasilineal desde presión ambiente hasta aproximadamente 1.5 GPa, encontrándose la relación de 8.14 nm/GPa, este resultado es de gran relevancia porque nos proporciona una alta resolución para un sensor de presión de rango hasta 1 GPa, esta resolución no ha sido reportada en los sensores de presión luminiscentes, considerándose por lo tanto al ión europio un excelente candidato para sensor de presión.

INTRODUCCIÓN

El estudio de los iones de tierras raras particularmente del ión Europio Divalente (Eu^{2+}), tienen una gran importancia debido a las propiedades ópticas que presenta, las técnicas de espectroscopia óptica que pueden ser utilizadas para analizar los defectos producidos por la introducción del ion Eu^{2+} dentro de la red de un cristal, tales como KBr.

El ion Eu^{2+} ha sido objeto de estudio por mucho tiempo, es muy eficiente debido a que presenta 2 bandas amplias de absorción y puede emitir en el espectro visible del espectro electromagnético.

Cuando materiales como KBr son dopados con impurezas de tipo Eu^{2+} , la estructura cristalina tiende a cambiar, como consecuencia de la presión ejercida en ellos, y por ende su respuesta pico en los espectros de emisión. Es decir la distancia interatómica existente en los materiales es modificada, se reacomodan los iones en la red cristalina y varían con ello las fuerzas electrostáticas que mantienen unida a la materia, cambiando las propiedades ópticas, mecánicas, magnéticas y eléctricas de los materiales, obteniéndose una respuesta luminiscente. Existe una amplia literatura a lo largo de varias décadas, relacionados con el estudio de iones de tierras raras, particularmente los relacionados a las transiciones de tipo d^1 y f^1 , debido al gran interés en sus múltiples aplicaciones en optoelectrónica.

En este trabajo, se propone estudiar por espectroscopia óptica; la respuesta radiativa de la muestra, los efectos producidos en el monocristal de KBr:Eu^{2+} como consecuencia de la aplicación de presión, con el objetivo principal de conocer la respuesta luminiscente del ión europio en función de la presión, y su potencial uso como sensor de presión.

Las muestras utilizadas fueron clasificadas en función de la concentración de impurezas de Eu^{2+} de aproximadamente 200 ppm a 500 ppm, sometidas a tratamiento térmico o de calentamiento a 500 °C por una hora, para después ser enfriado rápidamente con nitrógeno líquido, con el propósito de obtener los espectros de absorción y emisión de las muestras en función de la presión.

Considerando todos los temas a tratar, la tesis está organizada en 5 capítulos, un apéndice y conclusiones, cada capítulo tiene su lista de referencias.

El apéndice describe la propuesta del esbozo del sensor de presión luminiscente, mediante la utilización del monocristal de KBr:Eu^{2+} , el equipo utilizado para la obtención de datos y las características generales del sensor de presión (rango y resolución) propuestos.

En el primer capítulo se presenta la literatura correspondiente a los tipos de sensores de presión que han sido investigados en la actualidad, rangos de operación y sensores de presión comerciales, y se da un énfasis general a la importancia de los sensores de presión luminiscentes, los cuales son de gran importancia para este trabajo.

En el segundo capítulo se presentan los fundamentos teóricos del ion Europio divalente, espectroscopia óptica del monocristal KBr:Eu^{2+} el cual es nuestro objeto de estudio, y una introducción a las técnicas utilizadas en luminiscencia para la alta presión.

En el tercer capítulo se describe la Celda de Alta Presión o Celda de Yunque de diamante; *Diamond Anvil Cell* por sus siglas en inglés (DAC), sus antecedentes, su importancia en el estudio de la alta presión, y la descripción de la misma.

En el capítulo cuarto se desarrolla la técnica utilizada en el desarrollo de este trabajo, como la espectroscopia óptica, (absorción, emisión y excitación). Además, se describe el desarrollo experimental de las distintas técnicas experimentales, así como del funcionamiento y características de los equipos utilizados en cada uno de ellos.

En el quinto capítulo se inicia con el proceso de obtención y clasificación de las muestras en partes por millón (ppm), de KBr:Eu^{2+} , los resultados en tablas, gráficas e imágenes obtenidos en la parte de experimentación. Para el análisis de estos resultados se utilizó como herramienta de apoyo algunos programas: OriginPro8.

Finalmente se presentan las conclusiones de la tesis.

CAPITULO I

ESTADO DEL ARTE

RESUMEN

En este capítulo se describen los diferentes tipos de sensores de presión que existen en la actualidad; mencionando los más importantes, de acuerdo a las propiedades que presentan, cuando son aplicados vía remota, el tipo de tecnología utilizada en su fabricación, sus principios de funcionamiento y las características que poseen como sensibilidad, precisión y rangos de presión.

Se muestra, de esta manera, una revisión bibliográfica de los diferentes tipos de sensores, resaltando además, la importancia del uso de sensores de presión luminiscentes basados en iones ópticamente activos, y las ventajas que tienen en aplicaciones específicas como sensores de presión para pozos profundos, como por ejemplo, agua, petróleo, etc.

INTRODUCCIÓN

El uso de sensores de presión, aplicados en el área ingenieril, ha sido de gran importancia debido a las ventajas que presentan. Las características que aportan los sensores de presión van desde una mayor confiabilidad, resolución, sensibilidad, etc., por mencionar algunos aspectos importantes de ellos.

A lo largo de las últimas décadas se han desarrollado y mejorado los distintos tipos de sensores de presión, desde los más robustos, austeros y longevos como: los de tubos de Bourdon, piezoresistivos (basados en galgas extensiométricas), en membranas, piezoeléctricos, manómetros digitales, de memoria, hasta los mejorados sensores de presión como los basados en fibras de Bragg, MEMS (microelectromechanical system), electrónicos, cristales fotónicos, luminiscentes.

Las distintas áreas de aplicación de los sensores de presión pueden abarcar ya sea desde el área de la industria automotriz, robótica, industria aeroespacial, medicina, industria de manufactura, geofísica, para la extracción en yacimientos petroleros, perforación en pozos profundos, etcétera.

El uso de los avances tecnológicos ahora permiten la gran facilidad de extraer los datos medidos por los sensores, basándose en conexiones vía remota, *wireless*; conectándose a una computadora (PC) para obtener ventajas como la toma de datos a distancia y establecer una base de datos, su análisis y mejora de datos, etc.

Los parámetros que son de suma importancia para el estudio de la presente Tesis son: El intervalo de medida deseado (<2 GPa), la precisión, el grado de sensibilidad (muy alta), y su rapidez de respuesta.

Es importante recalcar que el correcto funcionamiento de cualquier tipo de sensor, debe conllevar un adecuado mantenimiento, debido a los factores que degradan la precisión y exactitud de los sensores [1]; factores como temperatura, presión, humedad, vibraciones, actividades de mantenimiento, y el envejecimiento normal del sensor, sobre todo en ambientes corrosivos.

En la siguiente tabla se muestra un cuadro comparativo para diferentes sensores de presión que existen tanto a nivel comercial como industrial.

Sensor	Precisión en % de toda la escala	Temperatura máx. de servicio [°C]	Presión estática máxima
Barómetro	0.5 – 1 %	Ambiente	6 bar
Tubo en U	0.5 – 1 %	Ambiente	10 bar
Tubo inclinado	0.5 – 1 %	Ambiente	10 bar
Manómetro de campana	0.5 – 1 %	Ambiente	Atmosférica
Tubo Bourdon	0.5 – 1 %	90 °C	6000 bar
Espiral	0.5 – 1 %	90 °C	2500 bar
Helicoidal	0.5 – 1 %	90 °C	5000 bar
Diafragma	0.5 – 1 %	90 °C	2 bar
Fuelle	1 %	90 °C	2 bar
Sello volumétrico	0.5 – 1 %	400 °C	600 bar

Tabla 1.1. Cuadro comparativo de sensores de baja presión.
 Extraído de “Sensores de Presión”, Departamento de Diseño Mecánico,
 Instrumentación Industrial. IIMPI [1]

1.1 SENSORES PIEZOELÉCTRICOS PARA PRESIÓN

Los sensores piezoeléctricos (PZT) como los de la Figura 1.1a son utilizados principalmente para mediciones en alta presión. Una de las grandes ventajas que existen al utilizar materiales piezoeléctricos es debido a que son capaces de producir desplazamientos a altas frecuencias, al ser aplicados grandes esfuerzos. Por otro lado los niveles de potencia se puede aumentar mediante la ejecución de un actuador a alta frecuencia, realizando así un trabajo de cada trazo múltiples veces por segundo [2].

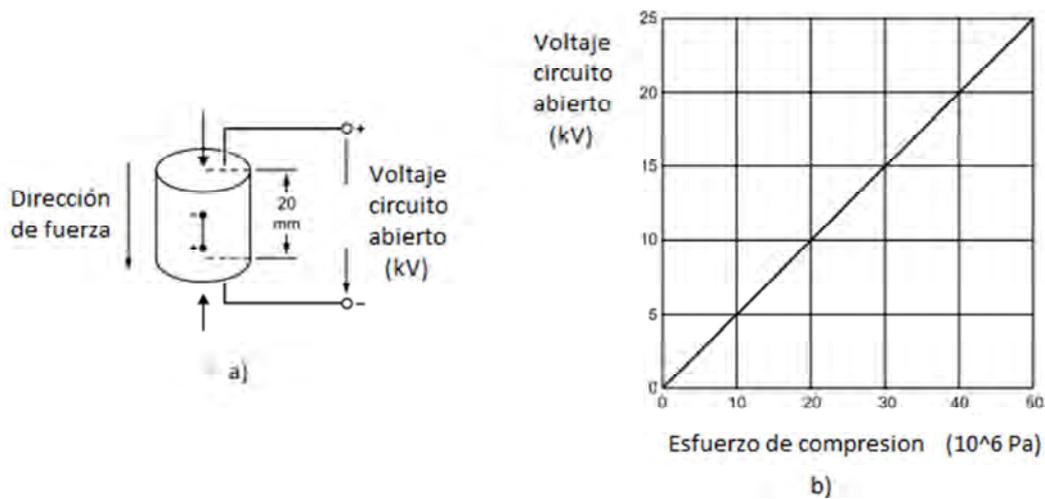


Figura 1.1. a) Ejemplo de un sensor piezoeléctrico (PZT), b) Voltaje en circuito abierto generado al aplicar un esfuerzo a lo largo del PZT.

Una tecnología MEMS actualmente fabricada de cerámica a baja temperatura (LTCC), por sus siglas en ingles [3], permite medir altas presiones del orden de 100 GPa como máximo, funcionando como material o sensor piezoeléctrico. Dicha tecnología tiene la principal característica de responder a deformaciones mecánicas, los cuales permite esas variaciones de presión de forma inmediata.

Así como existen sensores que responden muy fácilmente a las deformaciones mecánicas, existen sensores piezoeléctricos que tienen características dimensionales adecuadas para trabajar en ambientes estrechos, con dimensiones de entre 2 y 3 mm de diámetro, y tiene una excelente capacidad de sensibilidad, estos sensores están basados en tecnología de capas delgadas, (TFT) [4], cuyo principal funcionamiento es la polarización electrostática mediante variaciones de presión, lo cual permite obtener intervalos de presiones del orden de los 600 MPa; estas presiones son bajas para nuestro interés.

Si bien estos tipos de sensores piezoeléctricos responden a variaciones de presión de forma óptima, dejan mucho que desear en cuanto a la forma de fabricación, debido a los grandes inconvenientes que se tienen para sensar dichas presiones, ya que este tipo de sensores de presión piezoeléctricos se componen de varias etapas [5], pasando primeramente de la etapa de sensado, para posteriormente amplificar la señal sensada, aislarla, y que pueda entregar una variación de voltaje, sin que haya tantas pérdidas, este tipo de tecnología hace que sea poco fiable en las mediciones, debido a que pueden haber muchas pérdidas en la información obtenida al lograr presiones altas, lo cual produce desventajas al usarlos.

Las aplicaciones de este tipo de sensores son amplias, ya que son usados en cualquier área de investigación como el aspecto médico, donde se requieren presiones de hasta 40 MPa [6], que son bajas para el objetivo de esta Tesis.

1.2 SENSORES PIEZORESISTIVOS PARA PRESIÓN

Un caso particular de los sensores piezoresistivos, es su utilización con fines automotrices [7], debido principalmente a su tamaño diminuto (del orden milimétrico), además de que pueden obtenerse señales vía remota, el inconveniente de este tipo de sensores es su pequeña respuesta para presiones bajas, debido a su utilización práctica.

Entre las ventajas que se obtienen de este tipo de sensores, esta su arreglo capacitivo-inductivo-resistivo, mediante el cual son producidas señales de radiofrecuencias logrando transmitir a grandes distancias.

Este tipo de sensores de presión está acompañado de una serie de arreglos electrónicos como los puentes de Wheatstone [8], los cuales dependiendo de la fuerza o presión sensada permiten obtener un valor resistivo el cual indica a su vez la presión adquirida en cierto instante, dicha señal es totalmente analógica, pero puede ser convertida a digital para poder ser interpretada de una forma más sencilla.

Los inconvenientes de este tipo de sensores es el ruido que se produce por las variantes resistivas como consecuencia de las presiones ejercidas, al variarse la presión, se produce en la salida de estos sensores una señal analógica, ésta no es inmune al ruido, las señales adquiridas son afectadas por el ruido exterior a dicho sensor, lo cual no logra que sea viable su utilización en ambientes agresivos como los yacimientos petroleros.

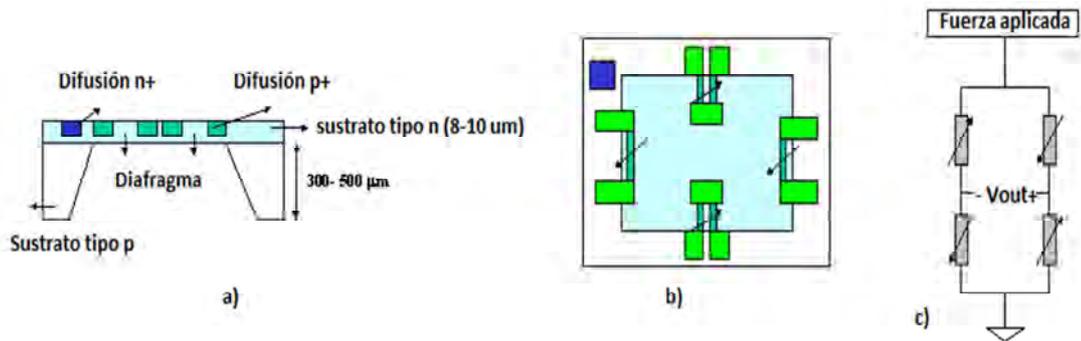


Figura 1.2. a) Esquema básico de un sensor piezoresistivo, b) Estructura básica de fabricación, c) Modelo general de un sensor piezoresistivo formado por un elemento elástico cuya resistencia óhmica varía en función de la presión ejercida. Este elemento elástico está conectado a un puente de Wheatstone que proporciona una señal de voltaje de salida.

1.3 SENSORES MEMS DE PRESIÓN

Es uso de la tecnología MEMS para la aplicación de sensores de presión tiene diferentes ventajas, entre las principales se encuentran su reducido tamaño (del orden de micras), y la característica de sensar de forma inmediata las vibraciones o deformaciones mecánicas [9], Figura 1.3.

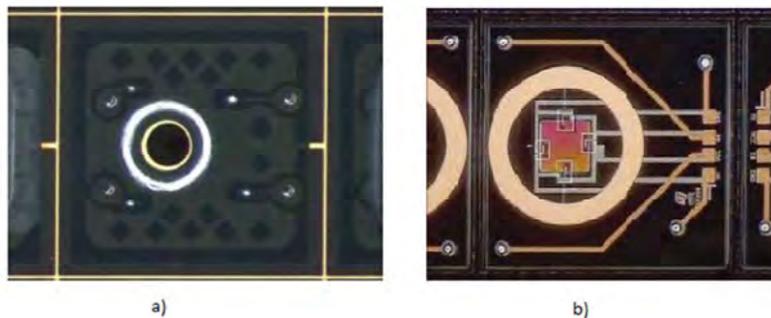


Figura 1.3. a) Sensor de presión MEMS en un empaquetado HLGA (Hole Land Grid Array), b) sensor de presión MEMS.

Entre los diferentes tipos de sensores de presión MEMS, fabricados y diseñados con materiales piezoeléctricos como el zirconato de titanio (PZT), se han desarrollado sensores piezoeléctricos con una sensibilidad de 2.5 Hz/kPa, de acuerdo a su frecuencia de oscilación del sistema MEMS. Este tipo de sensor responde a deformaciones mecánicas, lo cual presenta buena respuesta para presiones altas entre 90 y 110 GPa, y posee dimensiones pequeñas en cuanto a su diseño de fabricación, lo cual lo hace un buen sensor para altas presiones sin embargo, no se conoce su respuesta para presiones menores de 2 GPa [10].

Con el aumento de la tecnología, el uso de nuevas formas para diseñar sensores de presión se ha ido incrementando a medida que se realizan pruebas mediante técnicas SAW (*Surface Acustics Waves*, por sus siglas en inglés), obteniéndose rangos de hasta 2.5 MPa, este es el inconveniente con este tipo de sensores, aunque pueda funcionar a grandes distancias mediante comunicación *wireless*, específicamente para intervalos de frecuencias de 2.2 a 2.4 GHz, logrando buena sensibilidad en las señales [11].

La interconexión de varios tipos de características como las usadas en sensores piezoeléctricos y la tecnología MEMS, ha logrado que puedan ser utilizados para mejorarse la comunicación remota obteniéndose de esta manera sensores que son capaces de transmitir las señales obtenidas al ejercer presiones en sensores MEMS vía remota.

El arreglo utilizado en los sensores MEMS de presión, se basa en una estructura formada por un arreglo equivalente tipo resistivo-inductivo, la cual capta la señal producida a grandes distancias, y es utilizada para áreas de Radiofrecuencia [12]. Otra de las ventajas obtenidas es la de su bajo costo, debido a que puede ser utilizado en numerosas aplicaciones, tanto a nivel industrial, comercial, etc.

Los sectores beneficiados principalmente son los del área automotriz por sus dimensiones [13], que permiten que sean viables en estas áreas. Sin embargo, el inconveniente de este tipo de sensores sigue siendo su baja presión, sus rangos son del orden de los MPa, no aptos para nuestros propósitos específicos.

1.4 SENSORES ELECTRÓNICOS DE PRESIÓN

Entre los sensores fáciles de manipular se encuentran los sensores electrónicos, que si bien presentan características principales en cuanto a la tecnología utilizada como la MEMS y piezoeléctrica, su practicidad en su uso es la característica importante debido a que las aplicaciones para este tipo de sensores es orientada al ámbito industrial, lo cual a su vez deja mucho que desear, ya que las presiones alcanzadas radican en el intervalo de 1.4 bar (aprox. 140 kPa) hasta unos 350 bar (aprox. 3.5 MPa) [14], siendo de esta forma obsoletos en fines de perforación de pozos profundos; y aunque sus dimensiones son convenientes y favorables (del orden de micras), su desventaja radica en la capacidad de sensado.

Una de las tecnologías empleadas es CMOS (*Complementary metal-oxide-semiconductor*), que permite obtener respuestas muy rápidas, sin pérdidas en la corriente de salida (pérdidas de corrientes de fuga), obteniéndose óptimas señales sensadas [15].

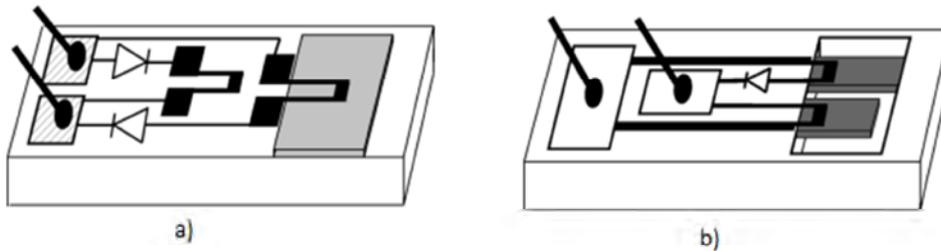


Figura 1.4. a) y b) Esquemas básicos de un sensor de presión electrónico basado en configuración con diodos y sus respectivos electrodos de polarización.

El uso de sensores electrónicos como los de la serie SP-100 [16] de la marca *Sensoror* y MPX.2100 [17] de la marca *Motorola*, no son favorables en las aplicaciones como perforación de pozos profundos debido a que necesitan de una fuente de alimentación para funcionar adecuadamente, además de que para presiones del orden de los GPa, no existen en el mercado, solo operan en rangos de 0 a 1.5 MPa, lo cual no se acerca a los valores que se requieren.

1.5 SENSORES DE PRESIÓN BASADOS EN REJILLAS DE BRAGG

El uso de nuevas tecnologías para desarrollar sensores de presión sigue en aumento, con técnicas novedosas como las fibras de Bragg (Figura 1.5), utilizando principios elementales como la variabilidad y direccionalidad de las ondas de propagación de la luz en medios como las fibras ópticas, cambiando los índices de refracción de los medios, es posible obtener sensores óptimos para diferentes aplicaciones.

Los sensores de presión basados en fibra de Bragg utilizan un cilindro activo con mayor módulo de elasticidad para medir presión, donde en dicha fibra de Bragg se generan diferencias de tensión transversales en el núcleo de la fibra, variando la dirección de propagación del haz de luz; la sensibilidad de temperatura y tensión del sensor FBG puede ser auto-compensado por este método.

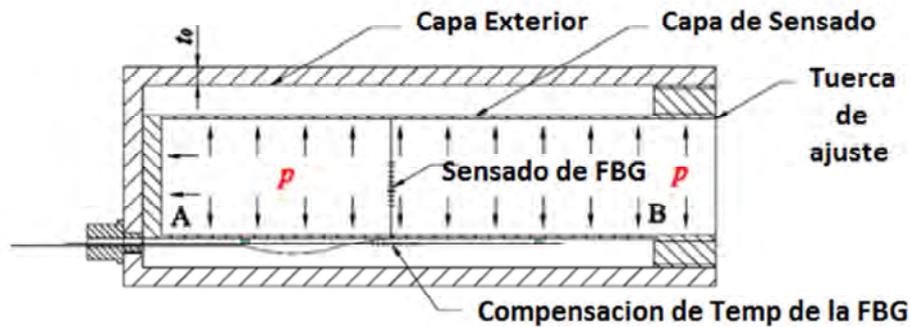


Figura 1.5. Estructura de un sensor de alta presión basado en una fibra de Bragg y para compensación en temperatura [21].

Los datos de medición mostraron que se puede obtener una sensibilidad de 27 pm / MPa en un intervalo de medición de la presión de la atmósfera estándar a 100 MPa [18], indicando de nuevo sensores de baja presión, no apto para presiones mayores del orden de los GPa.

Otra de las ventajas de estos tipos de sensores es que se obtienen sensibilidades a partir de los 2.05×10^{-6} MPa, lo cual indica excelentes resultados en la medida de que se van tomando los valores de presión, incluso para rangos de temperatura desde los 18 a 74 °C, y de presión a partir de los 0.44 MPa [19].

Este tipo de sensores de presión presenta una alta sensibilidad a la presión, aumentando gradualmente la temperatura.

Una FBG sobre distintos tipos de sustratos mejora la distribución de la deformación o esfuerzo original aumentando la sensibilidad de la presión adquirida al ser sometido a una alta presión, compensando de esta manera los factores temperatura-presión [20].

Una fibra novedosa basada en la rejilla de Bragg (FBG) como sensor de presión usando un cilindro de doble capa con compensación de temperatura fue probada para la detección de presión, mejorando de esta forma el índice de elasticidad de la FBG. Los experimentos lograron un mejor rendimiento del sensor con una sensibilidad de 0.0937 nm / MPa. Los resultados experimentales demuestran también que dos FBGs pueden tener la misma sensibilidad a igual temperatura, los cuales pueden ser utilizados para compensar el cambio de temperatura de acuerdo a una longitud de onda inducida durante la medición de la presión. [21]

Otro elemento utilizado junto con la fibra de Bragg, como sensor de alta presión y demodulación para las señales extraídas del FBG en ciertas longitudes de onda, muestran que se puede detectar y demodular las señales adquiridas al ser utilizadas

en altas presiones. Los resultados indican que la resolución de la medición de presión puede alcanzar 0.1 MPa en un intervalo de presión atmosférica estándar a 100 MPa [22].

La mayoría de los sensores de presión basados en FBG son demasiado pobres para los rangos de presión que se quieren alcanzar (GPa), con lo cual deja claro que no son aptos para las necesidades de este proyecto.

1.6 SENSORES DE PRESIÓN DE GAS

Este tipo de sensores de presión de gas, o sensores químicos tienen gran utilidad para medir las concentraciones de partículas suspendidas en el ambiente, tales como partículas de dióxido de carbono (CO₂), plaguicidas, pesticidas, etc.

Para desarrollar este tipo de sensores se conocen técnicas basadas en películas delgadas de polianilina (polímero conductor), utilizado principalmente como material transductor que transmite una señal cuando este material es expuesto a sustancias químicas. Estos tipos de sensores presentan una alta sensibilidad y rápida respuesta cuando son expuestos a sistemas biológicos y químicos [23]

El hallazgo de este tipo de sensores es que de acuerdo al material utilizado como transductor, cuando es expuesto a sustancias químicas, el transductor absorbe energía procedente de dichas sustancias y es capaz de proveer una respuesta en longitud de onda, en el rango de 350 a 820 nm para el polímero de polianilina al ser expuesto a compuestos orgánicos volátiles (VOC por sus siglas en inglés) [23].

Otra aplicación utilizada es para la obtención de concentraciones de gas licuado de petróleo, para lo cual se tiene una heterounión de material de polianilina aunado a un material tipo n, formando de esta manera una estructura de diodo [24], (como en los dispositivos semiconductores), donde muestra una gran sensibilidad a temperatura ambiente cuando es expuesto a concentraciones de gas licuado de petróleo (*LPG, por sus siglas en ingles*), este sensor soporta grandes temperaturas por su diseño (Figura 1.6), pero no es bueno para presiones altas del orden de los GPa.

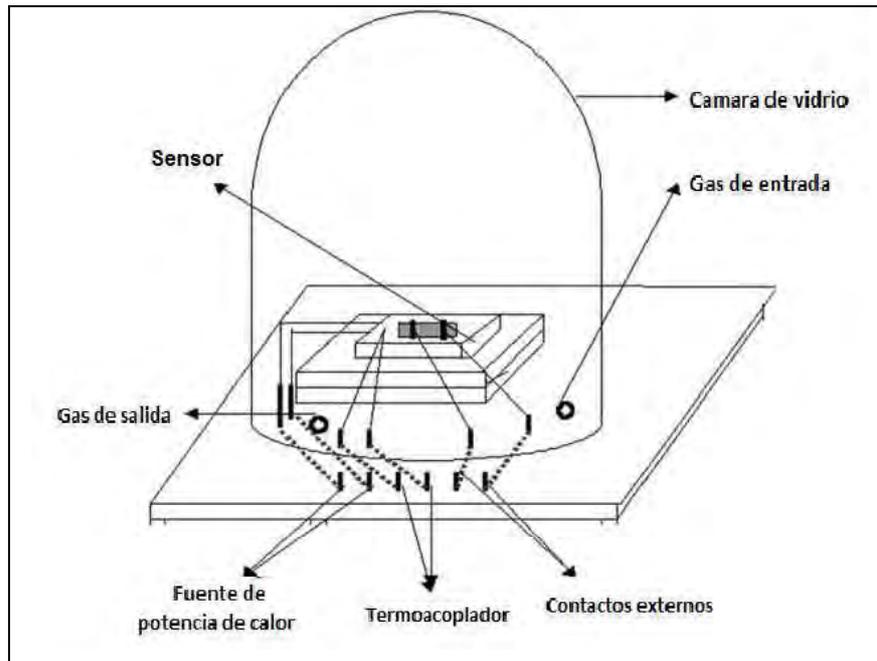


Figura 1.6. Esquema de un sensor de gas de presión.

Un tipo de sensor de gas, es el sensor de densidad basado en resonadores de cristal de cuarzo para alta presión (2.5×10^6 Pa) y alta temperatura (340 K). Donde se utiliza resonadores de diapasón para la medición de la densidad en gases puros. Además, éstos resonadores son utilizados para la medición de la viscosidad y la densidad en los líquidos. Estos dispositivos son comparados con respecto a su sensibilidad en la densidad del gas, que implica altas presiones (del orden de los MPa). Se comprobó en [25], que los resonadores de diapasón son principalmente sensibles a la densidad. Adicionalmente, este sensor de densidad sirve para las mediciones de densidad en gases desconocidos y mezclas de gases, y funciona bien a presiones de MPa, sin embargo no se conoce para presiones de los GPa.

1.7 SENSORES DE PRESIÓN DE CUARZO

Sensores de presión de cuarzo (Figura 1.7), específicamente para aplicaciones de perforación y de yacimientos petroleros, existen muy pocos, entre estos tipos de sensores se encuentran, los diseñados en dos obleas alineadas de cuarzo de igual tamaño que sirven para muestras superiores a 1.5 MPa [26].

Estos sensores tienen estabilidad térmica hasta 300 °C, reportando sus resultados sin afectación del incremento de la temperatura, sin embargo su intervalo de presión sigue siendo muy pequeño del orden de 1.5 MPa.

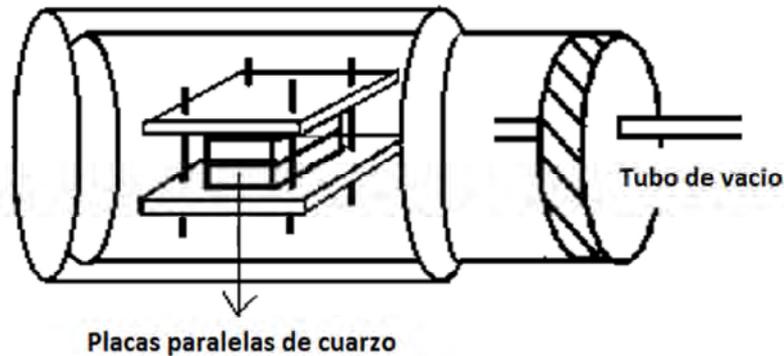


Figura 1.7. Sensor de presión de cuarzo diseñado a partir de dos obleas alineadas de cuarzo que permite medir presiones en el orden de los MPa.

1.8 SENSORES DE PRESIÓN DE CRISTALES FOTÓNICOS

En este tipo de sensores se tiene gran complejidad debido a que se obtienen en dimensiones de 1D, 2D y 3D, y para cada uno, los procesos de fabricación son distintos, desde obtenerlos por un simple y sencillo proceso de fotolitografía hasta varios procesos fotolitográficos.

El grado de análisis y simulación para cada tipo de sensor de presión basado en un cristal fotónico también es distinto. Se realizó la simulación para un cristal fotónico en una estructura midiéndose el grado de sensibilidad al aplicar esfuerzos, demostrando que de acuerdo a las propiedades ópticas de estos cristales, se obtienen sensores de presión, óptimos y de buena resolución [27].

Los resultados obtenidos en este tipo de sensores de presión, se lograron para presiones desde los 0.25 GPa y 5 GPa, con una excelente resolución de 5.82 nm/GPa, indicando que es un buen sensor de presión. Este tipo de sensor de presión 2D fue diseñado con material de GaAs, para longitudes de onda de 1300 y 1400 nm, indicando que no es posible obtener resultados en el espectro visible, limitando solo en la región del IR.

La anterior observación en cuanto a la longitud de onda de operación, así como de los procesos de fabricación, provocan que sea un mal candidato, a pesar de los resultados obtenidos de forma simulada, quizás en un futuro próximo se realicen a un bajo costo, sin embargo aún falta mucho por desarrollar en cuanto a sensores fotónicos.

Entre las aplicaciones de este tipo de sensores, se encuentran la mezcla de sensores de cristal fotónico con fibras de Bragg, o con fibras ópticas para el uso específico de monitoreo de imágenes médicas, con temperaturas máximas de 60 °C, pobre en comparación con otros tipos de sensores de presión [38].

1.9 SENSORES DE PRESIÓN DE MEMORIA

En la actualidad existen sensores de presión que vuelven a su estado original al haberseles aplicado una tensión o esfuerzo al material de que esta hecho el sensor. Entre estos tipos de sensores de presión, existen de memoria de forma (SMM) los cuales son capaces de recuperar su forma original a la presencia del estímulo. Además, también hay aleaciones con memoria de forma SMA los cuales dan posteriormente lugar a polímeros con memoria de forma SMPS.

Los más utilizados para altas presiones son sensores de memoria de forma (SMA), realizados a partir de materiales como aleaciones de NiTi, CuAlNi and CuZnAl, los cuales alcanzan presiones por encima de 1 GPa. Existen también los sensores híbridos con memoria de forma SMH los cuales proveen presiones del orden de los MPa, a temperatura ambiente [29].

Los sensores de memoria SMA, alcanzan presiones desde el orden de los MPa hasta los GPa, por mencionar rangos, entre 80 a 193 MPa y también entre 6 y 11.63 GPa [30].

Entre las aplicaciones que se les dan comúnmente a este tipo de sensores se encuentran las utilizadas en cámaras CCD, para los cuales no se requieren de presiones altas, (del orden de los kPa), simplemente para checar la presión del aire contenida en la cámara CCD [31].

1.10 SENSORES DE PRESIÓN LUMINISCENTES

Un tipo de sensores de gran interés en este tema son los sensores luminiscentes de presión. Para lo cual se conoce poco, en comparación con otros tipos de sensores de presión fabricados de distinta manera.

Entre las técnicas utilizadas se encuentran el uso de la Celda de alta presión (DAC) aunado a las técnicas de espectroscopia óptica. Un sensor de presión luminiscente utilizando a iones de Boro como material principal, fue probado para presiones por arriba de los 70 kbar o 7 GPa y a temperaturas altas como los 800 °C, indicando buenos resultados, sin embargo, esta presión es alta para lo que se pretende conseguir [32].

Otro sensor luminiscente de gran importancia utilizando el ión europio opera en un rango de 0.05 a 2 bar de presión (200 kPa). Este sistema representa una nueva clase de sistema de sensor luminiscente, donde las señales son obtenidas y separadas a través de los tiempos de vida de la intensidad luminiscente de diferentes indicadores, con lo cual se monitoriza la emisión y la temperatura por medio de imágenes de fluorescencia y sin interferencias, la emisión del ion europio permite obtener imágenes simultáneas de presión y distribuciones de la temperatura [33].

Entre las aplicaciones se encuentran diferentes cámaras o por su uso en distintos filtros ópticos o fuentes de luz.

Si bien de gran importancia el factor temperatura en los yacimientos petroleros, el uso de sensores luminiscentes para estas aplicaciones también se encuentran en auge, debido a que es más común trabajar con estos sensores utilizando como ión principal el erbio trivalente (Er^{3+}) [34].

Otro ion utilizado es el platino (Pt^{2+}) [37], el cual presenta efectos de fluorescencia al ser modificada la temperatura, funcionan perfectamente para intervalos de temperatura de 0 a 40 °C, además de ser bueno como sensor de presión para un rango de presión no mayor a 35 kPa [35].

Para el estudio de sensores luminiscentes de presión se requiere de un dispositivo que provea datos medibles de presión, para lo cual es indispensable de una técnica utilizada en espectroscopia y en caso particular en luminiscencia; esta técnica está basada en la celda de yunque de diamante DAC, *Diamond anvil cell*, por sus siglas en inglés, la cual proporciona información a altas presiones [36].

Se conoce que el ion Eu^{2+} es muy eficiente debido a que presenta 2 bandas amplias de absorción y emite en el espectro visible, razón por la cual se pretende y propone al ion Europio (Eu^{2+}) como ion principal para el estudio de un sensor de presión.

La variación de la luminiscencia del Eu^{2+} en función de la temperatura en los halogenuros alcalinos, se ha estudiado a diferentes temperaturas (intervalo de 77 hasta 600 °K), donde la intensidad del espectro de emisión es fuertemente dependiente de la temperatura de la muestra [37].

Las concentraciones de impurezas en materiales orgánicos e inorgánicos generalmente sólidos, juega un papel importante debido a que las impurezas absorben la energía y excitan la muestra, al decaer la excitación se produce la luminiscencia de las impurezas [37].

Otros efectos de luminiscencia son mostrados para el $\text{BaBr}_2:\text{Eu}^{2+}$, medidos bajo presiones de hasta 27 GPa a temperatura ambiente, se reportan variaciones con un corrimiento al infrarrojo para las transición 5d-4f, bajo condiciones de presión hasta los 27 GPa. De 3 a 10 GPa existen cambios de fase inicial ortorrómbica y la fase monoclinica lo cual da lugar a dos bandas de luminiscencia. Por encima de 10 GPa el cristal se transforma por completo debido a la alta presión [38].

Aunque no son presiones que sean de gran importancia para este estudio, dan idea del comportamiento del ión europeo al ser sometido a condiciones de presión, lo cual ayuda mucho a la investigación que se pretende realizar.

El desplazamiento de bandas se hace presente en el ion europeo divalente, ya que este ion en particular dentro de una matriz de BaBr_2 , presenta dos bandas de emisiones a 404 y 410 [nm], lo cual da indicios de que presente características similares dentro de otras matrices cristalinas [38].

Los trabajos desarrollados a partir de materiales (matrices) dopadas con Eu^{2+} así como Ce^{3+} , muestran características ópticas que indican estados energéticos generados a temperatura ambiente.

Dependiendo del método de síntesis, los materiales resultantes pueden constituirse en forma de monolitos, películas, fibras, etc. transparentes en el intervalo UV-visible. Tanto las matrices sin dopar como las dopadas con iones de tierras raras como el ion Eu^{2+} exhiben una fuerte emisión [39].

Debido a las propiedades de los iones de tierras raras, la importancia conlleva a que sean utilizados para sistemas láser y dispositivos de comunicación óptica para su uso como fuentes de radiación, en el infrarrojo cercano y en el visible.

El estudio de los iones Eu^{2+} son importantes en el campo de la óptica, ya que presenta una banda ancha de luminiscencia debida a la transición $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ cuyas longitudes de onda se extienden desde el UV al rojo en el espectro electromagnético [40, 41].

Esto provoca que los materiales sean utilizados como materiales luminiscentes. Un ejemplo de ello es el uso de compuestos dopados con Eu^{2+} como fósforos en lámparas que emitan en la región del azul, en dispositivos de memoria de alta densidad, en pantallas de plasma y en emisores UV para aplicaciones médicas por mencionar otras áreas [41].

Como consecuencia en los materiales dopados con iones de Eu^{2+} , y en cualquier material sólido, se ha demostrado que si se ejerce una fuerza o presión considerable en el material, la estructura geométrica tiende a cambiar, pasando a otro tipo de

estructura, es decir la distancia interatómica existente en los materiales tiende a modificarse (reacomodo de iones), variando con esto, las fuerzas electroestáticas que mantienen unida a la materia (materiales sólidos).

Al estar en condiciones de no equilibrio y de estabilidad, las variables de temperatura y presión perturban la estructura cristalina produciéndose variaciones en la respuesta luminiscente [42-46].

Al ser sometidas a presiones considerables un material o estructura atómica, cambia la posición de cada uno de los elementos participantes que desplazarán de su sitio dando lugar a nuevos centros de emisión.

Por lo tanto al ejercer una presión, algunos materiales además de cambiar las distancias interatómicas, surgen cambios o transiciones energéticas pasando de un nivel de alta energía a uno de baja energía, por mencionar solo algunas consecuencias.

CONCLUSIÓN

Debido a las aplicaciones específicas, cada uno de los tipos de sensores aporta información para conocer si es viable utilizarlos, lo que es de sumo interés es conocer los tiempos de respuesta de los sensores y su costo, aspectos importantes que deben de ser considerados en este proyecto de investigación.

Debido a que los sensores piezoresistivos, piezoeléctricos logran alcanzar presiones favorables y al ser utilizados en aplicaciones relacionadas con el aspecto de perforación de yacimientos petroleros, logrando obtener presiones del orden de los GPa, demasiada presión, no resultan tan prácticos en su utilización, debido a que con estos sensores solo se obtienen un número limitado de datos de información haciéndolos casi desechables en cuanto a su utilización.

Si bien los sensores MEMS de presión son buenos en cuanto a las resoluciones alcanzadas en la información consultada, ofrecen desventajas en cuanto a las temperaturas de operación y sus presiones máximas alcanzadas del orden de los kPa llegando hasta los MPa, logrando que sean parámetros pobres para aplicaciones en las que se desea utilizar.

Los sensores electrónicos permiten obtener presiones bajas del orden máximo de unos cuantos MPa, lo cual hace imposible su utilización en fines de perforación, las fibras de Bragg son novedosos y utilizados a grandes distancias pero son demasiado frágiles y generan errores debido a las variantes temperatura-presión.

Los sensores de presión de gas son muy utilizados en fines biológicos, pero no se conoce mucho para extracción de crudo, además de que del orden de los GPa son escasos.

Los sensores de presión mostrados anteriormente ofrecen ventajas pero no se conocen para rangos de presión de 0 a 2 GPa, lo cual no resultan importantes para nuestros propósitos en cuanto a su aplicación; si bien son de bajo costo, la mayoría de ellos, no permiten que se puedan obtener múltiples datos de forma instantánea sin que se pueda ver afectada su capacidad de sensado.

De esta manera es que se propone al ión Europio Divalente como fuerte candidato a sensor de presión luminiscente, debido a sus propiedades ópticas es un excelente centro emisor de luz, se podría reducir el costo de dicho sensor, obtener un mayor tiempo de vida del sensor, y obteniendo información de forma instantánea y que puedan ser confiables para aplicaciones como la extracción de crudo.

REFERENCIAS

- [1] Hashemian H.M., Jin Jiang. "Pressure transmitter accuracy". ISA Transactions, pp. 383–388. (2009).
- [2] Zunqiang Fan; Zhigang Yang; Jingshi Dong; Fengjun Tian; Bin Jiang "Precise rate of flow piezoelectric mini-pump with built-in self test". Electronic Measurement & Instruments. pp: 248 – 252. (2009).
- [3] Belavic, D. Hrovat, M. Zarnik, M.S. Holc, J. Cilensek, J. Jerlah, M. Macek, S. Ursic, H.Kosec, M. "PZT thick films for pressure sensors: Characterization of materials and devices electronics". System-Integration Technology, pp:989–994. (2008).
- [4] Crescini D., Marioli D., Tmni A., Romani M.. "Development of High Pressure Sensors using PZT-based Thick Films". IEEE Instrumentation and Measurement. USA. pp: 1555-1558. (2002).
- [5] Likun Wang and Lei Qin. "Piezoelectric Dynamic Pressure Sensor". IEEE International Conference on Information and Automation, China, pp: 906 - 911 (2010).
- [6] Alexander Martínez, Antonio Barrientos. "Polymeric Piezoelectric Sensors and Remote Communication for Detection of Bruxism". IEEE, pp: 268- 274. (2010).
- [7] Ryosuke Matsuzaki, Akira Todoroki. "Passive wireless strain monitoring of actual tire using capacitance–resistance change and multiple spectral features". Sensors and Actuators. A126. pp. 277–286. (2006).
- [8] Josep Jordana, Ramon Pallas-Areny. "A simple, efficient interface circuit for piezoresistive pressure sensors". Sensors and Actuator. A127. pp: 69–73. (2006).
- [9] Campabadal F. et al. "Flip chip Packaging of Piezoresistive pressure sensors", Sensors and Actuators A132 pp.415-419. (2006).

- [10] Lee K., Wang W., Woo I., Yang S. and Park I. "Long range wireless characterization of 2.4 GHz SAW-based pressure sensor using network analyser". *Electronics Letters* Volume: 42. pp: 889 – 891. (2006).
- [11] Han B.G., Yu Y., Han B.Z., Ou J.P. "Development of a wireless stress/strain measurement system integrated with pressure-sensitive nickel powder-filled cement-based sensors". *Sensors and Actuators*. A147. pp: 536–543. (2008).
- [12] Charles B. Theurer, Li Zhang. "Passive Charge Modulation for a Wireless Pressure Sensor". *IEEE Sensors Journal*, vol. 6, No. 1, pp: 47–54. (2006).
- [13] Zhaoyan Fan, Robert X. Gao, and David O. Kazmer. "Design of a Self-Energized Wireless Sensor for Simultaneous Pressure and Temperature Measurement". *IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics*. Montréal, Canada, (2010).
- [14] Trieu H.K., Knier M.. "Monolithic integrated surface micromachined pressure sensors with Temperature compensation analog on-chip linearization", *Fraunhofer Institute of Microelectronic Circuits and Systems*, Duisburg, Germany, pp: 547-550. (2000).
- [15] Patrik Melvås and Göran Stemme. "A Diode-Based Two-Wire Solution for Temperature-Compensated Piezoresistive Pressure Sensors" *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 50, no. 2. pp: 503-509. (2003).
- [16] SP100 Pressure sensor series, SP100-1, SP100 Pressure Sensor Series
- [17] Freescale Semiconductor, Inc. Pressure +100 kPa On-Chip Temperature Compensated and Calibrated Silicon Pressure Sensors. 2002, 2008.
- [18] Bao-Jin Peng, Yong Zhao, Jian Yang, Mingguo Zhao. "Pressure sensor based on a free elastic cylinder and birefringence effect on an FBG with temperature-compensation". *Measurement* No 38. pp.: 176–180, (2005).
- [19] Lihui Liu a, Hao Zhang, Qida Zhao, Yuliang Liu, Fang Li. "Temperature-independent FBG pressure sensor with high sensitivity". *Optical Fiber Technology* No 13. pp. 78–80, (2007).

- [20] W.Y. Li, C.C. Cheng, Y.L. Lo. "Investigation of strain transmission of surface-bonded FBGs used as strain sensors". *Sensors and Actuators A*. No 149. pp.: 201–207, (2009).
- [21] Wentao Zhang, Fang Li, Yuliang Liu. "FBG pressure sensor based on the double shell cylinder with temperature compensation". *Measurement* No 42, pp: 408–411, (2009).
- [22] Jian Yang, Yong Zhao, Bao-Jin Peng, Xu Wan "Temperature-compensated high pressure FBG sensor with a bulk-modulus and self-demodulation method". *Sensors and Actuators* No 118. pp: 254–258. (2005).
- [23] Clarice Steffens, Marcos L. Corazza, Elton Franceschi. "Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid". *Sensors and Actuators* No 171. pp: 627–633, (2012).
- [24] Joshi S.S., Lokhande C.D., Sung-Hwan Han. "A room temperature liquefied petroleum gas sensor based on all-electrodeposited n-CdSe/p-polyaniline junction". *Sensors and Actuators* No 123. pp: 240–245. (2007).
- [25] Johannes K. Sell, Alexander O. Niedermayer, Sebastian Babik, Bernhard Jakoby. "Real-time monitoring of a high pressure reactor using a gas density sensor". *Sensors and Actuators* No 162. pp: 215–219. (2010).
- [26] Jianying Zhao, Zhenping Shang, Lianxun Gao. "Bonding quartz wafers by the atom transfer radical polymerization of the glycidyl methacrylate at mild temperature". *Sensors and Actuators* No 135. pp: 257–261. (2007).
- [27] Stomeo T., Grande M., Qualtieri A., Passaseo A., Salhi A., Vittorio M. De, Biallo D., D'orazio A., Sario M. De, Marrocco V., Petruzzelli V., Prudeniano F. "Fabrication of force sensors based on two-dimensional photonic crystal technology". *Microelectronic Engineering*, Elsevier. No 84. pp:1450–1453. (2007).
- [28] Harneet V. Thakur, Sandipan M. Nalawade. "Polarization Maintaining Photonic Crystal Fiber sensor embedded in carbon composite for structural health monitoring". *Measurement* No 44, pp: 847–851. (2011).

- [29] Huang W. M., Ding Z., Wang C. C., Wei J., Zhao Y., Purnawali H.. "Shape memory materials". Elsevier, *Materials today*, No 7-8, Volume 13, pp: 54 -61. (2010).
- [30] Icardi U., Ferrero L.. "Preliminary study of an adaptive wing with shape memory alloy torsion actuators". *Materials and Design* No 30. pp: 4200–4210. (2009).
- [31] Cesar A. Sciammarella, Parham Piroozan. "Real-time determination of fringe pattern frequencies: An application to pressure measurement". *Optics and Lasers in Engineering* No 45. pp: 565–577. (2007).
- [32] A. M. Zaitsev, M. Burchard, J. Meijer, A. Stephan, B. Burchard, W. R. Fahrner, and W. Maresch. "Diamond Pressure and Temperature Sensors for High-Pressure High-Temperature Applications". *Phys. Stat. Sol.* 185, No. 1, pp: 59–64. (2001).
- [33] Matthias I. J. Stich, Stefan Nagl, Otto S. Wolfbeis, Ulrich Henne, and Michael Schaeferling. "A Dual Luminescent Sensor Material for Simultaneous Imaging of Pressure and Temperature on Surfaces". *Advanced Functionalk Materials*. pp: 1399–1406. (2008).
- [34] Sergio F. León-Luis, Ulises R. Rodríguez-Mendoza, Emmanuel Lalla, Víctor Lavín. "Temperature sensor based on the Er³⁺ green upconverted emission in a fluorotellurite glass". *Sensors and Actuators* No 158, pp: 208–213. (2011).
- [35] Xianfeng Zhou, Fengyu Su, Yanqing Tian, Roger H. Johnson, Deirdre R. Meldrum. "Platinum (II) porphyrin-containing thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) copolymer as fluorescence dual oxygen and temperature sensor". *Sensors and Actuators* No 159, pp: 135–141. (2011).
- [36] M. I. Eremets. "High Pressure Experimental Methods" Oxford (1996).
- [37] Aguilar G. M., Rubio O J., López J. F., García-Solé J. and Murrieta H. *Solid State Communication*. No 44. 141. (1982).
- [38] Troster Th., Schweizer S., Spaeth J.-M. "Luminescence of BaBr₂:Eu²⁺ under hydrostatic pressure". *Journal of Luminiscence*, No 99. pp: 343-347.(2002).

- [39] Cordoncillo E., Carda J., Beltrán H., Guaita F.J., Barrio A., Escribano P., Viana B., Sanchez C. "Respuesta óptica de materiales híbridos dopados con Ce (III) y Eu(II) sintetizados mediante procesamiento Sol-Gel". Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I. Castellón, España
- [40] Diaz A. and Keszler D. A., "Eu²⁺ Luminescence in the Borates X₂ Z(BO₃)₂ (X=Ba, Sr; Z=Mg, Ca)". Chemistry Material, No 9. pp: 2071–2077. (1997).
- [41] Diaz A. and Keszler D. A., "Red, Green and Blue Eu²⁺ Luminescence in Solid State Borates: a Structure-Property Relationship". Mat. Res. Bull., 31. pp: 147–151. (1996).
- [42] Chen C., Teo K.L., Chong T.C., Wu Y.H., and Low T.S.. Carey R., Newman D.M., Viney I., Wu J. P., and Bickerton J.. "High-pressure luminescence studies in CaS doped with Eu²⁺". Journal of Applied Physics. Vol 93, No 5, pp: 2559 - 2561. (2002).
- [43] Fu Hai Su, Wei Chen, Kun Ding, and Guo Hua Li . "New Observations on the Pressure Dependence of Luminescence from Eu²⁺ Doped MF₂ (M = Ca, Sr, Ba) Fluorides". Journal of Physics Chemistry. A112. pp: 4772-4777. (2008).
- [44] Mejía-Uriarte E. V. "Estudio fotoacústico de los procesos térmicos y de alta presión en la materia condensada". Tesis de doctorado del Posgrado del Instituto de Investigaciones en Materiales – UNAM , México D.F. (2003).
- [45] Mejía-Uriarte E. V., Sato-Berrú R.Y., Navarrete M. Villagrán-Muniz M., Medina-Gutiérrez C., Frausto-Reyes C. y Murrieta H. "Phase transition at high-pressure of polycrystalline BaTiO₃ detected by photoacoustic" Measurement science and technology 17, No 6, p.p. 1319-1323. (2006).
- [46] E. V Mejía-Uriarte, DGAPA – PAPIIT – IN 107408 "Microluminiscencia de Nanoestructuras de Eu²⁺ en halogenuros alcalinos". (2008).

CAPITULO II

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DEL IÓN EUROPIO DIVALENTE

RESUMEN

En este capítulo se presenta información importante sobre luminiscencia del ión Europio, (absorción, emisión, excitación), además aspectos teóricos que sirven para comprender la interacción del ion Europio en la matriz de Bromuro de Potasio (KBr:Eu²⁺), como los son; la física del estado sólido, la teoría del campo cristalino y espectroscopia óptica.

Se menciona en forma general lo que sucede al someter cristales con impurezas de europio divalente Eu²⁺ a altas presiones y de forma general se da a conocer un preámbulo de las técnicas empleadas en luminiscencia por alta presión.

INTRODUCCION

La física de estado sólido junto con la teoría del campo cristalino, principalmente en lo que compete al estudio de los cristales, es de gran importancia, debido a las fuerzas interatómicas y electrostáticas, que intervienen e interactúan para mantener unido a los átomos e iones en un cristal.

El número de aplicaciones de alta presión tanto en la investigación para el área de la Geofísica y la industria ha ido aumentando, de aquí la importancia de trabajar con un sensor de presión utilizando la luminiscencia del ión Europio divalente como sensor para presiones debajo de los 2 GPa.

Para el caso particular, el ion europio es un excelente centro emisor de luz, debido a sus propiedades ópticas, y mediante la utilización de técnicas de espectroscopia óptica para analizar los defectos producidos por la introducción de este dopante en la red de un cristal. Esta impureza presenta luminiscencia, dependiendo de la región a la que sea excitado. El estudio de sus propiedades en matrices monocristalinas permite su utilización en técnicas ópticas como espectroscopia óptica y Raman.

2.1.- CRISTALES

Por lo general las sustancias sólidas que se encuentran en la naturaleza pueden ser observadas en forma de cristales aislados (monocristales) y en forma de aglomeraciones de pequeños cristales orientados desordenadamente (policristales).

Así, se generaliza a los cristales como sustancias en las cuales las partículas que las componen (átomos, moléculas) están orientadas de tal forma que presentan una periodicidad, formando una estructura cristalina geoméricamente regular.

El estudio de los cristales particularmente los de carácter iónico, tales como los halogenuros alcalinos simples (KBr, NaCl, CaF₂, etc.), tienen una utilidad científica adicional ya que permiten el estudio de fenómenos en sólidos que son difíciles de estudiar en otros sólidos cristalinos, debido a que estos tienen una estructura cristalina sencilla (cubica, octaédrica) y son fáciles de crecer.

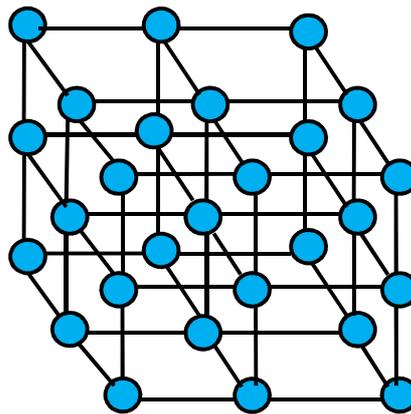


Figura 2.1. Esquema de un cristal con estructura cristalina cubica cuyos iones, moléculas o átomos, son representados mediante las esferas.

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

2.2.- CAMPO CRISTALINO

En un cristal (Figura 2.2), existen fuerzas electrostáticas entre los iones que la conforman, si por ejemplo, un centro óptico AB_6 como el de la Figura 2.1, presenta una interacción de los iones dopantes A colocado dentro del cristal, ejerciendo una fuerza electrostática con los iones ligados de la red B, separados por una distancia "a", la interacción entre ambos iones A y B que constituyen una molécula, correspondientes a un centro ópticamente activo. Estas fuerzas persistentes forman a su vez un campo electrostático, conocido como campo cristalino.

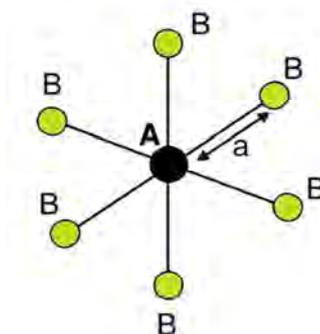


Figura 2.2. Esquema ilustrativo de un centro óptico, AB_6 . Este centro particular consiste de un ion óptico dopante A en un comportamiento octaédrico de iones B.

De acuerdo a la cantidad de absorción óptica y a las bandas de emisión, del mismo arreglo AB_6 , se determinan los niveles de energía E_i por medio de las ecuaciones de Schrödinger:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.1)$$

Donde H representa el Hamiltoniano que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia del centro de AB_6 y Ψ_i son Eigenfunciones del centro. Dependiendo el tipo particular de centro, se puede resolver la ecuación de Schrödinger mediante 2 formas: La teoría de Campo Cristalino y la teoría Orbital Molecular.

En el campo cristalino y de acuerdo a la molécula AB_6 si los electrones de valencia están localizados en el ión A y la carga de los iones B no penetra en la región ocupada por estos electrones de valencia. El Hamiltoniano es:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (2.2)$$

donde H_{FI} es el Hamiltoniano relacionado al ión libre A y H_{CF} es el Hamiltoniano del campo cristalino, que es la interacción del ión de A con el campo electrostático creado

por los iones B. El Hamiltoniano del campo cristalino se puede escribir de forma general como:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (2.3)$$

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

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

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (2.4)$$

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

De acuerdo al tamaño del campo cristalino, el término H_{CF} puede ser comparado a estos tres términos de iones libres, por métodos de perturbación:

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

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

c).- Campo cristalino fuerte: $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$. En esta aproximación, el campo cristalino domina sobre ambas interacciones, la de espín-orbital y la interacción electrón-electrón [1].

De acuerdo a la teoría de campo cristalino se ha demostrado que si se ejerce una fuerza o presión sobre un material, la estructura geométrica tiende a cambiar, pasando a otro tipo de estructura, es decir la distancia interatómica existente en los materiales tiende a modificarse (reacomodo de iones), variando con esto, las fuerzas electrostáticas que mantienen unida a la materia (materiales sólidos).

Al estar en condiciones de no equilibrio y estabilidad el arreglo cristalino, las variables temperatura y presión perturban la estructura cristalina permitiendo tener una respuesta luminiscente [2-4].

Además, al modificarse las fuerzas electrostáticas, el acoplamiento del campo cristalino y las interacciones internas, spin-spin, spin-orbital y orbital-orbital que son parte fundamental de la teoría molecular, se pueden lograr cambios en las transiciones energéticas de los materiales.

La aplicación de una presión produce un cambio en la posición de cada uno de los iones participantes desplazándose de su sitio, dando lugar a nuevos centros de emisión y nuevas configuraciones electrónicas del ión.

Una consecuencia cuando se coloca el ión Europio divalente dentro de una matriz y se somete a parámetros externos como Presión y/o Temperatura, las propiedades magnéticas cambian, lo cual tiene potenciales aplicaciones en el ámbito de la Fotónica. También se han realizado estudios de las propiedades magnéticas del europio mediante una relación de temperatura como función de la presión hidrostática, variando dicha presión gradualmente para el ión Europio divalente [5,6].

2.3 CRISTAL BROMURO DE POTASIO (KBr)

El cristal KBr ha sido estudiado tanto de forma teórica como experimental. Una característica importante de este tipo de cristal es su tipo de estructura cúbica. En dicha estructura, cada átomo de Potasio (K) se encuentra rodeado de 8 iones de Bromo (Br) los cuales forman un cubo, formando de esta manera el Bromuro de Potasio (KBr), (Figura 2.3).

El KBr es un cristal iónico de color transparente con las siguientes propiedades físicas:

Masa molar: 119.01 g/mol,

Densidad: 2.75 g/cm³,

Punto de fusión: 734 °C (1007 K),

Punto de ebullición: 1435 °C (1708 K) y

Solubilidad en agua: 53.5 g/100 ml (0 °C).

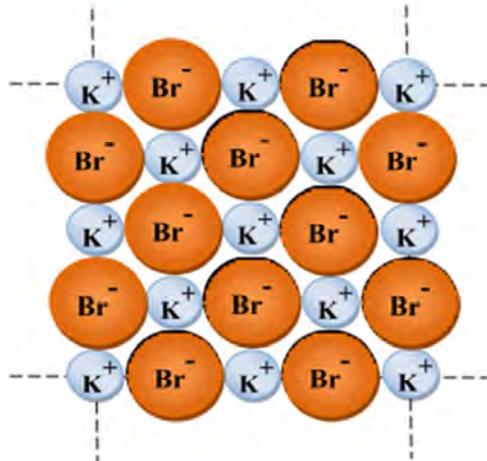


Figura 2.3. Segmento de la superficie de un cristal de KBr

La introducción de impurezas de tipo divalentes, como los del ión Europio provocan procesos dinámicos, como de agregación y/o precipitación, dependiendo del tamaño y estructura de éstas, las propiedades ópticas del cristal cambian. La estructura del KBr es de tipo cúbica, similar a la del NaCl (Cloruro de Sodio).

2.4 CRISTAL BROMURO DE POTASIO CON EUROPIO DIVALENTE (KBr:Eu²⁺)

El átomo de Eu dentro de la tabla periódica de los elementos químicos, tiene un número atómico 63, cuyo estado electrónico fundamental es $4f^7$, ($^8S_{7/2}$), dicho estado electrónico fundamental no es alterado cuando es implantado dentro de una matriz cristalina, debido a que su capa f se encuentra semillena.

Cuando a la matriz de KBr se le agregan impurezas divalentes, como el Eu^{2+} , éstas se ubican sustitucionalmente en los sitios del potasio, para conservar la neutralidad de la carga, se genera una vacancia catiónica cerca del ión europio. La formación de un dipolo es producida por acercamiento de la vacancia a la impureza debida a un mecanismo de difusión y mediante un intercambio de ésta con el catión de la matriz. Una vez formada la estructura, ésta tiende a formar una red geométrica cúbica, debido a la neutralidad de las cargas.

La Figura 2.4 muestra claramente el arreglo formado por la implantación de los iones Eu^{2+} dentro de la matriz de KBr.

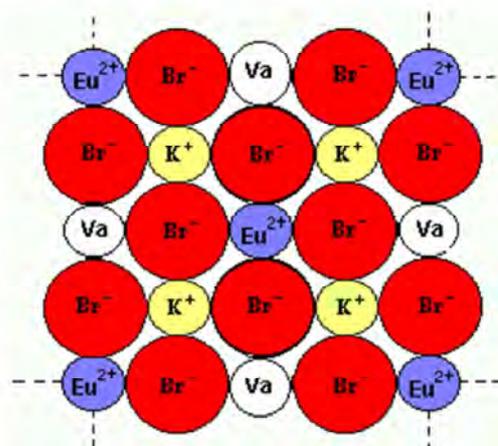


Figura 2.4. Segmento de la superficie de un cristal de $KBr:Eu^{2+}$

2.5.- IONES DIVALENTES DE TIERRAS RARAS

Este tipo de iones tienen como configuración electrónica $4f^n$, donde n es desde 1 hasta 14. La configuración de los iones excitados de la forma fundamental, para los elementos de tierras raras es mediante la transición $4f^n$, al ser excitados con iones divalentes pasan a la forma de transición $4f^{(n-1)} 5d$, transiciones en la que pueda ocurrir en el rango óptico, lo que conlleva a una amplia absorción y bandas de emisión. Se han realizado estudios del Europio divalente a temperatura ambiente que muestran como varía el espectro de absorción en una matriz de cloruro de sodio (NaCl), cuando los iones divalentes de Europio son incorporados, reacomodando los iones de Na^+ en la red del cristal.

El espectro de absorción del Eu^{2+} en el NaCl consiste en 2 bandas amplias, con centros en 240 (nm) y 340 (nm), las cuales corresponden a las transiciones en estado base ($^8S_{7/2}$), para una configuración electrónica $4f^7$ y pasa a una configuración en estado excitado $4f^6 5d$ (Figura 2.5).

La energía medida entre estas dos bandas de absorción, es tomada en un campo cristalino de forma octaédrica para los iones Eu^{2+} . Este campo cristalino produce a su vez un desdoblamiento llamado $10Dq$, de un estado excitado $5d$ en 2 componentes t_{2g} y e_g , exclusivo para cuantificar los niveles de energía en el espectro de absorción.

Si el Eu divalente es mezclado en cualquier otro material (matriz), éste emite en otra parte del rango óptico, dependiendo de cristal que se trate, ya que las bandas en el espectro de absorción se desplazarán, dependiendo las condiciones de presión a las que sea sometido.

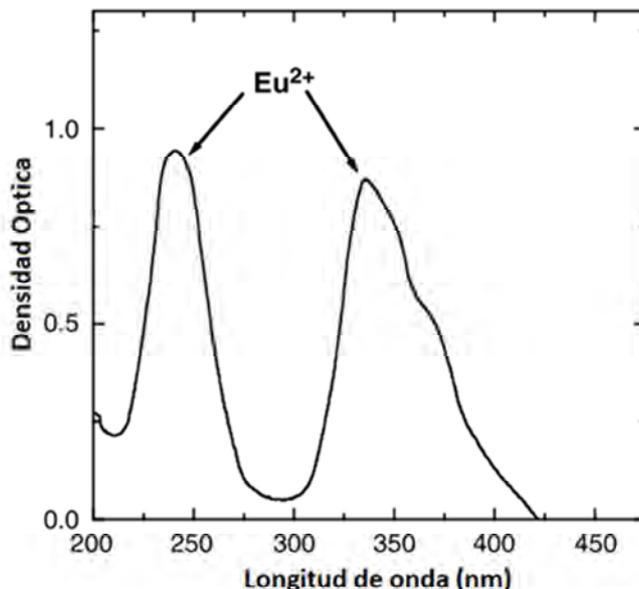


Figura 2.5. Espectro de absorción del ion Eu^{2+} en un cristal de NaCl .

En cuanto a los elementos de tierras raras se han hecho diversas comparaciones entre el elemento Ce^{3+} y el Eu^{2+} en cuyos datos mostraron que el desplazamiento hacia el rojo de la absorción del Ce^{3+} y el Eu^{2+} , y el desdoblamiento del campo cristalino total de los niveles 5d de Ce^{3+} y el Eu^{2+} parecen ser linealmente relacionadas entre sí. Donde los valores de Eu^{2+} son aproximadamente 0.7 veces las de Ce^{3+} . Lo cual implica que las propiedades espectroscópicas conocidas por Ce^{3+} sean empleadas para predecir propiedades espectroscópicas de Eu^{2+} y viceversa. Los resultados de Ce^{3+} y el Eu^{2+} se generalizan a todos los lantánidos trivalentes y divalentes [7].

Debida a los efectos que presenta el europio divalente en una matriz (cristal) tales como el $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, provoca que estos materiales dopados con europio divalente puedan ser candidatos prometedores para láseres, por mencionar solo otra aplicación. Donde las propiedades de luminiscencia de iones de tierras raras como el Eu^{2+} influenciados por el efecto de tamaño nanométrico de los cristales de fluoruro, juegan un papel importante en dichas aplicaciones [8].

2.6 ESTADO ELECTRÓNICO EXCITADO DEL Eu^{2+}

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

La forma más simple de tratar el problema de una configuración electrónica tipo $4f^n 5d$, sometida a un término de campo cristalino, consiste en suponer que el estado

electrónico es debido al único electrón d en presencia del campo, teniendo en cuenta la existencia del resto de electrones f y su interacción con el electrón d como una perturbación de segundo orden.

La teoría de grupos permite conocer la distancia interelectrónica de repulsión para los electrones tipo d [9], los cuales dan lugar a cinco grupos de niveles energéticos, dos simplemente degenerados, A_1 y A_2 , y uno doblemente degenerado E y dos triplemente degenerados, T_1 y T_2 , siendo norma general la introducción del spin total a la manera habitual $(2S+1)$.

Si se considera la forma octaédrica, en el cuál el campo cúbico esta creado por seis cargas puntuales colocadas en los vértices de un octaedro en cuyo centro se sitúa el electrón d , (Figura 2.6)

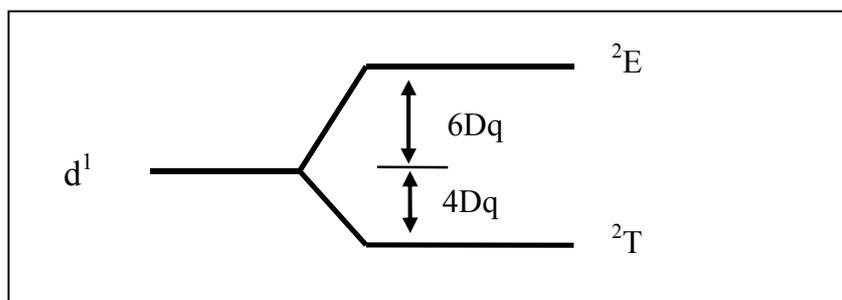


Figura 2.6. Ruptura energética de un orbital tipo d por campo cúbico (Estructura octaédrica).

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

Las partes angulares de las funciones de onda del electrón d corresponden a los niveles 2T_2 y 2E . En el caso de estructura octaédrica (el campo es debido a 8 cargas situadas en los vértices de un cubo, en cuyo centro se sitúa la impureza), para el cuál la posición de los niveles de campo cristalino es intercambiada, puesto que ahora son los orbitales tipo T los que se dirigen hacia las posiciones de las cargas y por tanto el nivel 2T_2 es el más energético [10].

2.7.- ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL Eu^{2+}

Para obtener un espectro de absorción de cualquier material o cristal, éste debe ser excitado, mediante la aplicación de un haz de luz de una fuente, que tiene una emisión continua, el cual atraviesa el material y absorberá todas las longitudes de onda que

corresponden a su región de absorción, obteniéndose como tal, el espectro de absorción del material.

Un espectro de absorción, está constituido por una serie de líneas oscuras superpuestas al espectro continuo de la fuente de luz y se da cuando una onda electromagnética actúa sobre un sistema de cargas, como un átomo o una molécula. Esto tiene como resultado una absorción de energía por parte del sistema de partículas del mismo cristal [11].

Debido a los cambios de temperatura de los iones circundantes, en la red cristalina, en los iones de los elementos de tierras raras, se pueden producir efectos amplios en las líneas espectrales. Si la temperatura es baja, el tamaño de la absorción en el estado base $4f^7$ a $4f^6 5d$, tiende a reducirse.

Las bandas de absorción son atribuidas a las transiciones del estado base $4f^7(^8S_{7/2})$ del Eu^{2+} a los estados e_g (banda de absorción de alta energía) y t_{2g} (banda de absorción de baja energía).

Cuando el Eu^{2+} se encuentra en la matriz de KBr, el espectro de absorción también consiste en dos bandas anchas, (Figura 2.7).

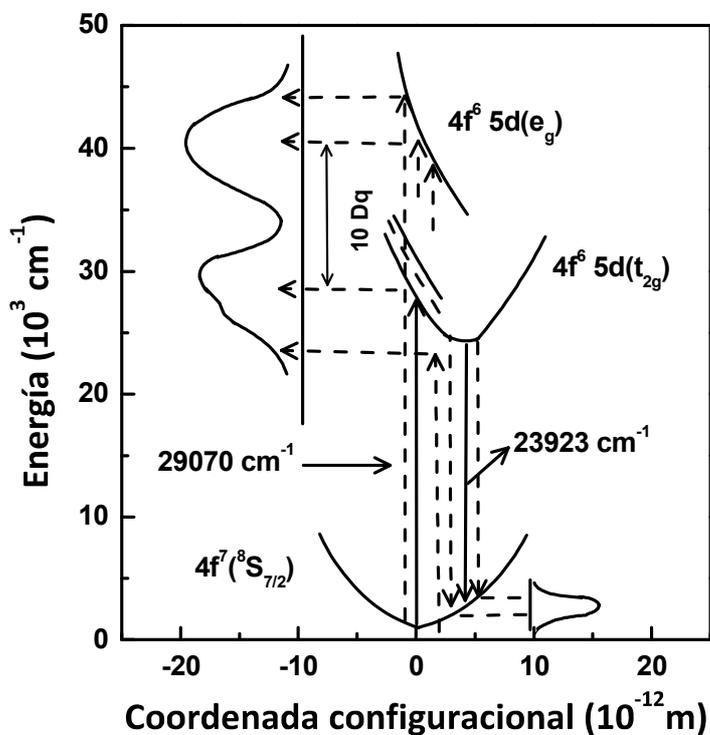


Figura 2.7. Espectro de Absorción del Eu^{2+} .

2.8.- EMISIÓN Y EXCITACIÓN DEL IÓN Eu^{2+} .

En espectroscopia óptica, la emisión y excitación, son fenómenos que van ligados, debido a una excitación de una muestra, el resultado es la emisión de luz donde se da la transición del estado excitado al estado fundamental.

Los átomos y las moléculas normalmente se encuentran en el estado de menor energía, estos pueden excitarse a un estado de mayor energía a través de distintos medios. Donde la radiación emitida por los átomos excitados mientras vuelve a su estado fundamental, está compuesta por frecuencias bien definidas que son características de la sustancia. Al conjunto de frecuencias características de una sustancia se le denomina espectro de emisión.

En espectroscopia de emisión, la luz emitida se resuelve mediante el análisis espectral del elemento de emisión. De forma contraria al espectro de absorción, un espectro de excitación produce información sobre la situación energética de las bandas de absorción que conducen a la emisión de la longitud de onda elegida.

La banda de emisión del ion Eu^{2+} , sucede al excitarse por luz, ya sea en una banda o en las 2 bandas de absorción, usualmente consiste en la excitación de una de sus bandas, que da como resultado un pico dependiendo de la estructura de la matriz del cristal, en la cual ha sido dopada con Eu^{2+} .

2.9.- ABSORCIÓN Y EMISIÓN DEL IÓN EUROPIO EN HALUROS ALCALINOS (KBr, KI, KCl)

Como se mencionó anteriormente el estado electrónico base del Europio divalente es: $4f^7(^8S)$, donde la capa f se encuentra semillena.

Se conoce que el ión Eu^{2+} es muy eficiente debido a que presenta dos bandas amplias de absorción y emite en el espectro visible.

El espectro de absorción óptico, consiste de dos bandas amplias, las cuales tienen una separación que es medida mediante la cantidad $10Dq$, dividiendo de esta manera la configuración electrónica $4f^6 5d$ en 2 componentes t_{2g} y e_g causados por el campo cristalino cúbico de la red.

El espectro de emisión para el ion Eu^{2+} en los haluros alcalinos (KBr, KI, KCl), consiste de una sola banda amplia, atribuida a la transición t_{2g} componente de la configuración $4f^6 5d$ en el estado base, la cual intensa y fuerte dependiendo de la temperatura de la muestra, y de su fortaleza al someterlo a bajas temperaturas.

2.10.- LUMINISCENCIA EN EL Eu^{2+}

La variación de la luminiscencia del Eu^{2+} en función de la temperatura en los halogenuros alcalinos, se ha estudiado a diferentes intervalos de 77 hasta 600 °K, donde la intensidad del espectro de emisión es fuertemente dependiente de la temperatura de la muestra [12].

En este presente estudio, el ión europio se encuentra dentro de la matriz de KBr, y por sus características presentan bandas de absorción en la región UV, estos iones excitándolos en la región de absorción emiten luz en la región visible. Entonces, se dice que son centros ópticamente activos, dicho de otra manera, los centros ópticamente activos, son simplemente iones dopados que son introducidos dentro del cristal, de tal manera que puedan presentar propiedades de luminiscencia, es decir que puedan absorber y emitir luz.

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

Las impurezas absorben la energía y excitan la muestra, al decaer la excitación se produce la luminiscencia de las impurezas. La energía asociada con las transiciones normalmente se expresa en términos de eV, longitud de onda λ en nm o números de onda ν en cm^{-1} [13].

En el estudio de los materiales orgánicos e inorgánicos generalmente sólidos, en el caso particular de los materiales inorgánicos sólidos constituidos por una red cristalina, dopadas con impurezas, estas concentraciones de impurezas son bajas en vista del hecho de que a mayor concentración, llegan a producir efecto de extinción de luminiscencia.

Todos estos hallazgos son presentados al ejercerse cierta presión, lo cual provoca como se ha mencionado, desplazamientos en las bandas hacia la región del Infrarojo.

CONCLUSIÓN

En este capítulo se trataron conceptos relacionados al fenómeno de luminiscencia existente en el ion Europio divalente en una matriz de cristal de halogenuros alcalinos; así como lo que sucede al someterse a presión el cristal. La modificación de las estructuras atómicas en los halogenuros alcalinos, debidas a la aplicación de una

CAPÍTULO II: ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DEL IÓN EUROPIO DIVALENTE

presión considerable, la posición de cada uno de los iones participantes se desplazan de su sitio dando lugar a nuevos centros de emisión.

Es importante mencionar que para producir algún cambio de estructura, de fase o cualquier modificación en la muestra, las presiones necesarias son de los Mega Pascales, llegando por lo general a necesitar presiones de los Giga Pascales (1×10^4 atmosferas), para producir algún cambio importante. Es por eso que en este trabajo se utiliza la Celda de alta presión para lograr cambios significativos en el cristal de KBr:Eu^{2+} y presente efectos de luminiscencia.

REFERENCIAS

- [1] García Solé J., Bausá L. E. y Jaque D. "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids". Ed. John Wiley and Son, Englad, (2005).
- [2] Jon H. Eggert, Kenneth A. Goettel, and Isaac F. Silvera, "Ruby at high pressure. I. Optical line shifts to 156 Gpa". Lyman Laboratory of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts. (1989).
- [3] Chen C., Teo K.L., Chong T.C., Wu Y.H., and Low T.S.. Carey R., Newman D.M., Viney I., Wu J. P., and Bickerton J. "High-pressure luminescence studies in CaS doped with Eu^{2+} ". Journal of Applied Physics. Vol 93. No 5. pp: 2559-2561. (2003).
- [4] Fu Hai Su, Wei Chen, Kun Ding, and Guo Hua Li . "New Observations on the Pressure Dependence of Luminescence from Eu^{2+} Doped MF_2 (M = Ca, Sr, Ba) Fluorides". Journal of Physics Chemistry. No 112. pp: 4772-4777. (2008).
- [5] Schwob, P.; Vogt, O. "Magnetic Properties of the Europium Chalcogenides under Hydrostatic Pressure". Journal of Applied Physics. Volume: 40, Issue: 3. pp: 1328-1329. (1969).
- [6] Menyuk, N.; Dwight, K.; Kafalas, J. A. "Magnetic Properties of Europium: Pressure and Impurity Effects". Journal of Applied Physics. Volume: 42, Issue: 4. pp: 1301-1302. (1971).
- [7] Dorenbos P. "Relation between Eu^{2+} and Ce^{3+} f \leftrightarrow d- transition energies in inorganic compounds". Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology, Mekelweg 15, The Netherlands. Journal of physics: condensed matter (2003)
- [8] Itoh M., Sakurai T., Yamakami T. Fu J. "Time-resolved luminescence study of $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ nanocrystals in glass-ceramics", Journal of Luminescence No 112. pp: 161–165. (2005).
- [9] Sugano S., Tanabe Y., "Multiplets in Transition Metal Ions in Crystals", Academic Press, 1970.

- [10] Muñoz Santuiste Juan Enrique. Tesis doctoral. "Extinción de la luminiscencia del Eu^{2+} en haluros alcalinos inducida por precipitación". Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Física Aplicada C-IV Marzo, (1991).
- [11] Verlag GmbH & Co.KGaA,Weinhein. "Luminiscence: From Theory To Applications". Printed in the Federal Republic of Germany, (2008).
- [12] Murrieta S.H., Hernández A.J., Rubio O.J., Kinam, "About the properties of the Eu-ion as an impurity in non-metallic crystals". Vol. 5, 75, (1983).
- [13] Aguilar G. M., Rubio O. J., López J. F., García-Solé J. and H. Murrieta. *Solid State Comm.* 44 141, (1982).

CAPITULO III

CELDA DE ALTA PRESION (DAC)

RESUMEN

En este capítulo se introduce el concepto de presión, antecedentes acerca de la Celda de Alta Presión (tipos de Celdas que existen), la descripción de esta técnica utilizada en la medición de presión, los medios transmisores de presión y la importancia de utilizar los diamantes en dichas celdas para el estudio del Europio divalente en matrices de KBr en función de la presión.

INTRODUCCIÓN

La presión es una forma de medida en termodinámica que puede ser evaluada a través de otros parámetros termodinámicos como Volumen o Temperatura.

La presión es definida como una fuerza aplicada en un área determinada; o en el área de la termodinámica puede ser expresada como

$$dA = -SdT - PdV \quad (3.1)$$

Donde A es la función de Helmholtz o de energía libre, o función trabajo. Para los casos isotérmicos donde la temperatura permanece constante y solo varia el volumen, la ecuación anterior se reduce a

$$dA = PdV \quad (3.2)$$

$$P = F/S \quad (3.3)$$

donde S es la área y F es la fuerza aplicada en dicha área [1].

La generación de presión en un medio se clasifica en dos tipos; estáticas y dinámicas. En la primera, la presión aplicada al sistema se mantiene constante en determinado tiempo y la presión dinámica, se presenta en periodos muy cortos de tiempo y son mucho mayores que las presiones estáticas.

En lo que se refiere al estudio del material a describir, para hacerle ejercer una presión, se usara una técnica que consiste en un DAC (Celda de Yunque de Diamante).

3.1. ANTECEDENTES DE LA CELDA DE ALTA PRESIÓN (DAC)

La celda de alta presión es el dispositivo más utilizado en técnicas de espectroscopia óptica, para conocer medidas en alta presión. Esta técnica permite conocer presiones altas con máximos aproximados de 1 Mbar [1]. Además, la importancia radica en que se consiguen presiones elevadas y esto es debido a que se utilizan muestras pequeñas (~50 μm)

La celda de alta presión tiene sus inicios aproximadamente hace 50 años, desarrollada por Alvin Van Valkenburg y Charles Weir de la Agencia Nacional de Estándares en Washington DC [1].

3.1.1 TIPOS DE CELDAS

3.1.1.1 CELDA NBS

La Figura 3.1 muestra el sistema de celda diseñado por Piermarini y Block en 1975. Consiste en una placa rectangular aproximadamente de 16x6 cm, con 2 cm de espesor, de un acero 4340 o Vascomax 300, con una apertura adecuada que es colocada de tal forma que se pueda ejercer una fuerza mediante pistones.

La fuerza es producida por compresión mediante un juego de tornillos. Donde la fuerza aumenta a una razón del doble mediante el mecanismo de brazo – palanca y el pistón que ocasiona una fuerza sobre la placa de acero (*gasket*). La presión que se ha alcanzado con este sistema es de 500 kbar (50 GPa).

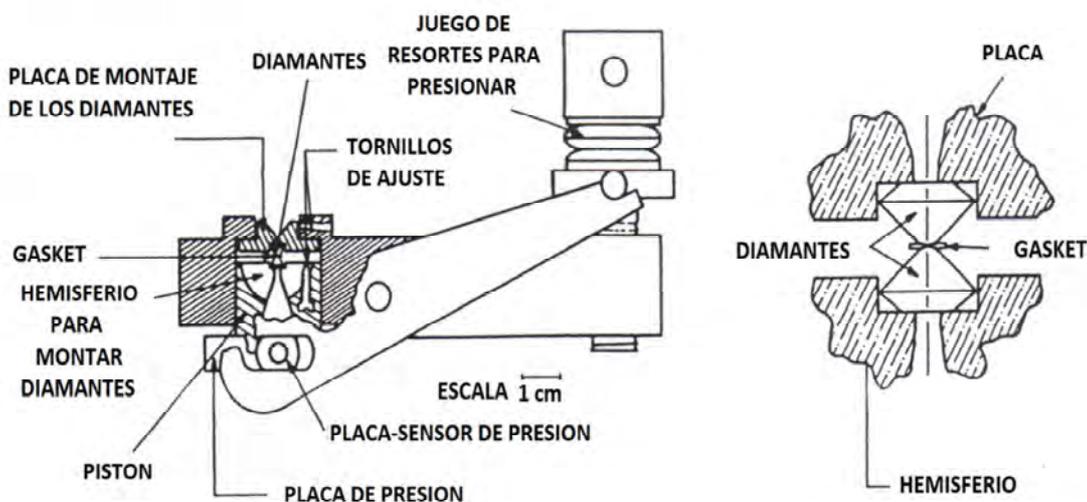


Figura 3.1. La figura de la izquierda muestra la primer celda desarrollada por Piermarini y Block (Celda NBS). La figura de la derecha muestra la vista frontal del yunque de diamantes.

3.1.1.2 CELDA BASSETT

La Figura 3.2, muestra el tipo de celda Bassett, el cual fue introducido por Bassett, Takahashi y Stook en 1967, consistía en una pieza en forma de rosca al cual se ejercía una fuerza sobre los yunques de diamante. La pieza usualmente era de acero inoxidable, ésta comprimía el cuerpo principal del DAC, y permitía una apertura donde podía desplazarse un pistón libremente. La cabeza permitía un movimiento traslacional y angular para centrar y alinear los diamantes. La alta presión dependía de la placa o *culet* del diamante.

Este dispositivo se ha usado para estudios de rayos X, microscopia, estudio de minerales, etc.

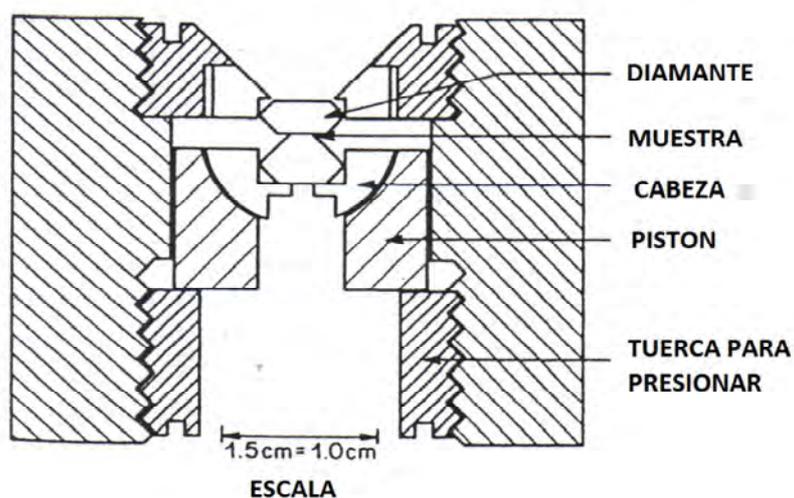


Figura 3.2. Celda Tipo Bassett, con cabeza de medio cilindro, para la alineación de los diamantes.

3.1.1.3 CELDA MAO BELL

La Figura 3.3 muestra la celda desarrollada por Mao y Bell en 1978, en el laboratorio de Geofísica en Washington. De forma análoga a la celda de Piermarini y Bell, este tipo de celda consistía en un mecanismo de brazos con resortes que ejercían palanca. Tenía una longitud de 60 a 70 cm y era desmontable.

El yunque centrado y alineado era logrado por traslación e inclinación de dos piezas de carburo de tungsteno (RC60). Su sistema de brazos junto con el arreglo de cilindro-pistón, facilitaban la generación de la fuerza aplicada. Con este sistema se alcanzaron presiones desde 1.7 mbar (aprox 17 Pa).

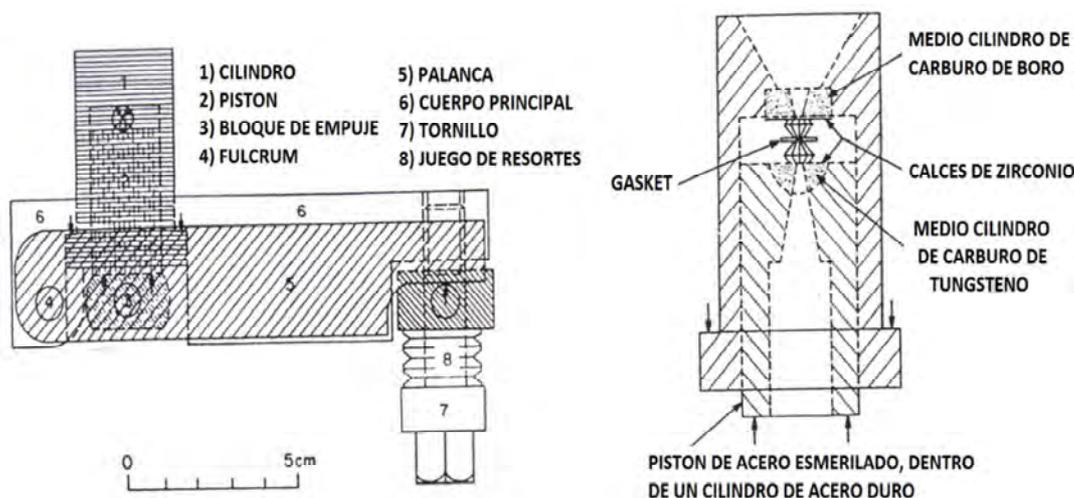


Figura 3.3. Celda Mao – Bell. La Figura de la izquierda muestra la vista seccional y la figura de la derecha muestra un ensamblaje de pistón – cilindro con diamantes.

3.1.1.4 CELDA SYASSEN-HOLZAPFEL

En la Figura 3.4 se muestra el sistema usado por Huber, Syassen y Holzapel (1977). La fuerza es generada por un mecanismo de roscas y palancas; en el cual dos roscas están conectadas a la partes frontal y trasera de dos soportes, y estos giran sincronizadamente por un juego de engranes empujando los soportes en el mismo momento. De forma consecutiva, la compresión de los 2 soportes mueven el pistón y generan la presión. La geometría especial de estas palancas, roscas y soportes generaban una enorme fuerza aplicada, arriba de los 5 kN. La capacidad de esta celda permite obtener presiones encima de los 50 GPa.

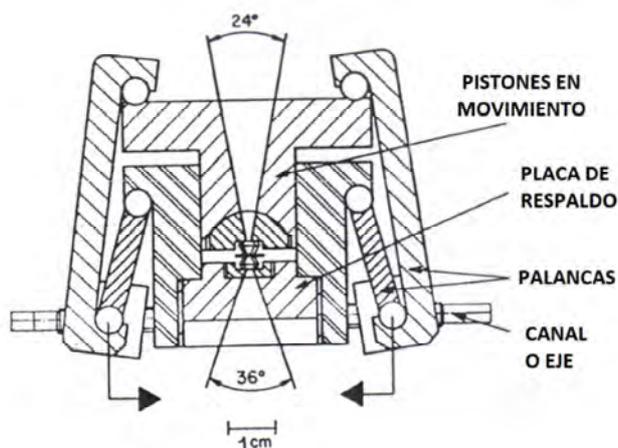


Figura 3.4. Celda Syassen – Holzapel

3.1.1.5 CELDA MERRILL-BASSETT

La Figura 3.5 muestra un DAC, implementado por Merrill and Bassett en 1974, el cual consistía en 3 tornillos que empujaban dos platinas juntas, apretándolas, empujando a los dos yunques de diamantes. Este sistema es muy compacto y es usado para estudios de difracción de rayos x.

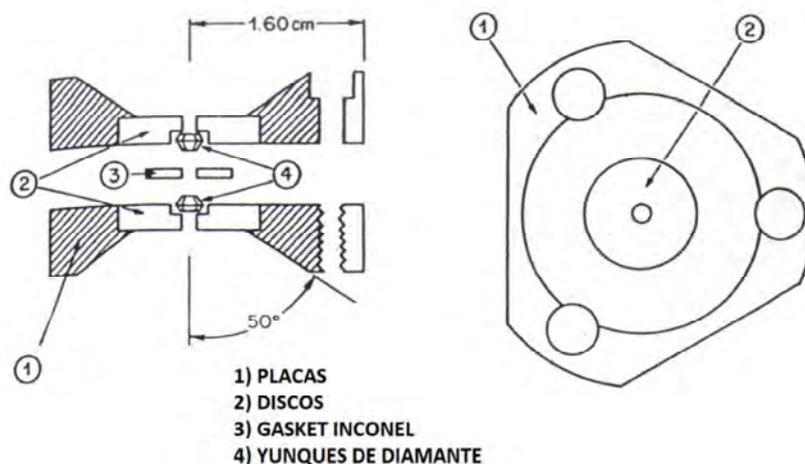


Figura 3.5. Celda Merril – Bassett utilizado para estudios de rayos X para un cristal simple.

Otros sistemas de DAC han sido diseñados en los cuales un sistema de pistones genera una presión hidráulica. Aunque se han limitado las aplicaciones de estos sistemas debido a la introducción de la escala de rubí que se usa para la calibración de estas celdas.

3.2 DESCRIPCIÓN DE LA CELDA DE ALTA PRESIÓN

La celda de alta presión tiene un funcionamiento simple, y ésta consiste principalmente en dos diamantes monocristalinos de alta calidad que sirven como yunques, estos diamantes tienen excelente calidad óptica, debido a que prácticamente son transparentes para la región del espectro visible, es decir no absorbe energía en esta región, y por otro lado, la dureza de este material es elevada, con lo cual se garantiza que se puede ejercer una gran presión, sin que se puedan dañar los diamantes y mucho menos, la muestra a analizar.

Las caras de los diamantes deben ser totalmente paralelas y planas (Figura 3.6), mediante un sistema de pistón o de prensa, los diamantes presionan el *gasket*, el cual tiene un orificio de aproximadamente 300 [µm] donde se encuentra la muestra a estudiar.

El principio básico de las DAC consiste en colocar una muestra entre las caras paralelas planas de los 2 diamantes que se encuentran en lados opuestos, el cual es sometido a presión cuando la fuerza ejercida jala a los dos lados puestos al mismo tiempo.

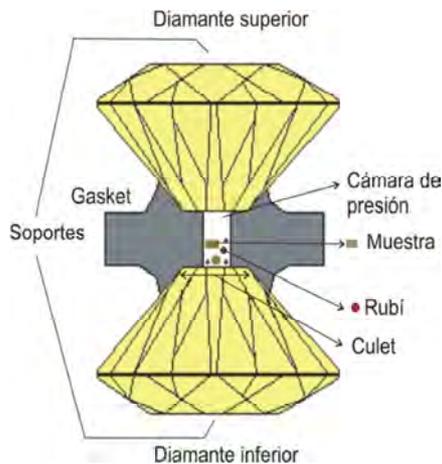


Figura 3.6. Diagrama que muestra completamente como está formado una celda de yunque de diamante (DAC).

La importancia del trabajar con los diamantes es debido a su dureza, ya que soportan presiones del orden de los GPa sin tener algún cambio significativo en su estructura cristalina, también suele usarse zafiro.

3.2.1 DIAMANTES

En el DAC, los diamantes son de suma importancia, debido a que actúan tanto como el medio de soporte de la presión y como ventana óptica. La transparencia de los diamantes permite el estudio de materiales en toda la gama del espectro electromagnético de forma directa en el DAC, a altas presiones de forma estática, no sólo a través de técnicas visuales y mediciones del índice de refracción, sino también por técnicas de dispersión, por ejemplo: difracción de rayos X, por espectroscopía de absorción IR incluyendo, fluorescencia y Raman [1].

En el caso de IR, los diamantes más puros sin impurezas de nitrógeno, son el tipo IIa. Por desgracia, estos diamantes tienen una tendencia a romperse con facilidad por lo que no siempre se utilizan como yunques para una alta presión.

Los yunques más fuertes contienen una cantidad razonable de impureza dispersas uniformemente con el nitrógeno contenido dentro del diamante; estos diamantes son de tipo I.

En estos diamantes las impurezas provocan una absorción considerable en la región del infrarrojo medio. Incluso los diamantes Tipo IIa absorben en el infrarrojo medio, entre la región de los $2400\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$, como se muestra en la Figura 3.7. [6].

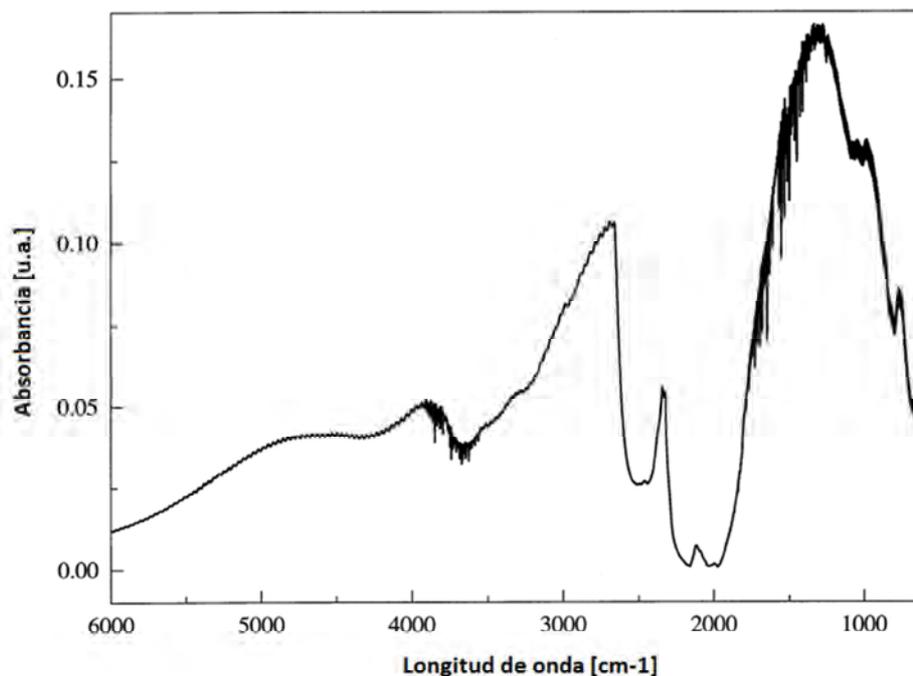


Figura 3.7. Espectro de absorción de los diamantes tipo IIa en un DAC. Se muestra las bandas de absorción en la región de $2400\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$.

Los diamantes de Tipo IIb, son los más caros y han demostrado ser mejor en la dureza en algunos casos.

Otro material utilizado para la alta presión es el zafiro. En comparación con los diamantes Tipo II, la ventana óptica del zafiro muestra mucho menos fluorescencia sobre un rango de líneas de excitación láser. Sin embargo, el uso de este tipo de material zafiro como yunque, está limitada a una presión máxima de 12 kbar (aprox 1.2 GPa) [1].

Se han empleado diversos materiales en las celdas de alta presión como yunques, como el cristal de circonio utilizado en las celdas, con éste, se ha logrado alcanzar una presión máxima de 132 kbar (aprox 13.2 GPa) [4].

3.2.2 GASKET

La introducción de los *gaskets* ha permitido el estudio de cristales y fluidos, ya que en dichos *gaskets* van colocados las muestras que se requieren analizar, de aquí la importancia de dicho material.

En el *gasket* se crean ciertas condiciones hidrostáticas, minimiza los gradientes de presión a través del área de la muestra [5].

Los *gaskets* están hechos de acero inoxidable, inconel o renio, por ejemplo, a menudo se pre-indentan o se marcan, antes de perforar el orificio central donde se coloca la muestra.



Figura 3.8. *Gasket de acero inoxidable de 2.4 cm de diámetro y espesor de 500 μm , utilizado en la DAC.*

El espesor del *gasket* y el tamaño del agujero perforado se determinan, en parte, a la presión máxima que se alcanza. Como los DACs se someten a presión para llegar a presiones cada vez mayores, la cara de la *culet* de yunque de diamante se hace más pequeño y lo mismo ocurre con el agujero del *gasket*.

Por ejemplo, los yunques de diamante con 50 μm de *culet* se requieren para experimentos del orden de presiones de Mbar por lo cual los *gaskets* deben tener una perforación de alrededor de 25 μm . Como los agujeros del *gasket* se hacen más pequeñas, la tarea de perforar el agujero se hace más difícil y consume mucho tiempo, y como resultado, nuevos métodos de perforación también se exploran [6].

3.2.3 MEDIOS DE PRESIÓN

En la mayoría de dispositivos de alta presión, las presiones que se generan son en el sentido uniaxial, para lo cual, los medios de transmisión de presión tiene una gran importancia para traducir la presión en un esfuerzo que se distribuye de manera uniforme.

Los medios de transmisión de la presión son importantes para los experimentos a partir de los 100 kbar (aprox 0.1 GPa), donde existen gradientes significativos de presión. Los medios para la transmisión de presión varían, pueden ser gases, líquidos o sólidos. Tienen que ser químicamente inerte, no tienen que penetrar dentro de las muestras o

en los materiales de construcción de la celda, tienen baja o nula compresibilidad y son fáciles de manejar dentro de la DAC, para la alta presión.

Los gases son los más difíciles de trabajar ya que se requiere de un dispositivo para manejar el gas dentro de la celda. Entre los tipos de gases más usados se encuentran el helio. Sin embargo, tiene sus ventajas el trabajar con gases debido a que éstos tienen baja viscosidad y no afectan para nada la presión medida.

Los líquidos son la opción más práctica en los medios de transmisión de la presión. Los líquidos puros, de un solo componente tienden a cristalizar a presiones relativamente modestas, mientras que una mezcla de líquidos puede ser llevado a presiones muy por encima de la presión de congelación de los componentes individuales o mezcla de líquidos.

Bajo compresión, la viscosidad de estas mezclas tiende a aumentar exponencialmente, formando eventualmente pequeños cristales (cristalización de líquidos). La viscosidad de la mezcla es importante, si es demasiado baja, la muestra fluirá en el DAC durante el análisis, mientras que, si es demasiado grande, pueden surgir otros problemas.

Una mezcla de etanol y metanol en una relación de 4:1 es uno de los más comunes en los medios de transmisión de presión. A temperatura ambiente, el punto de transición vítrea es ~104 kbar, pero en algunos casos, la viscosidad puede ser muy grande por ~70 kbar [7].

Otros fluidos utilizados en el DAC son nujol y siliconas. La elección del medio de transmisión de presión a menudo depende del límite de presión a la que se quiere investigar. Por ejemplo, un fluido de silicona se puede utilizar para crear condiciones hidrostáticas de hasta 150 kbar [8].

3.2.4 CALIBRACIÓN

La necesidad de un calibrador de presión secundaria en la determinación de las presiones internas en las DAC y otros dispositivos de alta presión se hizo presente cuando se empezó a utilizar las DAC como instrumento medidor de la presión.

Las altas presiones se considera que son por encima de 1 kbar (0.1 GPa). Idealmente, el indicador de presión debe mostrar una respuesta bastante lineal de algunas propiedades bajo altas presiones estáticas, y no requiere un volumen de muestra grande, ya que la cámara de muestra del DAC es obviamente pequeña. La precisión de la calibración depende de la precisión con la que se pueda medir la propiedad física (muestra) y la velocidad a la que cambia esta propiedad bajo compresión.

Entre los métodos confiables de calibración de la presión en el rango de 100-300 kbar se encuentra un medidor de presión de rayos-X. El NaCl es un sólido de alta simetría, que muestra un cambio de volumen continuo bajo compresión hasta su transición de fase a la estructura de CsCl a 294 kbar. El espaciado reticular de NaCl se puede utilizar para la determinar la presión, haciendo uso de la ecuación de estado de Decker para NaCl [9].

En espectroscopia óptica, un manómetro conocido son las líneas de fluorescencia del rubí. A presión ambiente, las líneas de fluorescencia R1 y R2 del rubí se encuentran en 694.2 nm y 692.6 nm, respectivamente.

La ecuación utilizada para la calibración del rubí en términos de la presión es:

$$P(GPa) = \frac{1904}{B} \left\{ \left[1 + \frac{\lambda_o + \Delta\lambda}{\lambda_o} \right]^B - 1 \right\} \quad (3.4)$$

Donde λ_o es la longitud de onda medida a 1 bar y B es 5 para presiones no hidrostáticas. [10].

Otro método, que no requiere la adición de material a la cámara de la muestra, por lo que una muestra extra se puede adicionar a la cámara, es la línea de Raman del diamante se ha demostrado que tienen una respuesta lineal a la presión en el intervalo de 50-200 kbar [11].

Varios modelos matemáticos se han propuesto para relacionar los efectos de la dependencia de la presión de los modos normales de vibración de sólidos para el cambio de la presión de la línea de diamante [12].

3.3 TÉCNICA MEDIANTE EL DAC

En la DAC se usa el *gasket* de acero inoxidable T301 de 500 μm de espesor con un orificio de 300 μm de diámetro que funciona como la cámara de alta presión, donde se coloca un chip muy pequeño de rubí y la muestra a estudiarse.

Posteriormente, la cámara del *gasket* será llenado con cierta cantidad de aceite de silicio, y se sellara con los diamantes para ser sometidos a ciertas presiones y poder observar el comportamiento mediante otras técnicas espectroscópicas, como la espectroscopia óptica y observar la respuesta de excitación de la muestra a estudiar junto con el rubí que funciona como manómetro.

Un aspecto importante consiste en excitar las muestras de interés en 355 nm debido a que el espectro de absorción del Eu^{2+} presenta una banda en esa región, puesto que se pretende observar el comportamiento de la luminiscencia.

CONCLUSIÓN

La celda de alta presión es utilizada con la finalidad de someter muestras cristalinas orden de micras, para ser sometidas a presión del orden de los GPa, sin esta herramienta, no se alcanzarían altas presiones.

En la DAC el rubí desempeña un factor importante, nos indica la posición en las líneas de emisión R1 y R2 en longitud de onda, obteniendo de ellas la presión directamente, esto favorece en nuestro experimento como se verá en los siguientes capítulos.

REFERENCIAS

- [1] Edwars Clare M., Butler, Ian S., "Pressure-tuning spectroscopy of inorganic compounds: a summary of the past 15 years." *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier. 199 pp 1-53. (2000).
- [2] Hazen, R.M., "The Diamond Makers", Cambridge University Press, Cambridge, (1999).
- [3] Jayaraman, A., "Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations". *Review of Modern Physics*, Vol 55 (1). pp 65-75. (1983).
- [4] Russell T.P., Piermarini G.J., *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997).
- [5] Dunstan, D. J. (1993). "Recent developments in diamond-anvil cells." *High pressure chemistry, bio-chemistry and materials science* No 401: Ch. 30, pp. 79-99. (1989).
- [6] Lorenzana, H.E., Bennahmias, M., Radousky, H., "Producing diamond anvil cell gaskets for ultrahigh-pressure applications using an inexpensive electric discharge machine." *Review of Scientific Instruments* No 65(11), pp: 3540-3543. (1994).
- [7] X.B.Wang "Near infrared excited microRaman spectra of 4:1 methanol ethanol mixture and Ruby Fluorescence at high Pressure". *Journal of applied Physics*. Vol 85, No 12. (1999).
- [8] Ragan, D.D., Clarke, D.R., Schiferl, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996).
- [9] D.L. Decker, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 5012. D.L. Decker, *Journal of Applied Physics*. No 42 (1971).
- [10] Mao, H.K. Bell, P. M., Shaner J.W. and Steinberg D.J. "Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar." *Journal Applied Physics*. Volume 49(6). pp 3276-3283. (1978).

- [11] S.K. Sharma, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu, J. Raman Spectroscopy. No 16, (1985).
- [12] Sherman, W. F. and Staidmuller, A. A., "Experimental Techniques in High Pressure Research", John Wiley, Chichester, (1987).

CAPITULO IV

TECNICAS EXPERIMENTALES

RESUMEN

En este capítulo se explica a detalle las medidas necesarias para el manejo de la celda de alta presión, las técnicas de espectroscopia óptica para el estudio de luminiscencia en el cristal de KBr:Eu^{2+} , y los equipos utilizados para la realización de los diferentes experimentos para obtener resultados en función de la presión.

INTRODUCCIÓN

Entre los aspectos importantes que se tienen que considerar se encuentran por una parte la selección de la muestra a analizar, el tratamiento al que se es sometida dicha muestra y por ultimo la técnica para aplicar espectroscopia óptica a la muestra (absorción, excitación y emisión), el uso de los equipos y el manejo adecuado de éstos. Es importante mencionar que para conocer el valor de la presión dentro de la celda de alta presión se utiliza el rubí, que sirve de calibrador o manómetro.

Las investigaciones muestran que es posible determinar con una buena precisión la escala de presión usando al rubí como manómetro, las escalas alcanzadas se han realizado hasta 156 GPa [1].

4.1 MUESTRA DE KBr:Eu^{2+}

Las muestras de Bromuro de Potasio dopado con europio divalente, KBr:Eu^{2+} , fueron crecidas por el método Czochraski en el Instituto de Física en la UNAM. En dicho proceso, el ión de Europio fue introducido por adición de polvo de Bromuro de Europio (EuBr_2).

Los iones de europio divalente Eu^{2+} entran en la red sustituyendo al potasio y crean una vacancia positiva para compensar la carga en el cristal.

En la Figura 4.1 se muestra un cristal de KBr:Eu^{2+} , donde se tomó una sección y se dividió en tres partes, en dirección del eje Z; separándose de acuerdo a la cantidad de impurezas medidas en partes por millón (ppm).

El cristal de KBr:Eu^{2+} se dividió en 3 partes; la superior con aproximadamente 120 y 170 ppm, la central con aproximadamente 170 a 350 ppm y la parte inferior con

proporciones de más de 350 a 600 ppm. La dispersión en los valores de la cantidad de impurezas se debe al efecto de segregación de los iones en el cristal, así las impurezas tienden a precipitarse en la parte inferior del cristal.

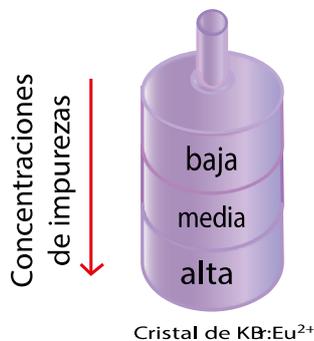


Figura 4.1. Concentraciones de impurezas en el cristal de KBr:Eu^{2+} .

4.1.1 TRATAMIENTO TÉRMICO.

El tratamiento térmico que se aplicó a las muestras; se conoce como método de *quenching* o templado, el cual consiste en poner una muestra a cierta temperatura durante un tiempo determinado y enfriar rápidamente.

Las medidas que se deben tomar en cuenta antes de realizar este tipo de procedimiento es: controlar la temperatura del horno a la cual se someterán dichas muestras por medio de un termopar.



Figura 4.2. Imagen que muestra el horno utilizado en el tratamiento térmico.

El tratamiento de disolución térmica aplicado a las muestras fue de ~ 500 °C por una hora, con la finalidad de que las agregaciones o precipitaciones que se hayan realizado durante el crecimiento o almacenamiento se disuelvan y los iones de europio se distribuyan uniformemente a lo largo de la muestra. Posteriormente, la muestra es enfriada rápidamente con nitrógeno líquido para congelar o lograr mantener por más tiempo una distribución uniforme de las impurezas en el cristal, a este estado se conoce como estado de dipolos libres.

4.2 MEDICIÓN DE LA PRESIÓN

Para la parte de la medición de la presión es necesario tener una referencia o forma de calibración; esto se logra por medio de la ecuación de estado de Decker [2] para una estructura cristalina, $P=2.746 (\Delta\lambda)$, donde P se da en kbar y $\Delta\lambda$, en Å, la cual se determina por la fluorescencia del rubí, midiéndose de este modo la presión del material.

Hace más de 40 años Forman (1972) y Barnett (1973), introdujeron al rubí como medidor de presión y lo compararon con la ecuación de estado de Decker para el NaCl superior a 19.5 GPa. Este método consiste en medir el desplazamiento de las líneas R del espectro de fluorescencia del rubí, las cuales están a 6942 Å para la línea R₁ y 6928 Å para la línea R₂, a presión ambiente. Ellos encontraron que la línea R₁ se desplazaba casi linealmente con la presión con un coeficiente de $dP/d\lambda = 2.746$ kbar Å⁻¹ o $d\lambda/dP = 0.364$ Å kbar⁻¹, como se muestra en la Figura 4.2 [3].

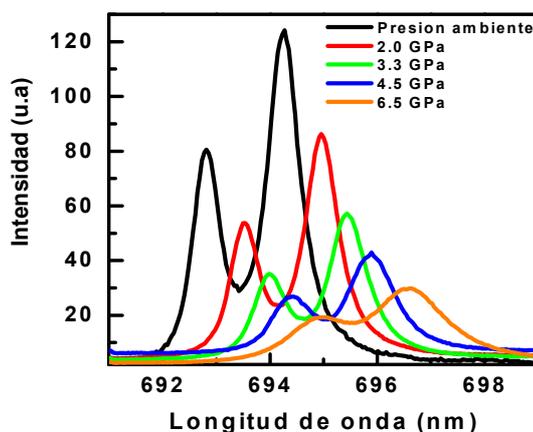


Figura 4.3. Espectro de emisión del rubí en función de la presión.

Hay que hacer notar que primero se necesita conocer el espectro de absorción del rubí para excitarlo y obtener su espectro de emisión y calibrarlo a la presión ambiente del lugar donde se encuentra.

La ecuación de estado con la que se logra medir la presión dentro de la celda es la 3.4, mencionada en el capítulo anterior, donde se consideran condiciones de presiones no hidrostáticas [4], que es nuestro caso, debido a que el *gasket* es como un cilindro y los diamantes son las tapas, las cuales aplican una presión unidireccional.

4.3 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Para el completo análisis en espectroscopia óptica se tienen en cuenta tres aspectos importantes; absorción, excitación y emisión de energía en la muestra a analizar.

4.3.1.- ABSORCIÓN

La obtención de los espectros de absorción fue inmediatamente después de haber terminado el proceso de templado. Los espectros de absorción se obtuvieron para cada una de las muestras a analizar.

Para obtener los espectros de absorción se utilizó el espectrofotómetro de doble haz, UV - VIS-NIR Cary 5000 (Varian) que se muestra en la Figura 4.4, que tiene un intervalo de detección de 175-3300 nm y una resolución de ancho de banda espectral de 0.01 nm.



Figura 4.4 Espectrofotómetro de doble haz, UV - VIS-NIR Cary 5000 (Varian)

Los parámetros que utilizamos para este espectrógrafo fueron:

Longitud de onda: 200 - 600 nm

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

Modo Y: Ymin = 0, Ymax = 4

Desviación estándar de < 0.005 nm

Resolución de 0.01nm

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

Los espectros de absorción obtenidos fueron guardados en el formato Ascii (CSV), para después analizarlos con el programa OriginPro8. De cada espectro se obtienen las bandas de baja y alta energía y el valor espectroscópico 10Dq correspondiente a cada muestra, presentados en el siguiente capítulo.

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

$$N(\text{ppm}) = A \alpha_m (\text{cm}^{-1}) \quad (4.2)$$

donde;

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

$\alpha_m = (2.303D_o)/x$

D_o = densidad óptica

x = espesor de cristal en cm.

4.3.2.- EMISIÓN Y EXCITACIÓN

Para obtener los correspondientes espectros de emisión y excitación se requiere de la utilización de los equipos siguientes: Un espectrofotómetro para análisis de fluorescencia también conocido con el nombre de espectrofluorímetro, FluoroMax-3 Choriba Jobin Yvan, que se muestra en la Figura 4.5, este equipo fue utilizado para la obtención de los espectros de emisión y excitación del cristal de KBr:Eu²⁺.



Figura 4.5 Espectrofluorimetro FluoroMax-3.

Parámetros de configuración del espectrofluorimetro:

La colección de la luz es a 90° , se obtuvieron espectros de emisión de todas las muestras que se sometieron a alta presión.

La obtención de los espectros de emisión y excitación fueron analizados en el programa OriginPro8. Obteniendo el valor de los picos de emisión y el ancho medio y las longitudes de onda de excitación que se muestran en el siguiente capítulo.

4.3.3 MONTAJE DE LA MUESTRA EN LA CELDA DE ALTA PRESIÓN

Para usar la celda de alta presión se requiere de una enorme precisión al momento de colocar el *gasket* y la muestra, debido a las dimensiones con las que se trabaja y el orden del tamaño de las muestras $<50 \mu\text{m}^3$, para lo cual se usó el microscopio con amplificación de 10X, 20X y algunas veces de 50X de la marca Docuval de Carl Zeiss.

Los *culets* de los diamantes deben de estar muy limpios, se colocan los *culets* de forma paralela y se giran los tornillos hasta lograr la paralelidad, la desaparición de los anillos de newton indican que se ha logrado colocarlos paralelamente, seguidamente se mide la altura de la celda en tres lugares diferentes a distancias de 60° entre ellos, esta altura se toma como referencia al momento de empezar con las mediciones de presión, la Figura 4.6 muestra la celda de alta presión y el *gasket*.

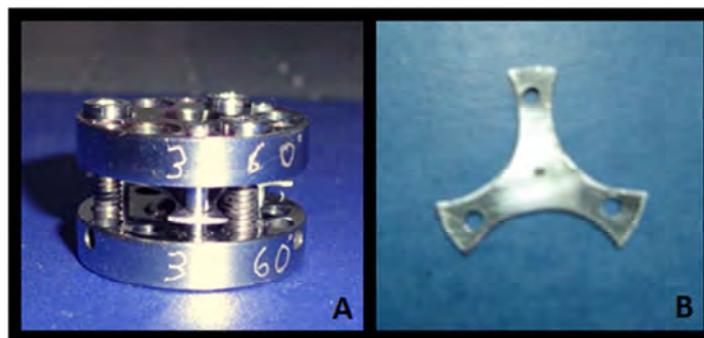


Figura 4.6. A) Celda de Alta Presión, B) Gasket.

Posteriormente se coloca el *gasket* perforado, habiéndole practicado una profunda limpieza, para evitar que las partículas de polvo o del mismo metal interfieran en las medidas a realizar.

Se indenta el *gasket*, luego se retira la tapa superior de la celda sin moverlo (para evitar que se mueva se debe sujetar el *gasket* con la celda de alta presión) en el orificio de 300 μm de altura y 300 μm de diámetro se coloca la muestra pequeña de polvo de rubí (30 μm x 30 μm x 30 μm), la muestra a analizar (50 μm x 50 μm x 30 μm), ver Figura 4.7, y el líquido transmisor de presión y después se coloca la tapa superior nuevamente, y se atornilla, se requiere que la tapa sea colocada rápidamente para evitar fugas del líquido y sobre todo garantizar que las placas de la celda estén perfectamente alineadas, para que puedan alcanzar la alta presión rápidamente evitándose fugas del líquido transmisor de presión, lo cual disminuirá la presión en la cámara del *gasket*.

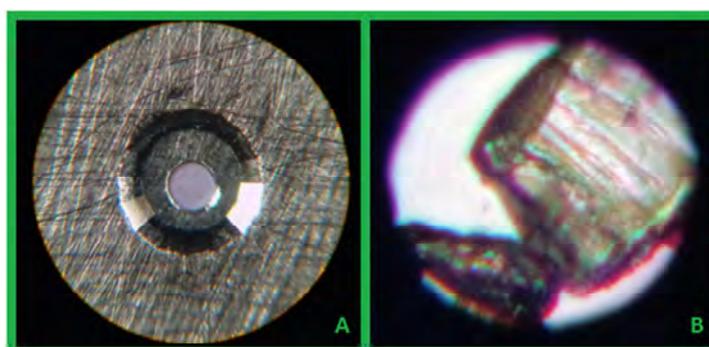


Figura 4.7. A) Muestra el orificio de un *gasket* de 500 μm de diámetro y B) Muestra el rubí y KBr:Eu^{2+} dentro del orificio del *gasket*.

Una vez ensamblada la celda, se procede a medir la altura, y restarle la referencia para saber que estamos por debajo de la medida de indentación (300 μm) esto asegura que el líquido no se evaporará ni se escapará de la cámara.

Una vez lista la celda se debe obtener los respectivos espectros de emisión.

4.3.4 EMISIÓN EN LA CELDA DE ALTA PRESIÓN

Una vez colocada las muestras dentro del orificio del *gasket* y ensamblada la celda de alta presión, primeramente para la excitación del rubí se procede a utilizar el láser de 405 nm, el equipo monocromador de 30 cm de camino óptico (SP - 2300i, Acton Research) con *software Spectra Pro* y sistema de control *Spectra Hub*, con dos rejillas de difracción, y para la detección un tubo fotomultiplicador, el diagrama experimental se observa en la Figura 4.8 y 4.9.

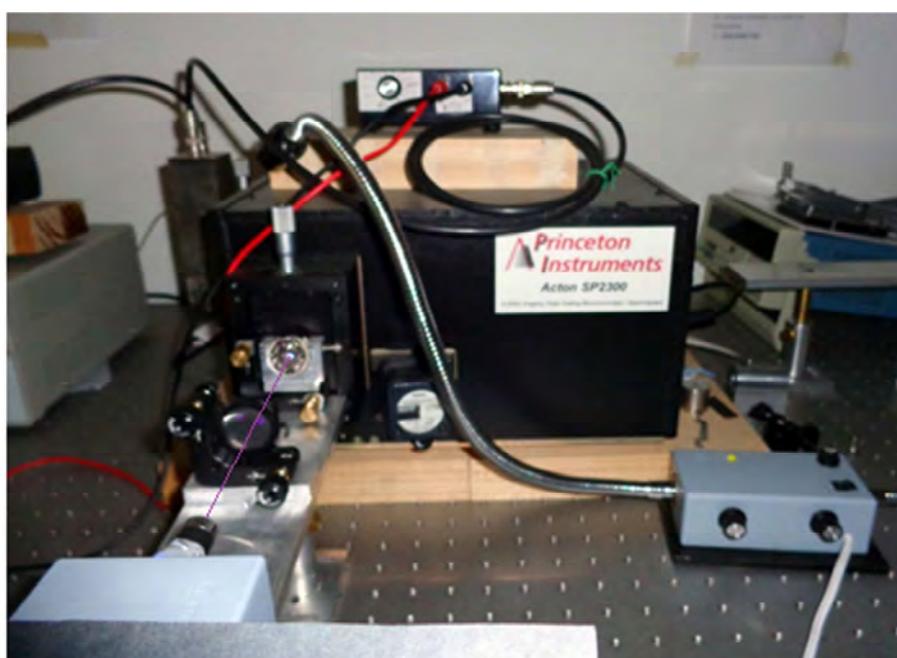


Figura 4.8 Montaje del sistema para la detección de los espectros de emisión del rubí en la celda de alta presión.

Para la excitación de la muestra de KBr:Eu^{2+} , en el cual se utiliza el tercer armónico 355 nm del láser YAG:Nd³⁺ modelo Brillant (Quantel) con una frecuencia de repetición de 10 Hz, debido a que esta longitud de onda está en el intervalo de las bandas de absorción del europio divalente. La detección es obtenida mediante una fibra óptica SMA 905, el cual está conectada al espectrómetro HR2000+ con un rango de operación de 200 – 700 nm. Posteriormente los datos recolectados son procesados mediante el software SpectraSuite del equipo HR2000+ con dicho equipo se logró obtener los espectros de emisión del KBr:Eu^{2+} , se mejoró el tiempo de adquisición de los datos y se optimizó el desarrollo de la experimentación.

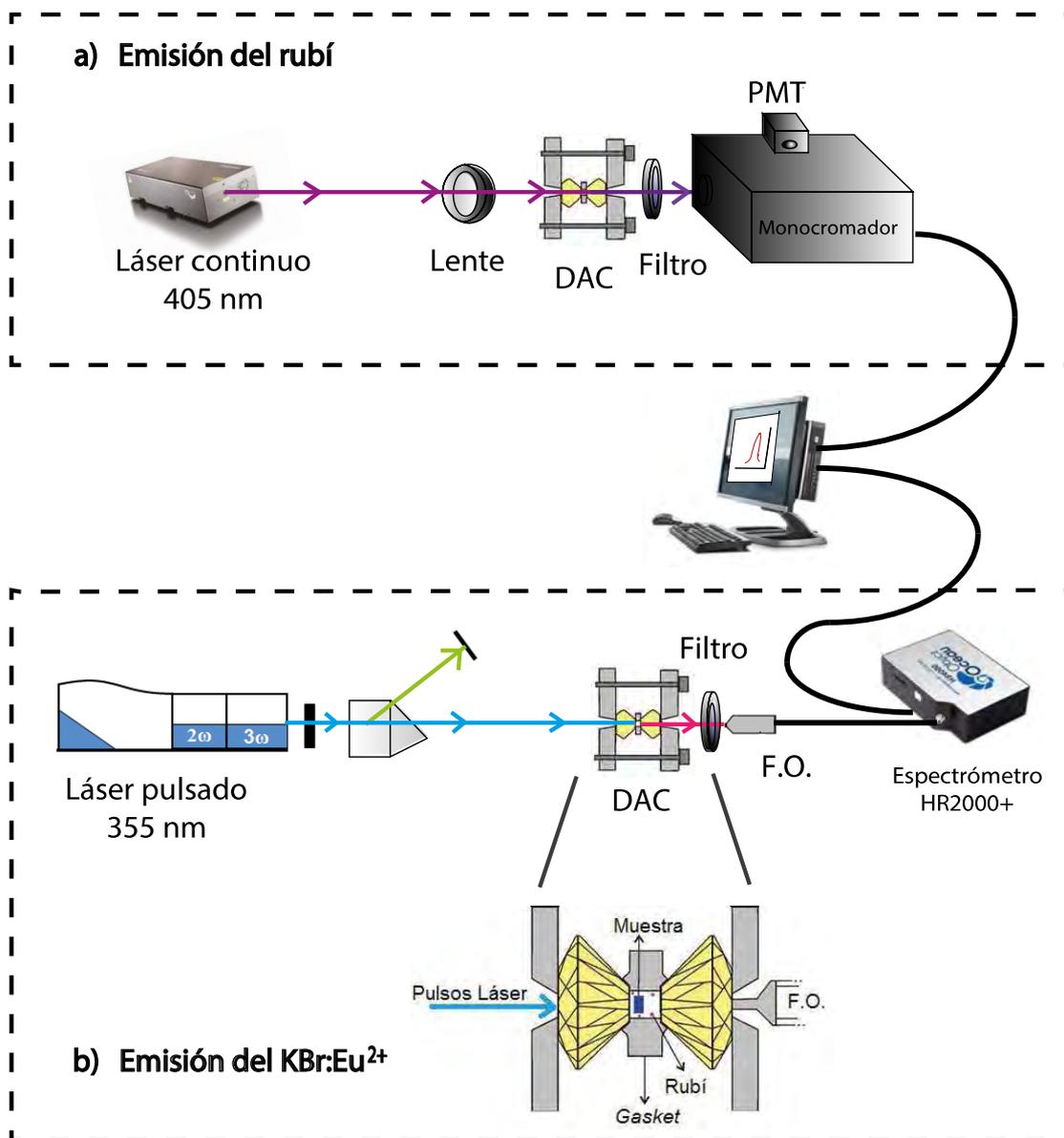


Figura 4.9 Montaje del sistema utilizado para la detección de los espectros de emisión de la muestra KBr:Eu²⁺ y rubí.

CONCLUSIÓN

Mediante la técnica de espectroscopia óptica a alta presión, se obtuvieron los correspondientes espectros de emisión del rubí y del KBr:Eu²⁺, se mejoró la adquisición de los datos, y se hizo más eficiente la experimentación, lo cual permitió tomar varias lecturas para cada una de las mediciones en función de la presión.

REFERENCIAS:

- [1] Eggert, Jon H. Goetzel, Kenneth A. Silvera, Isaac F. “Ruby at high pressure I. Optical line to 156 GPa”. Physical Review, Volume 40, number 8. Lyman Laboratory of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts. (1989).
- [2] Eremets. M. I. “High Pressure Experimental Methods” Oxford. (1996).
- [3] Piercemanini, G.J., Block, S, J.D.Barnett, and R.A.Forman. “Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar”. Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington. (1975).
- [4] Sherman W. F. and Stadtmuller A. A. “Experimental Techniques in High – Pressure Research”. Editorial John Wiley & Sons Ltd. (1987).

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESUMEN

En este capítulo se muestran los resultados de los experimentos aplicando espectroscopia óptica; se presentan los espectros de absorción y de emisión como función de la presión con muestras a concentraciones de impurezas de europio desde aproximadamente 200 a 500 ppm. Los datos han sido procesados mediante el programa OriginPro8.

5.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN

5.1.1 ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL DIAMANTE.

Como se presentó en el capítulo previo, la celda de presión trabaja con dos diamantes que hacen las veces de yunques. Tanto la luz de excitación, como la de colección atraviesan los diamantes, por ello se requiere conocer su espectro de absorción.

Dentro de los tipos de diamantes que se usan para la alta presión, están los llamados de ultra baja fluorescencia, para evitar que haya interferencia entre la respuesta del diamante y de la muestra. En este experimento se usaron los diamantes tipo Ia¹, que tienen baja fluorescencia.

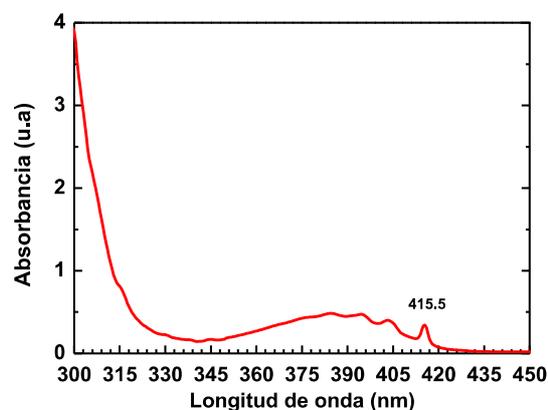


Figura 5.1. Espectro de absorción del diamante utilizado en la celda de alta presión.

¹El tipo I son los que tienen una absorción extrínseca debido a la presencia de las impurezas del nitrógeno. Hay una subclasificación, en Ia y Ib, el primero es cuando el nitrógeno está en forma de agregado (3000 ppm) y el segundo en forma sustitucional (40 ppm).

Como se muestra en la Figura 5.1, el espectro de absorción del diamante presenta una banda ancha de absorción, con un pico en 415.5 nm, pero la región de interés en este trabajo no se ve afectada, debido a que la respuesta del ión europeo está desplazada hacia el IR.

5.1.2 ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL KBr:Eu²⁺.

Las muestras seleccionadas para los experimentos fueron tratadas térmicamente mediante un *quenching* o templado; a 500 °C por una hora y enfriados en nitrógeno líquido. Primero se obtuvieron los espectros de absorción de la matriz KBr, donde solo se muestra el borde de absorción.

Posteriormente se obtuvieron los espectros de absorción del KBr:Eu²⁺; separadas en tres grupos o secciones; superior, central e inferior. En la Figura 5.2 despliega el espectro de absorción de tres muestras con baja concentración, los espectros y los parámetros de la muestra determinan la cantidad de impurezas que contienen. La Tabla 5.1 presenta los datos del cristal y su espectro, y reporta la cantidad de impurezas en cada muestra de la parte superior del cristal.

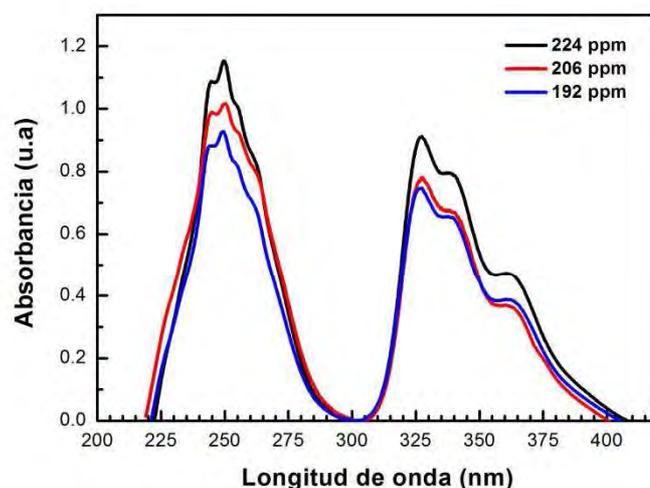


Figura 5.2. Espectro de absorción del KBr:Eu²⁺ para las muestras con baja concentración.

Muestra	Espesor (cm)	Do	N _d (ppm)
M1	0.114	1.1536	224
M2	0.109	1.0157	206
M3	0.107	0.9272	192

Tabla 5.1. Cantidades de impureza de las muestras de la parte superior del cristal de KBr:Eu²⁺.

Recordando que durante el proceso de crecimiento del cristal, por el método Czochralski, se produce segregación de las impurezas a lo largo del cristal, lo cual hace que en el mismo cristal se tengan zonas con diferentes proporciones de impurezas. Así, la Figura 5.3 muestra los espectros de absorción de la parte central de los cristales.

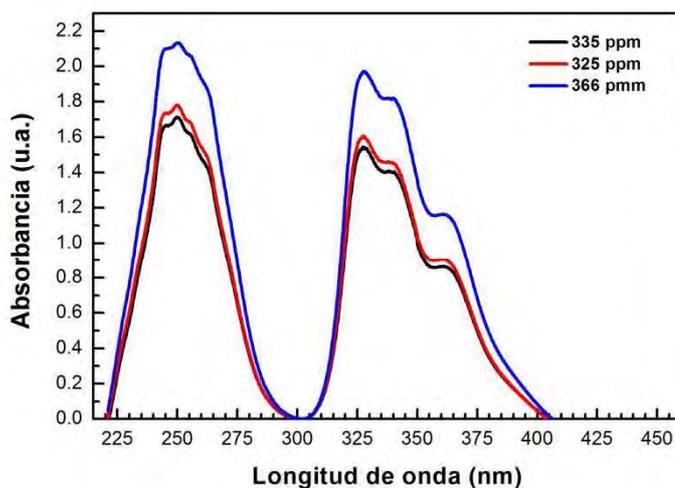


Figura 5.3. Espectro de absorción de las muestras de $KBr:Eu^{2+}$ de la parte central del cristal.

Muestra	Espesor (cm)	Do	N_d (ppm)
M1	0.113	1.7137	335
M2	0.122	1.7808	323
M3	0.130	2.1335	360

Tabla 5.2. Cantidades de impureza de la parte central del cristal de $KBr:Eu^{2+}$.

La Tabla 5.2 resume los datos medidos para el cálculo de las impurezas del cristal de la sección central.

De acuerdo al proceso de segregación de las impurezas, la parte inferior del cristal posee la mayor cantidad de impurezas como se muestra en la Figura 5.4 y Tabla 5.3.

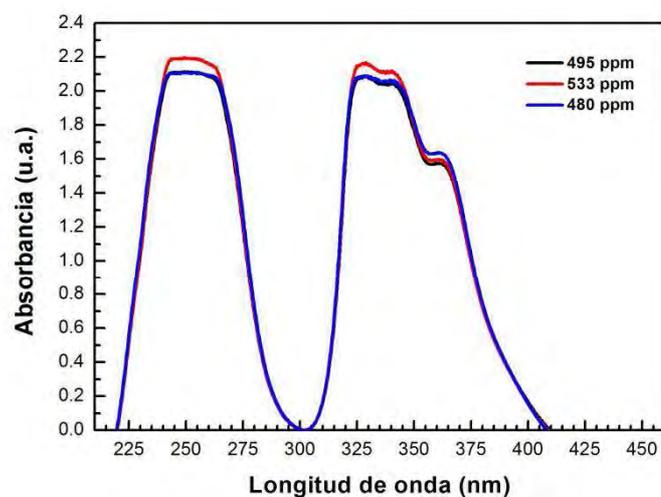


Figura 5.4. Espectro de absorción de las muestras 1, 2 y 3 de KBr:Eu^{2+} parte inferior.

Muestra	Espesor (cm)	Do	N_d (ppm)
M1	0.0943	1.7137	495
M2	0.0911	1.7808	533
M3	0.0969	2.1335	480

Tabla 5.3. Cantidades de impureza de la parte inferior del cristal de KBr:Eu^{2+} para las muestras 1, 2 y 3.

Para los experimentos se han caracterizado nueve muestras en total, tres de cada sección del cristal con proporciones de aproximadamente 200, 300 y 500 ppm. Las muestras que se usan en la cámara de alta presión no sobrepasan las 100 μm de diámetro, por lo que se utiliza un microscopio óptico para tomar un *chip* de muestra para ser colocado en la cámara de presión y realizar el experimento. Así, de cada una de las nueve muestras se tomó un *chip* de KBr:Eu^{2+} para su análisis de espectroscopia óptica.

5.2 ESPECTROS DE EMISIÓN.

5.2.1 ESPECTRO DE EMISIÓN DEL KBr:Eu^{2+}

Después que las muestras fueron templadas se obtuvieron los espectros de emisión, donde la posición de la banda de emisión es la misma para los tres grupos con diferentes concentraciones. La cantidad de impurezas no cambio el desplazamiento de longitud de onda del pico de emisión, como se observa en la Figura 5.5, la posición del pico se mantiene en 420.05 nm para las nueve muestras caracterizadas.

Así, se comprobó que la posición del pico de emisión para cada uno de las muestras de diferentes concentraciones de impureza del ión europio es la misma a temperatura ambiente (23 °C).

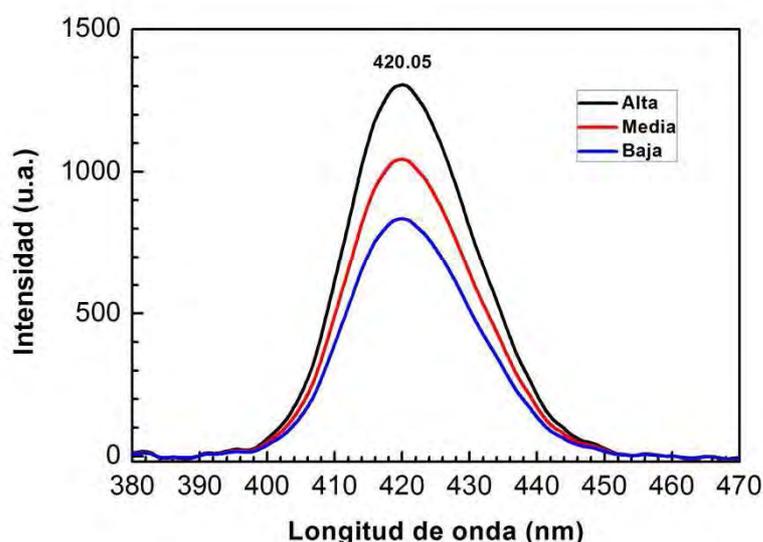


Figura 5.5. Espectro de emisión de las muestras templadas para baja, mediana y alta concentración de impurezas de Eu^{2+} .

5.2.2 ESPECTRO DE EMISIÓN DEL RUBÍ.

a) PRESURIZACIÓN.

El rubí sirve de manómetro dentro de la cámara de presión, por ello es importante conocer previamente su calibración en función de la presión. Además, ayuda a familiarizarse con el proceso de carga de la muestra en la celda. Para lo cual se tuvo que realizar las mediciones en presión de la celda a pasos muy pequeños obteniéndose los siguientes espectros de emisión del rubí (Etapa de Presurización), ver Figura 5.6.

El espectro de emisión del rubí presenta, las llamadas bandas R, las líneas R_1 y R_2 , que son angostas, tienen un desplazamiento lineal con la presión, las cuales sirven para conocer la presión a la que se encuentran. El valor de la línea R_1 sirve de referencia para calcular la presión. Primero se toma el espectro a presión ambiente para tenerla de referencia, en el D.F., la posición de R_1 es de 694.24 nm, este valor se introduce en la Ecuación de estado 3.4 del Capítulo 3 y con ello se obtendrán las presiones reportadas en los experimentos de este capítulo.

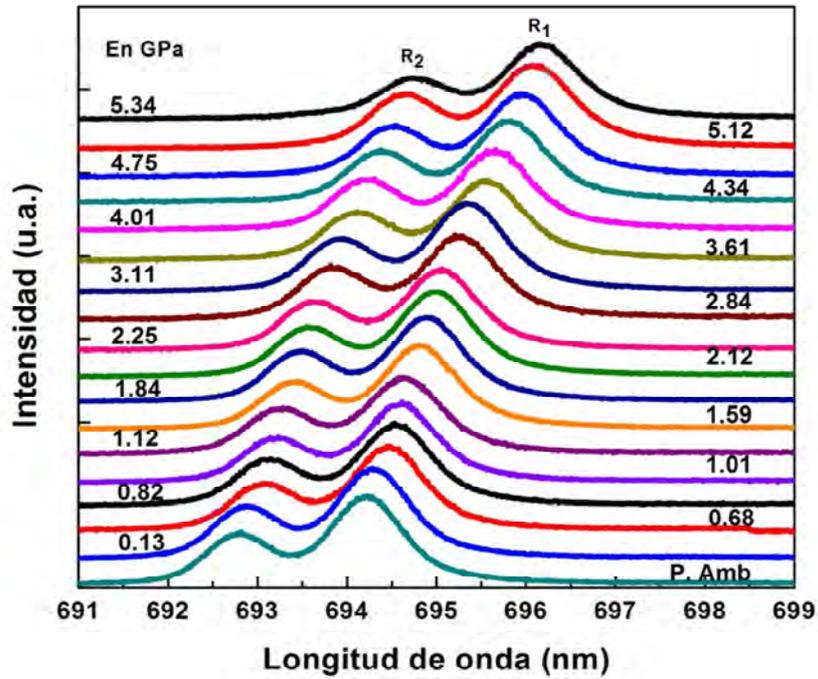


Figura 5.6. Espectros de emisión del rubí a diferentes presiones a temperatura ambiente

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)
P1	694.24	0.0001 ²
P2	694.52	0.79
P3	694.65	1.15
P4	694.78	1.51
P5	694.85	1.70
P6	695.1	2.39
P7	695.33	3.03
P8	695.61	3.81
P9	695.78	4.28
P10	695.9	4.61
P11	695.95	4.75
P12	696.09	5.14
P13	696.27	5.65

Tabla 5.4. Tabla de mediciones de la presión ejercida para los espectros de emisión del rubí a diferentes presiones.

²Presión Ambiente = 1 Atm. = 0.0001 GPa

La Tabla 5.4 muestra la posición de R_1 en función de la presión para valores desde presión ambiente hasta 5.65 GPa. Si bien las presiones a las que se quiere llegar no sobrepasan los 2 GPa, esta calibración se realiza hasta una presión más alta para asegurarse el correcto funcionamiento de la celda de alta presión y aprender a manipular los intervalos de presión, los cuales se desean que sean los más finamente posibles, es decir que se tenga una buena resolución del orden de 0.2 GPa como máximo.

b) DESPRESURIZACIÓN DEL RUBÍ

La etapa de presurización es tan importante como la despresurización porque nos permite conocer la elasticidad del rubí como manómetro, y así garantizar el resultado al repetir una medida, ver Figura 5.7. La etapa de despresurización se realiza a pasos minúsculos desde 5.34 GPa hasta presión ambiente.

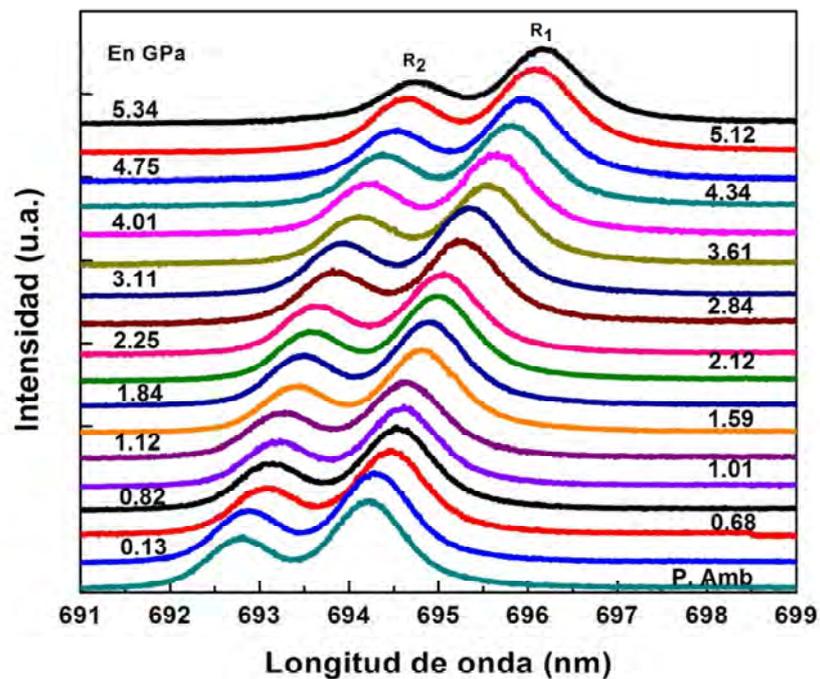


Figura 5.7. Espectros de emisión del rubí en despresurización a temperatura ambiente.

La Tabla 5.5 muestra los resultados para la etapa de despresurización. Se puede observar de los espectros de emisión del rubí, que conforme se va despresurizando la celda, la emisión tiende a su posición inicial, es decir presenta reversibilidad.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)
P1	696.16	5.34
P2	696.08	5.12
P3	695.95	4.75
P4	695.80	4.34
P5	695.68	4.01
P6	695.54	3.61
P7	695.36	3.11
P8	695.26	2.84
P9	695.05	2.25
P10	695.00	2.12
P11	694.90	1.84
P12	694.81	1.59
P13	694.64	1.12
P14	694.60	1.01
P15	694.53	0.82
P16	694.48	0.68
P17	694.28	0.13
P18	694.24	0.0001

Tabla 5.5. Tabla de mediciones en la etapa de despresurización del rubí.

5.3 ESPECTROS DE EMISIÓN DEL KBr:Eu²⁺ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN

5.3.1 PARTE SUPERIOR DEL CRISTAL - BAJA CONCENTRACIÓN DE IMPUREZAS

a) PRESURIZACIÓN.

Se tomaron tres muestras de cada grupo para observar la reproducibilidad de los experimentos realizados. La Figura 5.8 presenta los espectros de emisión de la primera muestra con 224 ppm de Eu²⁺, como se observa en la gráfica, la intensidad disminuye, el pico máximo de emisión se desplaza hacia el IR y el ancho de banda tiende a aumentar. La posición del pico de emisión se recorre desde 420.05 nm a presión ambiente hasta 434.39 nm a 2.53 GPa.

La Tabla 5.6 proporciona los datos obtenidos de los espectros de emisión en función de la presión medida con la ecuación de estado del rubí.

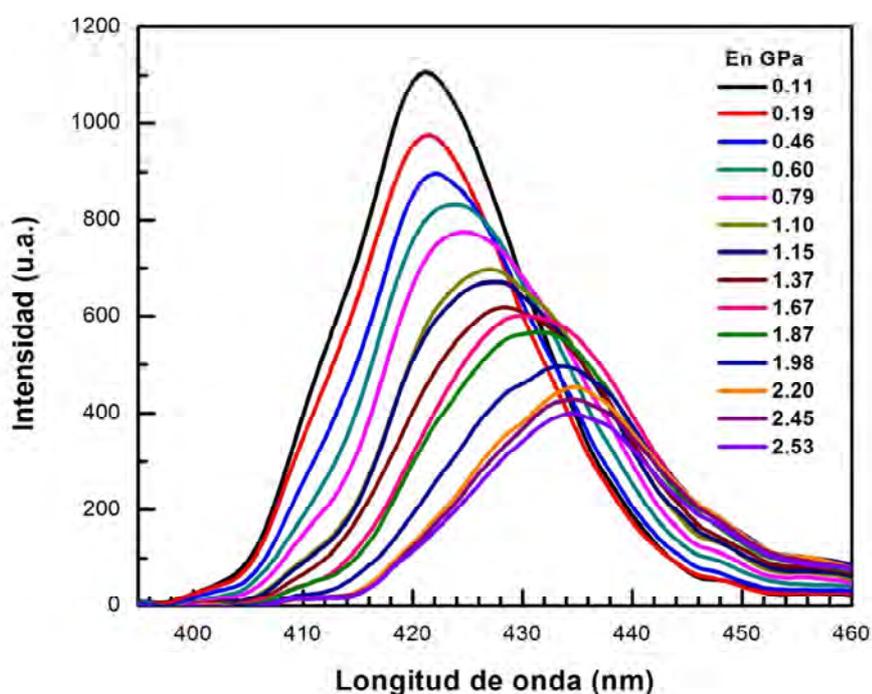


Figura 5.8. Espectros de emisión del KBr:Eu^{2+} con 224 ppm para diferentes presiones a temperatura ambiente.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu^{2+}) (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	1175.16	20.50
P1	694.28	0.11	421.17	1105.94	20.74
P2	694.31	0.19	421.40	975.46	20.96
P3	694.41	0.46	422.07	876.59	20.96
P4	694.46	0.60	423.86	832.1	20.84
P5	694.53	0.79	424.54	774.95	21.73
P6	694.64	1.09	427.00	697.64	21.95
P7	694.66	1.15	427.67	671.64	22.62
P8	694.74	1.37	428.34	618.63	22.83
P9	694.85	1.67	429.69	600.02	23.05
P10	694.92	1.87	431.48	566.41	22.83
P11	694.96	1.98	433.27	495.81	22.37
P12	695.04	2.20	434.39	452.97	21.46
P13	695.13	2.45	434.39	427.92	21.46
P14	695.16	2.53	434.39	400.01	21.24

Tabla 5.6.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu^{2+} para diferentes presiones de la muestra con 224 ppm.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la segunda y tercera muestra del mismo grupo de baja concentración los espectros de emisión en función de la presión tienen el mismo comportamiento mostrado en la Figura 5.8, los valores obtenidos para las muestras con 206 ppm y 192 de Eu^{2+} son presentados en la Tabla 5.7 y 5.8, respectivamente.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺) (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	1003.11	20.50
P1	694.28	0.11	421.17	957.06	20.42
P2	694.31	0.19	421.84	896.56	20.51
P3	694.41	0.46	423.86	764.59	20.84
P4	694.47	0.63	424.54	728.46	21.73
P5	694.56	0.88	426.33	651.64	21.84
P6	694.60	0.98	427.22	611.97	22.16
P7	694.69	1.23	428.57	551.69	22.72
P8	694.77	1.45	429.91	521.92	22.49
P9	694.80	1.54	430.14	483.49	23.26
P10	694.89	1.78	432.60	389.55	22.31
P11	694.99	2.06	432.60	346.13	22.03
P12	695.06	2.25	432.60	314.36	21.42
P13	695.18	2.59	432.60	223.42	21.71

Tabla 5.7.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu²⁺ para diferentes presiones de la muestra con 206 ppm de impurezas de Eu²⁺.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺) (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	1003.11	20.50
P1	694.31	0.08	420.95	915.13	20.49
P2	694.38	0.27	421.84	846.52	20.73
P3	694.48	0.54	423.41	790.01	21.12
P4	694.55	0.74	424.40	738.73	21.39
P5	694.58	0.82	425.21	658.06	21.40
P6	694.63	0.96	426.33	627.06	21.82
P7	694.73	1.23	427.67	583.13	21.89
P8	694.79	1.40	428.57	556.53	22.21
P9	694.88	1.65	429.46	515.78	22.43
P10	694.92	1.76	430.14	483.49	21.68
P11	694.96	1.87	431.48	453.13	21.83
P12	694.99	1.95	432.60	426.22	21.25
P13	695.08	2.20	433.49	377.38	21.47
P14	695.15	2.39	433.72	346.43	21.47
P15	695.19	2.50	433.27	321.98	20.81

Tabla 5.8.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu²⁺ para diferentes presiones de la muestra con 192 ppm de impurezas de Eu²⁺.

La Figura 5.9 muestra el comportamiento del pico de emisión en función de la presión, para las tres muestras del mismo grupo. De lo que se observa, se puede separar en dos etapas; la primera (I), lineal y la segunda (II), no lineal. En la primera se ve que existe una tendencia lineal hasta aproximadamente 1.5 GPa, luego se presenta una discontinuidad, perdiéndose la linealidad hasta la presión estudiada de 2.59 GPa.

De la parte lineal de la muestra con 224 ppm, la pendiente es de 6.14 nm/GPa con una linealidad hasta 1.37 GPa, para la muestra con 206 ppm, la pendiente es de 6.49 nm/GPa hasta 1.54 GPa y la muestra con 192 ppm, tiene una pendiente de 6.02 nm/GPa hasta 1.40 GPa. Lo que representa en los tres casos una buena resolución en función de la presión debido a la menor dispersión que hay en los datos. Si se toma el promedio de las tres graficas se obtiene 6.21 nm/GPa, pero si tomamos la linealidad de las tres muestras como se presenta en la gráfica, la pendiente nos indica que tendríamos una resolución de 6.46 nm/GPa para muestras que tienen aproximadamente 200 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

Así la resolución del KBr:Eu^{2+} como sensor de presión es:

$$R_p = 6.46 \frac{\text{nm}}{\text{GPa}} \pm 4.36 \%$$

De la segunda parte de la gráfica se observa que la discontinuidad se presenta como una saturación después de los 2 GPa, esto está en relación directa con el cambio de fase de la matriz de KBr de cúbica tipo NaCl o B_1 a tipo CsCl o B_2 [1-4].

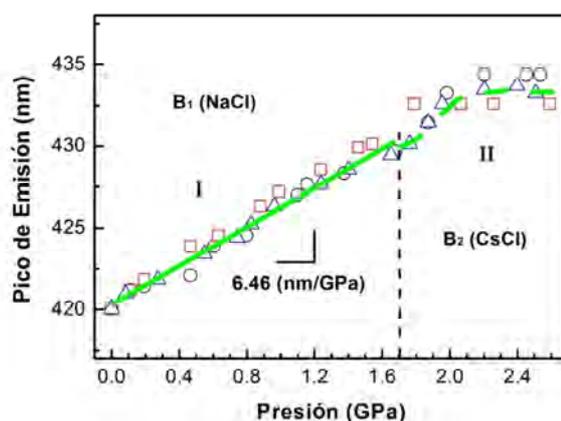


Figura 5.9. Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} vs la presión ejercida para las muestras con: ○- 224 ppm, □-206 ppm, △- 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

Otro parámetro del espectro de emisión es la intensidad del pico en función de la presión, como se observa en la Figura 5.10, existe un decremento de la intensidad en

aproximadamente 70% desde presión ambiente hasta 2.59 GPa, esta tendencia se presenta en las tres muestras del mismo grupo. La disminución de la intensidad está relacionada con el cambio de volumen de la celda de tipo NaCl a tipo CsCl con un porcentaje de reducción del 13.8% [6,7].

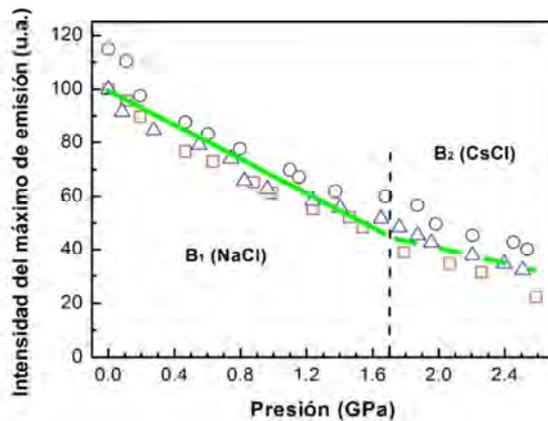


Figura 5.10. Gráfica del comportamiento de la intensidad máxima de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, \triangle - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

Las variaciones del ancho de banda en función de la presión se muestran en la Figura 5.11, en alrededor de 1.5 GPa se alcanza el máximo en ancho de banda para luego disminuir, este comportamiento tiene cierto grado de dispersión en los valores obtenidos, probablemente debido a la variación de la cantidad de impurezas en cada muestra.

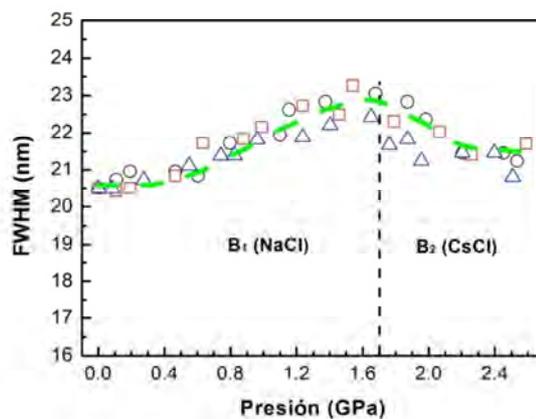


Figura 5.11. Comportamiento del valor medio de la banda de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ (FWHM) en función de la presión ejercida para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, \triangle - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

b) DESPRESURIZACIÓN.

Para conocer si un material es buen candidato para ser un sensor de presión, es importante conocer no solo como responde con el incremento de la presión, sino también cómo se comporta cuando la presión disminuye, estos datos nos indicaran si el material presenta reversibilidad, lo cual es de suma importancia para poder medir y tener valores reproducibles. La Figura 5.12 muestra la variación del pico de emisión en función de la presión decreciente, lo que se observa en esta gráfica es que el proceso es inverso a lo visto en la etapa de presurización, es decir, el pico de emisión del KBr:Eu^{2+} se desplaza hacia el UV, los datos obtenidos son presentados en la Tabla 5.9 para la muestra con 224 ppm. La muestra dos con 206 ppm y la muestra tres con 192 ppm tienen la misma tendencia, sus datos son mostrados en la Tabla 5.10 y 5.11, respectivamente.

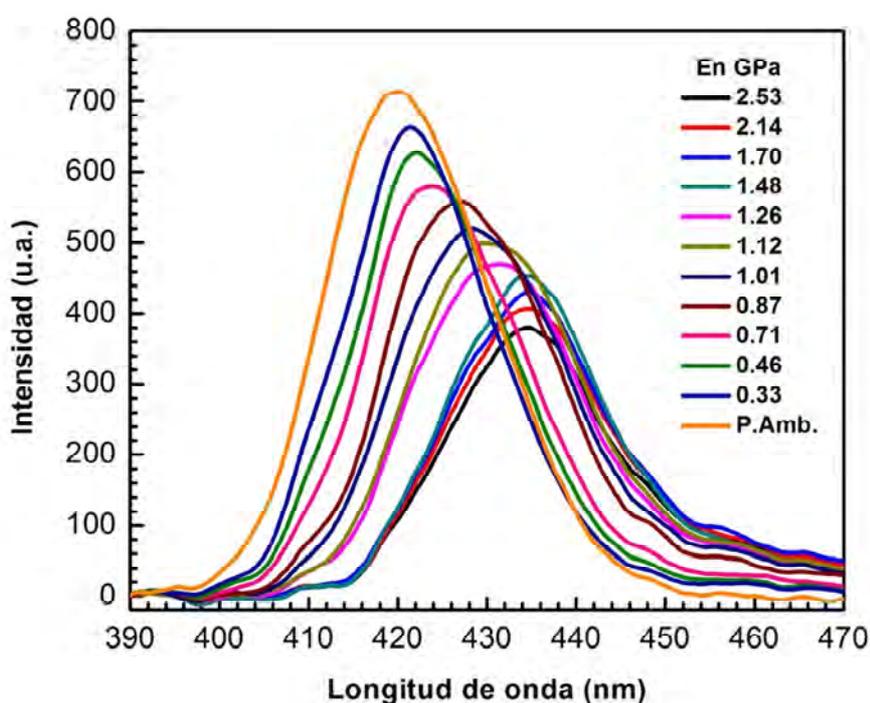


Figura 5.12. Etapa de despresurización para la muestra de KBr:Eu^{2+} con 224 ppm a temperatura ambiente.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺) (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.16	2.53	434.39	406.14	21.46
P2	695.02	2.14	434.39	430.32	21.23
P3	694.86	1.70	434.39	450.79	22.46
P4	694.78	1.48	434.39	466.19	22.08
P5	694.70	1.26	430.12	498.64	21.78
P6	694.65	1.12	428.93	519.21	21.34
P7	694.61	1.01	428.2	557.69	21.31
P8	694.56	0.87	426.33	577.98	21.16
P9	694.50	0.71	424.84	625.98	20.99
P10	694.41	0.46	423.22	662.98	20.64
P11	694.36	0.33	422.17	713.9	20.53
P12	694.24	0.0001	420.05	771.16	20.34

Tabla 5.9.- Valores obtenidos en la etapa de despresurización para la muestra uno con 224 ppm.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺) (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.18	2.59	432.6	224.28	21.44
P2	694.87	1.73	432.6	252.21	22.30
P3	694.80	1.54	432.6	272.56	22.67
P4	694.74	1.37	430.84	314.27	22.43
P5	694.70	1.26	429.33	338.97	21.91
P6	694.63	1.07	427.97	358.37	21.74
P7	694.55	0.85	426.35	404.31	21.56
P8	694.47	0.63	424.14	436.74	21.18
P9	694.40	0.43	423.62	458.26	20.36
P10	694.24	0.0001	420.05	510.05	20.44

Tabla 5.10.- Valores obtenidos en etapa de despresurización para la muestra dos con 206 ppm.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺) (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.10	2.36	432.16	246.71	21.31
P2	694.99	2.06	432.16	277.44	21.31
P3	694.90	1.81	432.16	299.95	22.89
P4	694.81	1.56	432.16	307.88	22.56
P5	694.70	1.26	430.09	348.11	21.69
P6	694.68	1.20	429.33	371.75	21.37
P7	694.54	0.82	428.17	400.70	21.22
P8	694.50	0.71	427.37	419.73	21.15
P9	694.44	0.54	425.63	451.48	20.48
P10	694.38	0.38	424.81	473.81	20.34
P11	694.24	0.0001	420.05	518.53	20.73

Tabla 5.11.- Valores obtenidos en etapa de despresurización para la muestra tres con 192 ppm.

La Figura 5.13 muestra el desplazamiento de la longitud de onda en función del decremento de la presión, al igual que antes se observa que existe una región donde el máximo de la emisión no se desplaza significativamente, esa región es similar a la de la etapa de presurización, a aproximadamente 1.5 GPa se mantiene sin gran variación, luego de 1.5 GPa hasta presión ambiente se presenta una linealidad como en la etapa de presurización, la pendiente de esta recta nos da la resolución en la despresurización que para estas muestras con concentraciones de impurezas de aproximadamente 200 ppm es: $R_{Dp} = 7.66 \frac{\text{nm}}{\text{GPa}} \pm 11.75 \%$

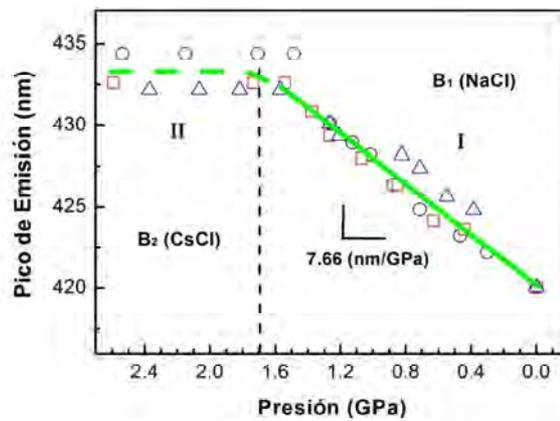


Figura 5.13. Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} en la etapa de despresurización para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, \triangle - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

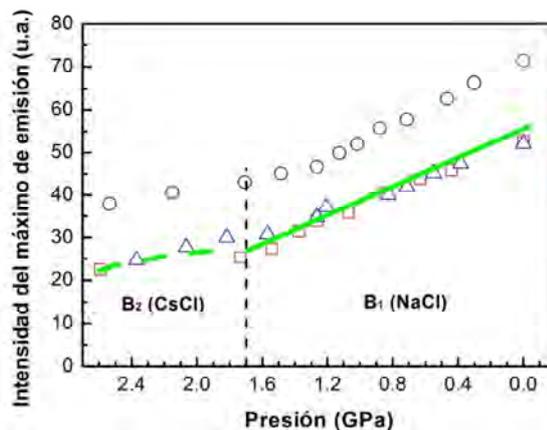


Figura 5.14. Intensidad máxima de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión en etapa de despresurización para las muestras con: \circ - 224 ppm, \square -206 ppm, \triangle - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

La intensidad del pico de emisión también tiene el efecto contrario que en la etapa de presurización, la intensidad aumenta conforme disminuye la presión, como se muestra en la Figura 5.14, pero solo en aproximadamente 52%.

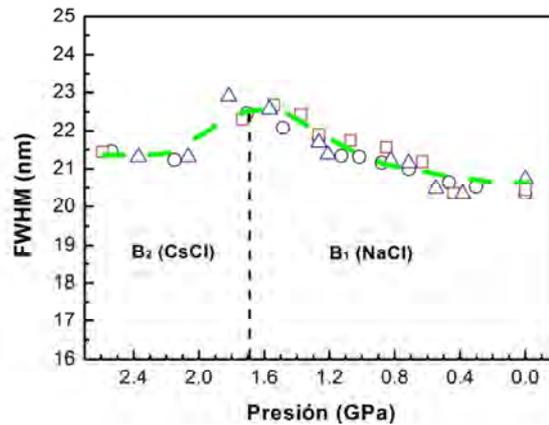


Figura 5.15. Comportamiento del valor medio de la banda de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ (FWHM) en función de la presión ejercida en la etapa de despresurización para las muestras con:

○ - 224 ppm, □ - 206 ppm, △ - 192 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

En la Figura 5.15 se muestra la variación del ancho de la banda de emisión en función de la presión decreciente, igual que en los casos anteriores lo que se observa es que conforme la presión disminuye el ancho de banda se va haciendo más angosto, si bien la variación no es tan significativa, sí existe un ensanchamiento de la banda en función de la presión.

- DISCUSIÓN DE LAS MUESTRAS DE BAJA CONCENTRACIÓN

Al comparar las tres muestras de la parte superior del cristal con concentraciones de impurezas de alrededor de 200 ppm, podemos decir que todas las muestras analizadas tanto en la etapa de presurización como la despresurización, poseen la misma tendencia, tanto en la posición de la longitud de onda, como intensidad y ancho de la banda de emisión. El desplazamiento en longitud de onda es de ~ 14 nm en un intervalo de presión de ambiente a ~ 2.5 GPa, pero presenta linealidad desde la región de presión ambiente hasta 1.5 GPa. Este intervalo nos da una sensibilidad del orden de 6.46 nm/GPa, lo cual indica una buena resolución para el sensado de la presión hasta un límite de 1.5 GPa, para la parte de despresurización la sensibilidad es de 7.66 nm/GPa, para el intervalo de ~ 1.5 GPa hasta presión ambiente. La diferencia de ~ 1.20 nm/GPa que existe entre la presurización y la despresurización, posiblemente esté relacionado a

la resistencia de la matriz al aplicarse la presión y al cambio de volumen de la celda cubica.

Los porcentajes de error indican que en la etapa de presurización se tiene una resolución confiable con un error de 4.36%, pero en la despresurización el error es de 11.75%, el cual es un valor alto a lo aceptable (<5%), esto es posiblemente atribuido al modo de colección de los datos y también a la dificultad de la celda cubica para volver a su posición anterior

En la intensidad hay que considerar que la disminución de la misma se debe a la presencia de un cambio de fase de la matriz de B_1 a B_2 , a aproximadamente 1.7 GPa [1-4], este efecto es observado en la Figura 5.16, donde se ve el cambio de fase mediante la tonalidad del cristal, es decir, la muestra de ser transparente pasa a presentar zonas oscuras, esto se observa debido a que al incidir la luz en la muestra esta se difracta durante la transición de fase, el reacomodo de los iones hace que se vea con franjas oscuras, pero cuando la nueva fase está totalmente establecida el cristal vuelve a verse transparente [5].

La variación del índice de refracción no es lineal en función de la presión, por ello hay un cambio de coloración en el cristal antes del cambio de fase [5].

Adicionalmente, en la presurización la intensidad disminuye en un 70% y en una forma lineal hasta 1.5 GPa para luego presentar una discontinuidad, pero en la despresurización solo se recupera un 52 % de la intensidad perdida lo que nos indica que el sistema necesita más tiempo para reconfigurarse en su nueva estructura cristalina. El ancho del espectro de emisión también nos proporciona información acerca de la etapa de presurización, como se ha observado, alrededor de 1.5 GPa el ensanchamiento de la banda es de 23 nm, para luego disminuir a aproximadamente 20 nm de ancho. Esto nos indica que el cambio de fase genera desorden en la estructura por lo tanto lo refleja ensanchando la banda de emisión.

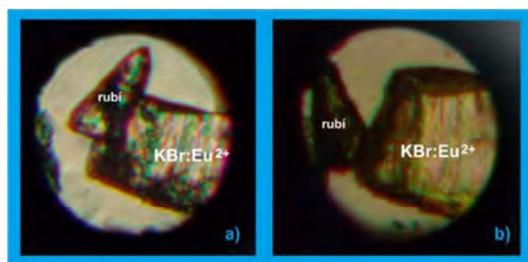


Figura 5.16. a) Representa las muestras de $KBr:Eu^{2+}$ y rubí antes de ser presionadas, b) Cambio de fase para concentración de 192 ppm de Eu^{2+} .

5.3.2 PARTE CENTRAL DEL CRISTAL - MEDIANA CONCENTRACIÓN DE IMPUREZAS.

a) PRESURIZACIÓN.

La selección de muestras es igual para las tres partes del cristal, se tomo tres muestras del grupo de mediana concentración. La Figura 5.17 presenta los espectros de emisión de la primera muestra con 335 ppm de Eu^{2+} , como se observa en la gráfica, la intensidad disminuye, el pico máximo de emisión se desplaza hacia el IR y el ancho de banda tiende a aumentar, el mismo comportamiento se observo para las muestras que tenían concentraciones del orden de 200 ppm de impurezas. La posición del pico de emisión se recorre desde 420.05 nm a presión ambiente hasta 436.17 nm a 2.67 GPa.

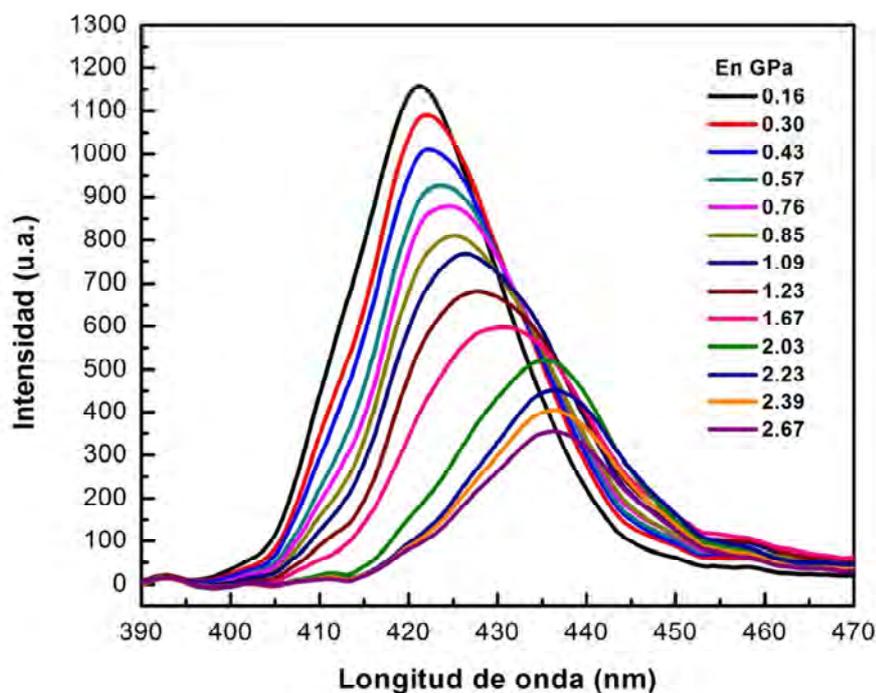


Figura 5.17. Etapa de presurización para la muestra con impurezas de 335 ppm de Eu^{2+} en función de la presión a temperatura ambiente.

La Tabla 5.12 proporciona los datos registrados de los espectros de emisión en función de la presión de la muestra con 335 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺) (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	1186.21	20.50
P1	694.30	0.16	421.4	1154.83	20.61
P2	694.35	0.30	422.07	1090.52	20.86
P3	694.40	0.43	422.29	1010.98	21.52
P4	694.45	0.57	423.64	925.07	21.73
P5	694.52	0.76	424.76	878.31	21.51
P6	694.55	0.85	425.21	811.09	21.96
P7	694.64	1.09	426.58	767.40	23.29
P8	694.69	1.23	427.67	682.45	23.06
P9	694.85	1.67	430.58	597.17	23.47
P10	694.98	2.03	435.50	521.17	22.34
P11	695.05	2.23	436.17	451.29	21.21
P12	695.11	2.39	436.17	406.40	21.56
P13	695.21	2.67	436.17	354.69	20.78

Tabla 5.12.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu²⁺ en función de la presión para la muestra con 335 ppm de impurezas.

Las dos muestras adicionales del mismo grupo de cristales tienen 323 y 360 ppm, los espectros de emisión son similares a los presentados en la Figura 5.17, por ello solo sus datos son reportados en las Tablas 5.13 y 5.14, para las muestras de 323 y 360 ppm, respectivamente. Estas tablas nos proporcionan valores con los cuales se van a analizar los resultados en el experimento para muestras obtenidas de la parte central del cristal.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺) (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	1103.48	20.50
P1	694.32	0.22	421.84	1058.35	20.85
P2	694.39	0.41	422.29	940.24	21.08
P3	694.45	0.57	423.64	859.14	21.51
P4	694.50	0.71	424.31	760.35	21.73
P5	694.54	0.82	424.98	693.27	21.96
P6	694.61	1.01	426.1	594.32	22.40
P7	694.69	1.23	427.67	524.08	23.51
P8	694.75	1.40	428.57	479.38	23.51
P9	694.84	1.65	430.58	399.11	23.50
P10	694.92	1.87	432.15	348.69	23.49
P11	694.95	1.95	433.04	308.71	22.37
P12	695.01	2.12	433.04	275.1	21.93
P13	695.15	2.50	436.17	237.36	20.67
P14	695.21	2.67	436.17	210.45	21.01

Tabla 5.13.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu²⁺ en función de la presión para la muestra con 323 ppm de impurezas.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺)	Intensidad Maxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	1148.14	20.50
P1	694.30	0.16	421.4	1114.72	20.64
P2	694.37	0.35	422.07	1031.97	20.66
P3	694.43	0.52	423.41	927.45	21.61
P4	694.50	0.71	424.54	838.23	22.54
P5	694.54	0.82	425.21	780.6	23.21
P6	694.58	0.93	425.88	689.28	22.97
P7	694.68	1.20	427.67	666.33	23.14
P8	694.78	1.48	429.24	644.83	24.17
P9	694.84	1.65	430.36	569.75	23.94
P10	694.91	1.84	432.6	526.66	23.94
P11	694.98	2.03	433.04	484.68	22.15
P12	695.06	2.25	434.39	447.07	22.25
P13	695.12	2.42	434.83	378.68	21.80
P14	695.17	2.56	434.39	348.29	21.53

Tabla 5.14.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu²⁺ en función de la presión para la muestra con 360 ppm de impurezas.

En la Figura 5.18 se observa el comportamiento del pico de emisión en función de la presión para las tres muestras. Se ve que existen dos etapas; la primera (I), lineal y la segunda (II), no lineal, la parte lineal se presenta desde presión ambiente hasta aproximadamente 1.7 GPa, donde se conoce que se realiza la transición de fase, de manera similar, se observa una discontinuidad dando lugar a una saturación en el desplazamiento de la longitud de onda, probablemente asociado a la nueva fase. De la parte lineal se puede decir; que para la muestra con 335 ppm, la pendiente es de 6.13 nm/GPa con una linealidad hasta 1.67 GPa, para la muestra con 323 ppm, la pendiente es de 6.17 nm/GPa hasta 1.65 GPa y la muestra con 360 ppm, tiene una pendiente de 6.18 nm/GPa hasta 1.65 GPa. Lo que representa en los tres casos una buena resolución en función de la presión. Si se toma el promedio de las tres graficas se obtiene para muestras con 340 ppm de impurezas de Eu²⁺ una resolución de:

$$R_p = 6.16 \frac{\text{nm}}{\text{GPa}} \pm 2.25 \%$$

Esta pendiente coincide con la que se tomaría ajustando la recta a los valores de cada recta.

De la segunda parte de la gráfica (II) se observa que la discontinuidad se presenta como una saturación después de 1.7 GPa hasta 2.5 GPa, esto está en relación directa con el cambio de fase de cúbica tipo NaCl o B₁ a tipo CsCl o B₂. Las muestras con 323 y 360 ppm presentan una buena linealidad que se ajustan naturalmente a una recta.

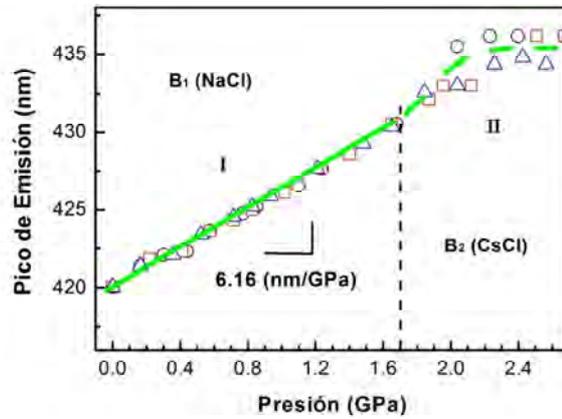


Figura 5.18. Gráfica del comportamiento del pico de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para las muestras con: ○ - 335 ppm, □ - 323 ppm, △ - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

La intensidad en función de la presión, es un parámetro importante porque nos indica cuanta luminiscencia esperamos encontrar conforme se va incrementando la presión, en la mayoría de estudios de materiales luminiscente en función de la presión, esta tiende a disminuir, el mismo ión de cromo como impureza del rubí presenta este comportamiento. De la Figura 5.19 podemos decir que existe un decrecimiento de la intensidad en aproximadamente 73% desde presión ambiente hasta 2.67 GPa, esta tendencia es similar para las tres muestras del mismo grupo. Como se comentó previamente, la disminución de la intensidad está relacionado a la reducción del volumen de la celda cubica cuando pasa de tipo fcc (NaCl) a bcc (CsCl).

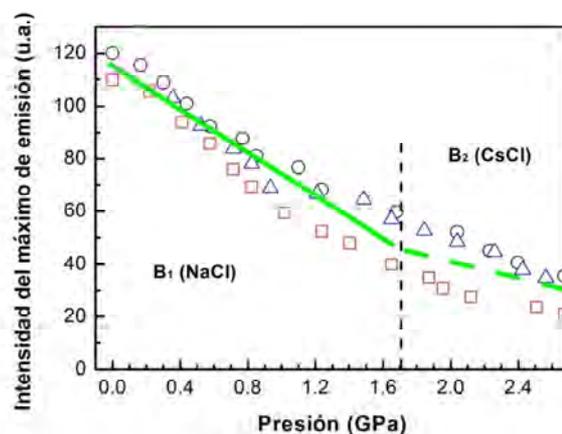


Figura 5.19. Gráfica del comportamiento de la intensidad máxima de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para las muestras con: ○ - 335 ppm, □ - 323 ppm, △ - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

Las variaciones del ancho de banda de emisión en función de la presión se muestran en la Figura 5.20, como se observa alrededor de 1.6 GPa se alcanza el máximo en ancho de banda para luego disminuir, este comportamiento tiene cierto grado de dispersión en los valores obtenidos debido a la variación de la cantidad de impurezas en cada muestra. Hay que precisar que el máximo del ensanchamiento de la banda se da en el intervalo de presión del cambio de fase.

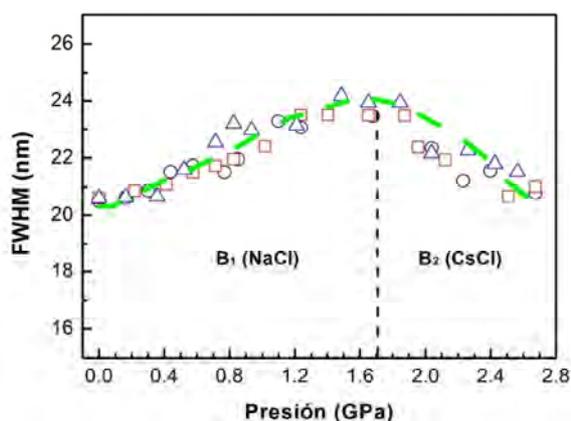


Figura 5.20. Comportamiento del valor FWHM en función de la presión de las muestras con:
 ○- 335 ppm, □-323 ppm, △- 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

b) DESPRESURIZACIÓN.

Después de la etapa de presurización, con la muestra aún en la celda de alta presión se procede a liberar los tornillos, lo que hace que la presión disminuya realizando la atapa de despresurización, la Figura 5.21 muestra los espectros de emisión durante la disminución de la presión. Los datos de las muestras durante la despresurización son mostrados en las Tablas 5.15, 5.16 y 5.17.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	Pico de Emisión (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.21	2.67	436.17	318.74	21.44
P2	695.06	2.26	436.17	361.25	21.44
P3	694.93	1.90	436.17	403.88	21.78
P4	694.80	1.54	436.17	461.17	22.64
P5	694.73	1.35	434.68	495.67	22.13
P6	694.54	0.82	430.14	576.26	21.86
P7	694.50	0.71	427.33	610.81	21.36
P8	694.41	0.47	424.07	705.55	21.18
P9	694.24	0.0001	420.05	750.15	20.42

Tabla 5.15.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu^{2+} en etapa de despresurización presión para la muestra con 355 ppm de impurezas

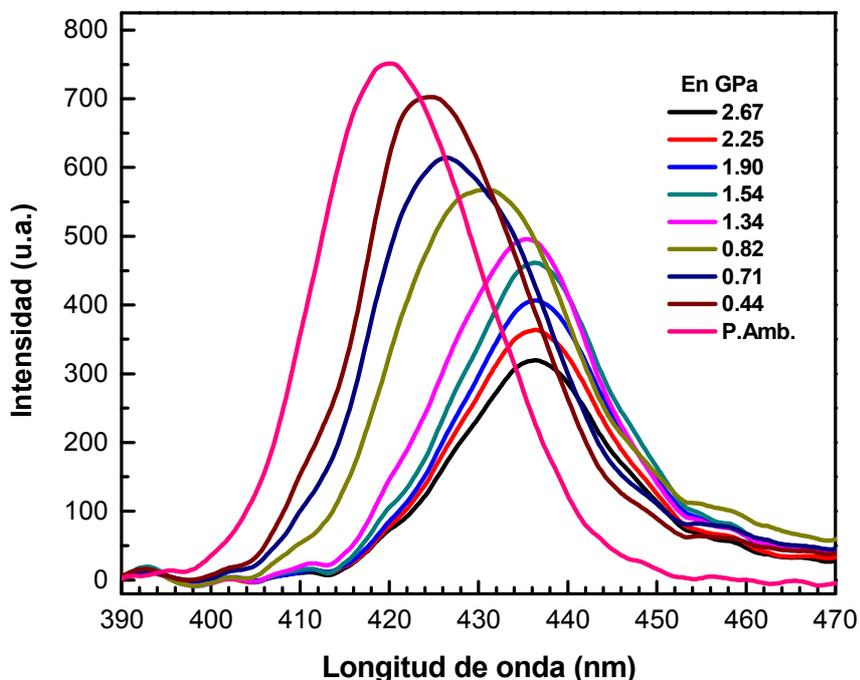


Figura 5.21. Espectros de emisión en etapa de Despresurización para la muestra uno con impurezas de 335 ppm de Eu^{2+} .

Para las muestras con 323 y 360 ppm, los espectros de emisión reportan el mismo comportamiento que la muestra de la Figura 5.21.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	Pico de Emisión (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.08	2.31	436.17	253.01	21.35
P2	694.95	1.95	436.17	285.23	21.84
P3	694.85	1.68	436.17	302.74	22.46
P4	694.68	1.21	433.33	327.49	22.67
P5	694.59	0.96	429.52	382.65	22.24
P6	694.52	0.77	427.06	419.77	21.96
P7	694.44	0.55	426.13	453.83	21.31
P8	694.35	0.30	423.81	532.62	21.05
P9	694.24	0.0001	420.05	578.31	20.88

Tabla 5.16.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de KBr:Eu^{2+} en etapa de despresurización para la muestra con 323 ppm de impurezas.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	Pico de Emisión (nm)	Intensidad Máxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.13	2.45	434.39	376.41	21.14
P2	695.02	2.15	434.83	401.86	21.88
P3	694.86	1.71	434.39	434.93	22.45
P4	694.75	1.40	432.59	472.58	22.97
P5	694.57	0.91	430.16	512.64	21.66
P6	694.51	0.74	428.14	533.34	21.25
P7	694.40	0.44	424.54	586.16	20.88
P8	694.24	0.0001	420.05	598.85	20.63

Tabla 5.17.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en etapa de despresurización para la muestra con 360 ppm de impurezas.

La Figura 5.22 muestra la tendencia lineal del pico de emisión durante una etapa de despresurización, en esta gráfica se observa que para las tres muestras con proporciones de impurezas similares se tiene el mismo comportamiento, igual que durante la etapa de presurización la linealidad se da desde los 1.5 GPa hasta la presión ambiente, obteniéndose una resolución promedio de:

$$R_{Dp} = 9.92 \frac{\text{nm}}{\text{GPa}} \pm 8.53 \%$$

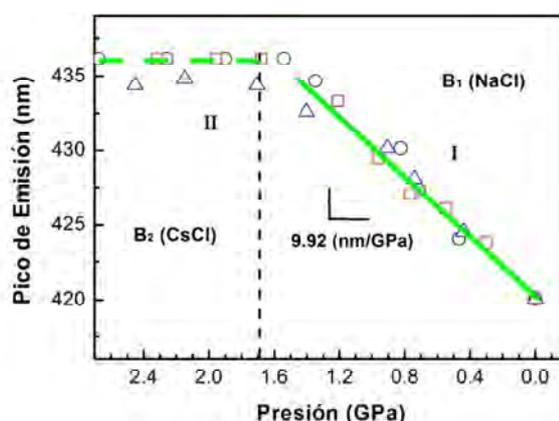


Figura 5.22. Gráfica del comportamiento del pico de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión, se observa la linealidad.

La intensidad del máximo de emisión también es reversible, es decir al decrecer la presión en la cámara, la intensidad de la muestra va incrementando como se muestra en la Figura 5.23, aunque ésta intensidad solo aumenta en un 50%, asociándose este comportamiento a la elasticidad de la celda cubica de la matriz [6,7]; las tres muestras de la sección central del cristal presentan el mismo comportamiento.

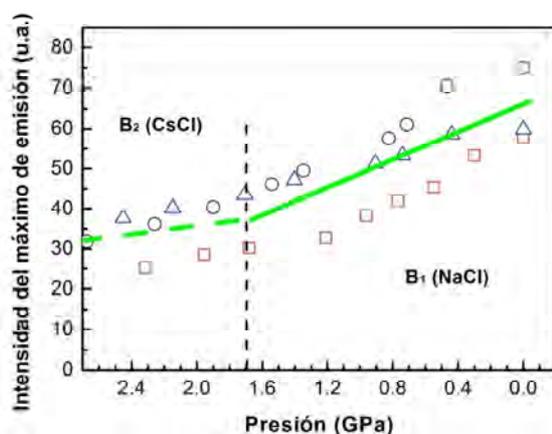


Figura 5.23. Gráfica del comportamiento de la intensidad máxima de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 335 ppm, \square - 323 ppm, \triangle - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

Las muestras con impurezas promedio de 340 ppm presentan un ancho de la banda de emisión poco claro, como se muestra en la Figura 5.24, hay una tendencia a reducir al ancho de banda pero no tiene una gran diferencia como en el caso de las muestras de bajas concentraciones.

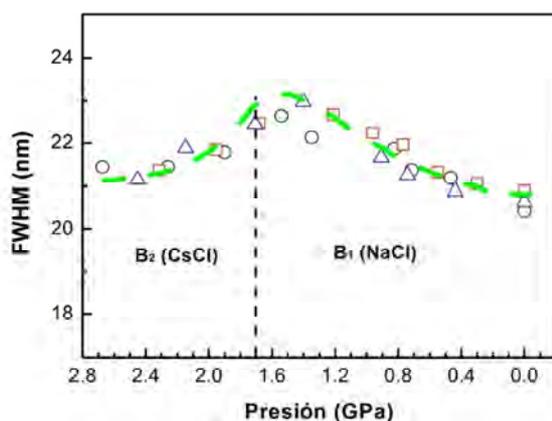


Figura 5.24. Comportamiento del valor medio de la banda de emisión de KBr:Eu^{2+} (FWHM) en función de la presión para las muestras con: \circ - 335 ppm, \square - 323 ppm, \triangle - 360 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

- DISCUSIÓN DE LAS MUESTRAS DE MEDIANA CONCENTRACIÓN

Para las muestras estudiadas en los primeros grupos con 200 y 300 ppm de impurezas no se observa una gran variación de cambio de pendiente de presurización, que nos da la resolución con la que se determina la presión, es decir aparentemente las muestras con 200 y 300 ppm, tienen la misma respuesta. Sin embargo en la etapa de despresurización se observa que para concentraciones de ~300 ppm, la pendiente es más pronunciada de 9.92 nm/GPa, mientras que para muestras de ~200 ppm, se tuvo una resolución de 7.66 nm/GPa.

Los porcentajes de error indican una buena resolución en la presurización del 2.25% pero en la despresurización se tiene un error del 8.53% el cual es superior a lo deseable.

La diferencia de 3.76 nm/GPa entre la presurización y despresurización esta probablemente asociada a la elasticidad de la celda cúbica de la matriz en función de la presión. Lo cual también debe tener influencia en el cambio de intensidad de la emisión; es decir en la presurización se pierde cerca de un 72% de emisión al realizarse la transición de fase, pero cuando la muestra regresa rápidamente a presión ambiente solo recupera un 50% de su emisión, indicando que a la nueva estructura aún le falta tiempo para que los iones de europio se reordenen y se capte toda su emisión. El ancho de banda de emisión confirma esta hipótesis, ya que las gráficas muestran que en la despresurización se logra a presión ambiente un ancho de banda mayor al inicial.

5.3.3 PARTE BAJA DEL CRISTAL - ALTAS CONCENTRACION DE IMPUREZAS

a) PRESURIZACIÓN

Las muestras de la parte inferior del cristal son las que tienen mayor cantidad de impurezas, su concentración es de 495, 533 y 480 ppm. Para la primera muestra de KBr:Eu²⁺ con aproximadamente 495 ppm de Eu²⁺ sometido a presión, se obtuvieron los datos de los espectros que son presentados en la Tabla 5.18.

Mediciones	λ_{em} (del rubí) (nm)	Presión (GPa)	λ_{em} (del KBr:Eu ²⁺) (nm)	Intensidad Maxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	945.37	20.50
P1	694.27	0.08	421.17	905.11	21.53
P2	694.29	0.13	421.40	772.88	20.19
P3	694.30	0.16	421.62	716.62	20.41
P4	694.39	0.41	423.41	699.12	21.06
P5	694.43	0.52	425.21	658.06	22.18

P6	694.53	0.79	426.55	590.51	22.64
P7	694.60	0.98	428.57	566.54	23.12
P8	694.71	1.29	431.48	532.16	23.31
P9	694.77	1.45	432.82	508.77	23.26
P10	694.84	1.65	433.27	489.43	23.71
P11	694.92	1.87	434.16	453.87	22.02
P12	694.99	2.06	434.16	403.28	21.85
P13	695.05	2.23	434.16	372.52	21.79
P14	695.15	2.50	434.16	296.66	21.79

Tabla 5.18.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para la muestra con 495 ppm de impurezas.

En la Figura 5.26 se observan los espectros de emisión de la muestra de 495 ppm, en la cual hay un desplazamiento de la banda de emisión hacia el IR y decrecimiento en intensidad del espectro.

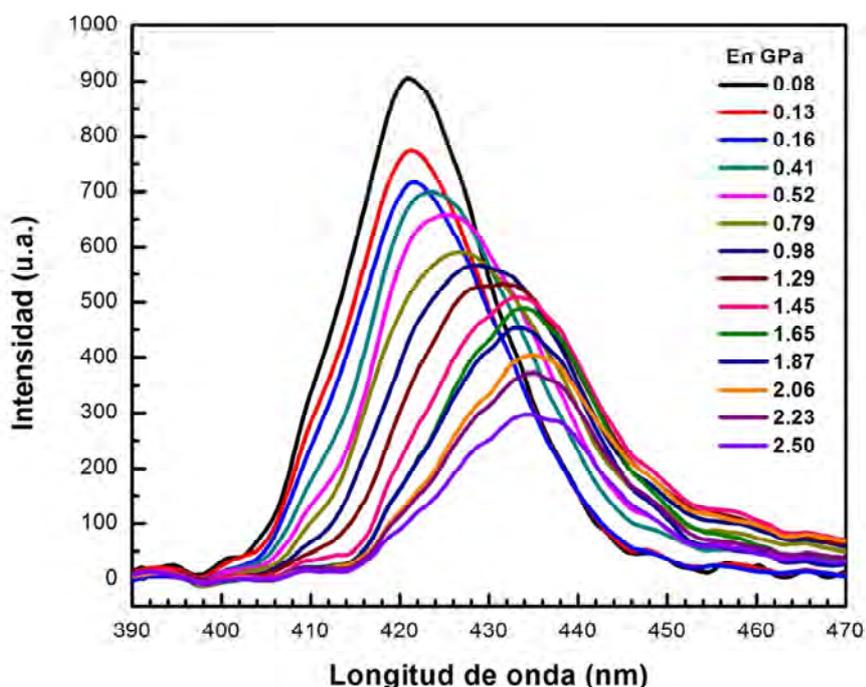


Figura 5.25. Valores obtenidos de los espectros de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para la muestra con 495 ppm de impurezas.

Los espectros de emisión para las muestras con 533 y 480 ppm, no son presentadas aquí porque siguen la misma tendencia que la Figura 5.25, pero se presentan los datos obtenidos en los experimentos, en las Tablas 5.19 y 5.20.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediciones	$\lambda_{medidas}$ (nm)	Presión (GPa)	Pico de Emisión (nm)	Intensidad Maxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	997.81	20.50
P1	694.28	0.11	421.4	979.35	19.96
P2	694.3	0.16	421.62	925.36	20.41
P3	694.39	0.41	423.41	824.96	21.06
P4	694.43	0.52	425.43	773.79	21.28
P5	694.54	0.82	427.67	728.75	22.17
P6	694.63	1.07	429.02	676.78	22.83
P7	694.68	1.20	429.46	579.51	23.16
P8	694.74	1.37	431.48	532.18	23.61
P9	694.84	1.65	434.16	518.9	22.92
P10	694.91	1.84	434.16	501.22	22.46
P11	694.98	2.03	434.16	488.28	22.02
P12	695.06	2.25	434.16	458.38	21.67
P13	695.16	2.53	434.16	405.51	21.34

Tabla 5.19.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para la muestra con 533 ppm de impurezas.

Mediciones	$\lambda_{medidas}$ (nm)	Presión (GPa)	Pico de Emisión (nm)	Intensidad Maxima (u.a.)	FWHM (nm)
P0	694.24	0.0001	420.05	885.11	20.50
P1	694.3	0.16	421.62	815.55	19.96
P2	694.35	0.30	422.74	794.22	21.52
P3	694.41	0.46	424.98	750.69	21.85
P4	694.45	0.57	426.55	681.19	21.84
P5	694.52	0.76	427.22	628.01	22.06
P6	694.6	0.98	428.34	533.99	23.16
P7	694.68	1.20	429.69	496.73	23.27
P8	694.75	1.40	432.15	471.39	23.95
P9	694.8	1.54	432.6	464.47	23.72
P10	694.85	1.67	433.04	438.55	22.83
P11	694.96	1.98	433.94	423.14	23.03
P12	695.04	2.20	433.94	398.46	22.48
P13	695.12	2.42	433.94	378.29	22.48

Tabla 5.20.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para la muestra con 480 ppm de impurezas.

Recordando que el objetivo de realizar los experimentos con tres grupos a diferentes concentraciones es para observar si había diferencia entre los resultados que favorezcan el experimento. Así, el grupo de muestras con mayor cantidad de impurezas presentan resultados más prometedores.

En la Figura 5.26 se muestra la posición del pico de emisión en función de la presión para las tres muestras, como se puede ver hay una relación lineal de las tres muestras. De la gráfica se puede ver que de manera similar a los resultados para las muestras con ~200 y ~300 ppm, existen dos etapas; la primera (I), lineal y la segunda (II), no lineal, la

parte lineal va desde presión ambiente hasta aproximadamente 1.65 GPa, donde se observa al igual que antes una discontinuidad dando lugar a una saturación en el desplazamiento de la longitud de onda. De la parte lineal se puede decir; que para la muestra con 495 ppm, la pendiente es de 8.28 nm/GPa con una linealidad hasta 1.65 GPa, para la muestra con 533 ppm, la pendiente es de 8.16 nm/GPa hasta 1.65 GPa y la muestra con 480 ppm, tiene una pendiente de 7.98 nm/GPa hasta 1.67 GPa. Lo que presenta en los tres casos una buena resolución en función de la presión. Si se toma la pendiente promedio de las tres graficas de las muestras con ~500 ppm de impurezas de Eu^{2+} se obtiene una resolución de:

$$R_p = 8.14 \frac{\text{nm}}{\text{GPa}} \pm 2.84 \%$$

De la segunda parte de la gráfica se observa que la discontinuidad se presenta como una saturación en el desplazamiento de la longitud de onda en función de la presión, después de 1.7 GPa hasta 2.5 GPa, esto está en relación directa con el cambio de fase de cúbica tipo NaCl o B_1 a tipo CsCl o B_2 [1-4].

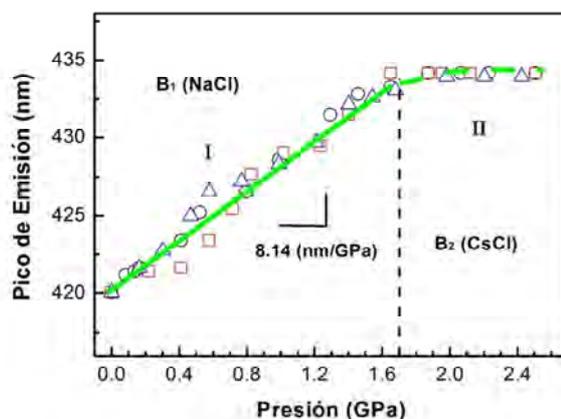


Figura 5.26. Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: ○ - 495 ppm, □ - 533 ppm, △ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

La Figura 5.27 presenta la intensidad en función de la presión, como se observa la intensidad decrece en aproximadamente 64% desde presión ambiente hasta 2.5 GPa, para las tres muestras del mismo grupo la tendencia es similar.

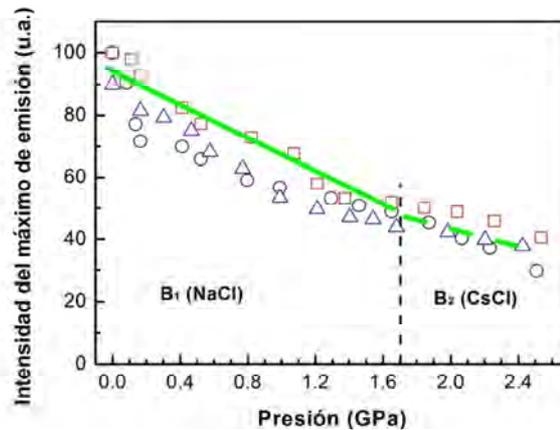


Figura 5.27. Gráfica del comportamiento de la intensidad del máximo de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, Δ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

La intensidad se ve afectada al cambiar la fase de la estructura, así la intensidad como la posición del pico de emisión son indicadores que se ha realizado la transición de fase.

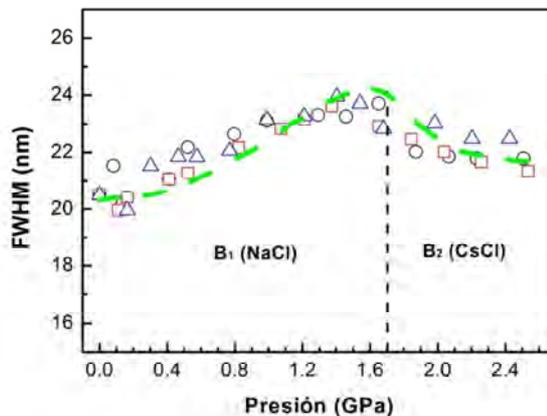


Figura 5.28. Gráfica del comportamiento del valor medio (FWHM) de la banda de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, Δ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

El ancho de banda del espectro de emisión también se ve afectado por la alta presión, la muestra al estar sometida a la presión produce que su emisión constantemente este haciéndose más ancha, desde 420 nm hasta 424 nm, después de hacer el cambio de fase el ancho de banda se mantiene estable, siendo otro parámetro del reconocimiento de cambio de fase.

b) DESPRESURIZACIÓN

Para terminar de conocer el comportamiento de una muestra a alta concentración de impurezas, hay que realizar el proceso de despresurización, con la muestra aún en la celda de alta presión se procede a liberar los tornillos, de la misma manera que los experimentos anteriores, los datos son presentados en las Tablas 5.21, 5.22 y 5.23, para las impurezas de 495 ppm, 533 ppm y 480 ppm respectivamente, y la Figura 5.29 muestra los espectros de emisión durante la disminución de la presión.

Mediciones	$\lambda_{medidas}$ (nm)	Presión (GPa)	Pico de Emisión (nm)	Intensidad Maxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.15	2.50	434.16	296.11	21.57
P2	695.00	2.09	434.16	333.14	21.05
P3	694.94	1.92	434.16	361.45	21.91
P4	694.87	1.73	434.16	402.61	21.97
P5	694.75	1.40	433.55	440.49	22.49
P6	694.68	1.20	432.43	457.89	22.32
P7	694.65	1.04	431.14	478.94	22.19
P8	694.58	0.93	429.22	509.88	21.62
P9	694.50	0.71	427.95	531.46	21.41
P10	694.43	0.52	426.33	552.77	21.41
P11	694.35	0.30	423.12	587.26	21.12
P12	694.24	0.0001	420.05	626.22	20.77

Tabla 5.21.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ para diferentes presiones de la muestra uno con 495 ppm de impurezas.

Mediciones	$\lambda_{medidas}$ (nm)	Presión (GPa)	Pico de Emisión (nm)	Intensidad Maxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.05	2.53	434.16	405.02	21.11
P2	694.94	2.23	434.16	453.85	21.32
P3	694.85	1.92	434.16	484.35	21.47
P4	694.715	1.67	434.16	496.21	21.92
P5	694.63	1.30	434.16	515.38	21.49
P6	694.60	1.07	431.22	525.87	21.32
P7	694.54	0.98	430.16	573.42	21.48
P8	694.50	0.82	428.32	608.65	20.83
P9	694.45	0.71	426.69	655.87	20.57
P10	694.33	0.57	425.11	696.41	20.2
P11	694.24	0.24	423.26	742.46	20.27
P12	695.05	0.0001	420.05	751.47	19.73

Tabla 5.22.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ para diferentes presiones de la muestra dos con 533 ppm de impurezas.

Mediciones	$\lambda_{medidas}$ (nm)	Presión (GPa)	Pico de Emisión (nm)	Intensidad Maxima (u.a.)	FWHM (nm)
P1	695.16	2.42	433.94	378.29	21.56
P2	695.05	2.31	433.94	394.07	22.02
P3	694.94	2.18	433.94	418.91	21.85
P4	694.85	2.04	433.94	434.13	22.24
P5	694.71	1.61	433.94	453.81	23.16
P6	694.63	1.40	433.94	479.50	23.16
P7	694.60	1.11	430.69	491.76	22.27
P8	694.54	0.82	427.62	533.73	21.95
P9	694.50	0.69	426.75	579.01	21.72
P10	694.45	0.36	424.18	595.13	20.83
P11	694.33	0.0001	420.05	628.34	20.03

Tabla 5.23.- Valores obtenidos de los espectros de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ para diferentes presiones de la muestra tres con 480 ppm de impurezas.

En la Figura 5.29 se observa un corrimiento de la IR hacia el UV, así como un incremento en la intensidad, debida a la despresurización. Para las muestras con 533 y 480 ppm, los espectros de emisión reportan el mismo comportamiento que la muestra de la Figura 5.29.

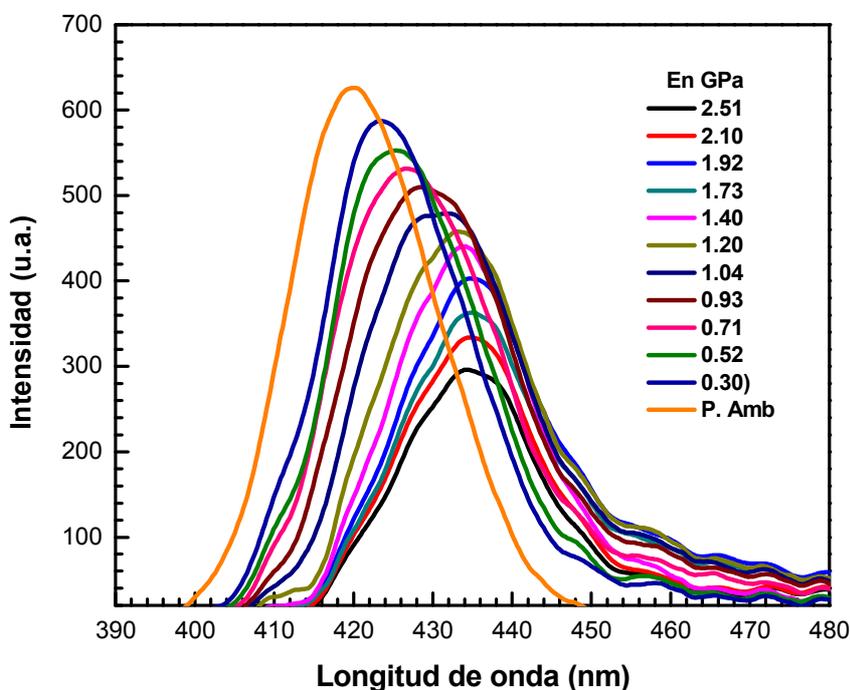


Figura 5.29. Espectros de emisión para la muestra uno de $KBr:Eu^{2+}$ con 495 ppm de Eu^{2+} a diferentes presiones a temperatura ambiente.

La Figura 5.30 muestra la tendencia lineal del pico de emisión durante la etapa de despresurización, se observa también que se tiene el mismo comportamiento que las muestras anteriores, donde la linealidad se da desde ~1.5 GPa hasta la presión ambiente. La resolución en la etapa de despresurización para las muestras con ~500 ppm es: $R_{Dp} = 9.64 \frac{\text{nm}}{\text{GPa}} \pm 5.63 \%$.

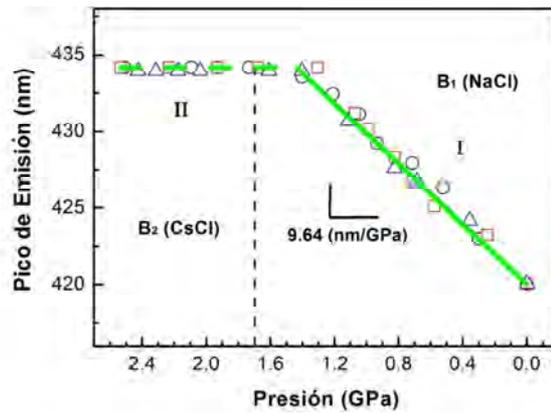


Figura 5.30. Gráfica del comportamiento del pico de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, \triangle - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

La intensidad del máximo de emisión también es reversible, es decir al decrecer la presión en la cámara, la intensidad de la muestra va aumentando como se muestra en la Figura 5.31, las tres muestras de la sección inferior del cristal (altas concentraciones) presentan el mismo comportamiento, la intensidad aumenta en promedio solo un 46 % de la intensidad máxima.

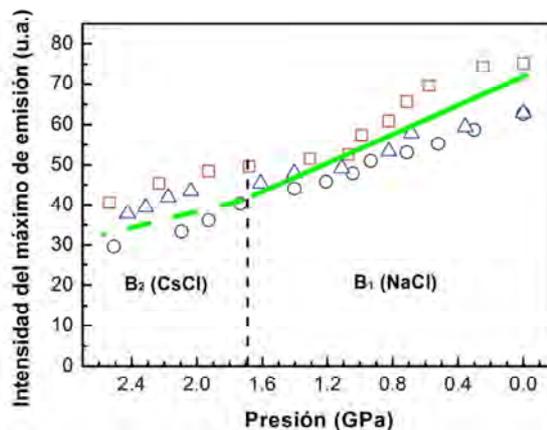


Figura 5.31. Gráfica del comportamiento de la intensidad de emisión de KBr:Eu^{2+} en función de la presión para las muestras con: \circ - 495 ppm, \square -533 ppm, \triangle - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

Para la despresurización de los tres grupos analizados se observó también que la intensidad no se recupera inmediatamente, lo que corroboraría que el ión europeo no logra regresar rápidamente a su posición anterior en la fase B₁; sino que le toma un tiempo poder hacerlo, eso repercute en que su emisión no sea captada completamente.

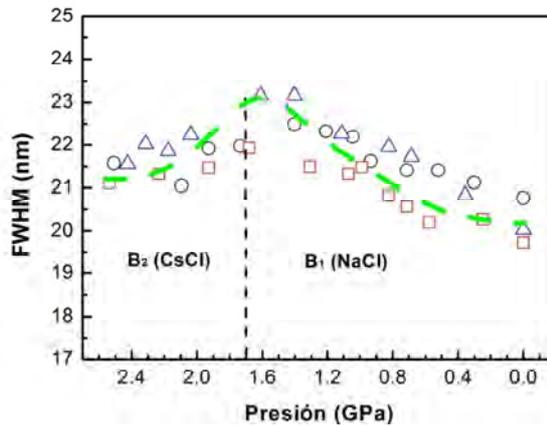


Figura 5.32. Comportamiento del valor medio de la banda de emisión de $KBr:Eu^{2+}$ (FWHM) en función de la presión para las muestras con: ○ - 495 ppm, ◻ - 533 ppm, △ - 480 ppm de impurezas de Eu^{2+} .

De manera similar a los experimentos anteriores, el ancho de banda de emisión tiene un incremento en la transición de fase, lo que si hay que destacar que para las muestras dopadas con ~500 ppm, el ancho de la banda de emisión vuelve a su valor inicial, esto es atribuido probablemente a que hay mayor cantidad de impurezas emitiendo, lo que permite obtener un promedio más cercano al valor inicial.

- DISCUSIÓN DE LAS MUESTRAS DE ALTA CONCENTRACIÓN

Para altas concentraciones de aproximadamente ~500 ppm, se observa que para la etapa de presurización hay una resolución de 8.14 nm/GPa con un porcentaje de error de 2.84 %, lo cual en la presurización es altamente aceptable; y para la etapa de despresurización la resolución es de 9.64 nm/GPa con un error de 5.63 % el cual es ligeramente más alto que el valor máximo aceptable.

La mejor resolución con un menor error porcentual en la etapa de despresurización es probablemente atribuido a que como hay una mayor cantidad de impurezas, estas se

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

acomodan más rápidamente en la celda por existir una mayor competencia por ocupar los sitios emisores dentro de la celda cubica de la matriz.

La intensidad máxima de igual manera en la presurización, disminuye en aproximadamente un 64%, de la cual al despresurizarse solo se recupera un 46% de la intensidad máxima, igualmente para bajas y medianas concentraciones solo una parte de la intensidad regresa al cambiar de fase, los parámetros elásticos de la matriz juegan un papel muy importante para la total reversibilidad de la fase.

El valor medio de la banda de emisión presenta el mismo comportamiento que las muestras de baja y mediana concentración de impurezas.

De los resultados obtenidos existe un desplazamiento del pico de emisión del europio en función de la presión, para muestras templadas con proporciones de aproximadamente 500 ppm, la mejor sensibilidad es de 8.14 nm/GPa. La intensidad decrece por efecto del cambio de estructura o fase de la matriz y el ancho de banda se incrementa en aproximadamente 4 nm cuando se llega a aproximadamente 2.5 GPa. De la muestra se observa que hay respuesta lineal hasta 1.5 GPa, luego surge un cambio de fase de tipo B_1 a tipo B_2 , es decir de tipo NaCl a CsCl. Este cambio de fase hace que el ión impureza cambie de posición en la celda cúbica y se vea afectado su desplazamiento a presiones mayores que 1.7 GPa.

REFERENCIAS

- [1] George C. Kennedy, Phillip N. Lamori. "The pressures of some solid-solid transitions", Journal of Geophysical Research. Vol. 67. No 2. pp:851-856. (1962).
- [2] Bridgman P. W. "Polymorphism, Principally of the elements, up to 50,000 kg/cm²". Physical Review. Vol. 48. pp:893-906. (1935).
- [3] Pistorius Carl W.F.T. "Melting curves of the potassium halides at high pressures". Journal of Physics Chemistry Solids. Vol. 26. pp:1543-1548. (1965).
- [4] Pistorius Carl W.F.T. "Polymorphic transitions of the alkali bromides and iodides at high pressures". Journal of Physics Chemistry Solids. Vol. 26. pp:1003-1011. (1965).
- [5] Vedam, K. Schmitdt E. D. D., Kirk J. L., and Schneider W. C., "Variation of the refractive indices of KBr and KI with pressure to 14 kbars". Materials research Bulletin. Vol. 4. pp: 573-579. (1969).
- [6] Singh S., Singh R. K., Singh B. P., Singhal S. K., and Chopra R. "Structural Properties of KBr: Elastic Behaviour and Pressure Effects". Physics State Solid. Vol. 180. pp:459-467. (2000).
- [7] Haddadi K., Louail L. and Maouche D., "Elastic Properties of Potassium Halides under Pressure". Journal Materials Sci. Technology. Vol. 24. No 2. pp:241-245. (2008).

CONCLUSIONES.

Los experimentos realizados en muestras de KBr dopados con europio divalente en función de la presión, para diferentes proporciones de impurezas nos reportan que el material estudiado es un buen candidato para su potencial uso como sensor de presión, de los resultados obtenidos en los experimentos podemos concluir:

Para muestras con tratamiento térmico de *quenching* o templado, es decir las impurezas en estado de dipolos libres, la posición del pico se ha recorrido 14 nm desde ~ 420 nm a presión ambiente a ~ 434 nm a aproximadamente 2.5 GPa.

- 1.- De las tres secciones del cristal estudiado, se concluye que la mejor resolución de la posición del pico de emisión en función de la presión son las muestras de la parte superior que tienen aproximadamente 200 ppm de impurezas de europio. De las gráficas de la longitud de onda en función de la presión (Figura 5.9), cuando la muestra está en fase B₁, se obtiene la pendiente de la recta, esto reporta una resolución de

$$\frac{d\lambda}{dP} = 6.46 \frac{nm}{GPa} \pm 4.36 \%$$

La cual es de buena sensibilidad debido a que se tiene una dispersión menor a estas concentraciones de impureza, recordando que el manómetro usual es el rubí, el cual tiene una resolución de 0.346 nm/GPa.

- 2.- Para las muestras con proporciones de ~500 ppm de europio divalente, también se obtiene una buena resolución, pero indiscutiblemente la mejor resolución es a una baja concentración de impurezas. Así, la resolución esta en relación directa a la cantidad de impurezas disueltas en la matriz de KBr.
- 3.- Se determinó la presión de transición del KBr:Eu²⁺ por análisis de la posición del pico de emisión y el cambio de intensidad al pasar de la estructura tipo B₁ (NaCl) a B₂ (CsCl), la presión de transición es de 1.74 ± 0.007 GPa [1].
- 4.- La intensidad del espectro de emisión disminuye rápidamente, esto está en relación al cambio de fase que experimenta la matriz a aproximadamente 1.7 GPa, de la gráfica (Figura 5.9), se observa que hay un decrecimiento lineal hasta la presión de transición, para luego presentar una pendiente menos pronunciada [1-5].

CONCLUSIONES

- 5.- Este comportamiento se debe a que en la fase B₁, estructura tipo NaCl o fcc los iones de europio se encuentran en las caras de la celda cúbica, por lo tanto es posible colectar su emisión, pero en la fase B₂, estructura tipo CsCl o bcc, los iones de europio se encuentra en el centro de la celda cúbica, lo cual hace que la colección de la emisión sea escasa porque los iones de bromo y potasio cubren parcialmente a los de europio, es decir tapan la emisión dificultando su captación.
- 6.- El cambio de fase de B₁ a B₂ conlleva a un cambio de coordinación de la configuración; la celda pasa de estar en campo cristalino octaédrico a uno cúbico, invirtiéndose las posiciones de las bandas de absorción de alta y baja energía.
- 7.- El ancho de banda de la emisión también se ve modificado, como lo muestra las Figura 5.10, donde se observa que hay una tendencia al ensanchamiento de aproximadamente 4 nm desde que comienza a aplicarse la presión, esto está relacionado al reacomodo de los iones de europio en la nueva estructura, que presenta una reducción del volumen de la celda en ~13.8%, luego de la etapa de transición de fase el ancho de banda se reduce pero no regresa a su valor original antes de la presurización [6-7].
- 8.- Para conocer si el material bajo estudio es un buen elemento para sensor de presión, se realizó la etapa de despresurización, es decir se realizó los experimentos decreciendo la presión. De los resultados obtenidos se concluye que se mantiene una respuesta lineal del pico de emisión en función de la presión, pero la resolución es mayor a la de presurización, encontrándose que la relación es de:

$$\frac{d\lambda}{dP} = 7.66 \frac{nm}{GPa} \pm 11.75 \%$$

- 9.- Lo que manifiesta que los parámetros elásticos de la matriz, están influenciando fuertemente en la reversibilidad de la emisión del europio en función de la presión, la diferencia de 1.2 nm en la etapa de despresurización amerita realizar experimentos y cálculos más extensos para corroborar los resultados obtenidos y determinar si efectivamente esta mejor resolución se presenta debido a las constantes elásticas de la matriz que interfieren en la emisión del ión europio [6-7].

10.- Los porcentajes de error para la etapa de presurización en función de la cantidad de impurezas son: Baja (4.36%), Mediana (2.25%), Alta (2.84%). Lo que nos indica que los resultados están en el intervalo aceptable (<5%), en cuanto a reproducibilidad y sensibilidad.

En la etapa de despresurización los porcentajes de error sobrepasan lo recomendable (<5%), es decir, para muestras de bajas concentraciones (11.75%), medianas (8.53%), altas concentraciones (5.63%).

Solo para la muestra de altas concentraciones de impurezas, el valor de 5.63% es ligeramente superior a lo permitido, sin embargo la dispersión de los datos es mayor en este tipo de concentraciones de impureza, produciendo que los datos sean más confiables para bajas concentraciones (< 200 ppm), como se había discutido antes; el error en la etapa de despresurización es atribuido a: el comportamiento de la matriz, la cual al parecer tiene problemas con la reversibilidad debido a sus factores elásticos, además también puede contribuir a ello, el modo de colección de los datos en la etapa de despresurización, teniendo intervalos grandes de medida de presión.

11.- De los resultados obtenidos podemos concluir que el KBr:Eu^{2+} es un material prometedor para ser usado como sensor de presión hasta 1.5 GPa, con el cuál se obtendrá una resolución de 6.46 nm/GPa. Considerando que es un material luminiscente y altamente eficiente, su respuesta puede ser colectada mediante fibra óptica a largas distancias.

REFERENCIAS

- [1] Pistorius Carl W.F.T. "Polymorphic transitions of the alkali bromides and iodides at high pressures". Journal of Physics Chemistry Solids. Vol. 26. pp:1003-1011. (1965).
- [2] George C. Kennedy, Phillip N. Lamori. "The pressures of some solid-solid transitions", Journal of Geophysical Research. Vol. 67. No 2. pp:851-856. (1962).
- [3] Bridgman P. W. "Polymorphism, Principally of the elements, up to 50,000 kg/cm²". Physical Review. Vol. 48. pp:893-906. (1935).
- [4] Pistorius Carl W.F.T. "Melting curves of the potassium halides at high pressures". Journal of Physics Chemistry Solids. Vol. 26. pp:1543-1548. (1965).
- [5] Per Andersson. "Thermal conductivity under pressure and through phase transitions in solid alkali halides: I. Experimental results for KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr, and RbI". Journal of Physics Chemistry Solids. Solid State Physics. Vol. 18. pp:3943-3955. (1985).
- [6] Singh S., Singh R. K., Singh B. P., Singhal S. K., and Chopra R. "Structural Properties of KBr: Elastic Behaviour and Pressure Effects". Physics State Solid. Vol. 180. pp:459-467. (2000).
- [7] Haddadi K., Louail L. and Maouche D., "Elastic Properties of Potassium Halides under Pressure". Journal Materials Sci. Technology. Vol. 24. No 2. pp:241-245. (2008).

APÉNDICE

SENSOR DE PRESIÓN CON KBr:Eu²⁺

De acuerdo a los resultados obtenidos, y del corrimiento en la longitud de onda de las bandas de energía, como se muestra en la Figura A1, se puede proponer al ión Eu²⁺ dentro de la matriz de KBr, como sensor de presión.

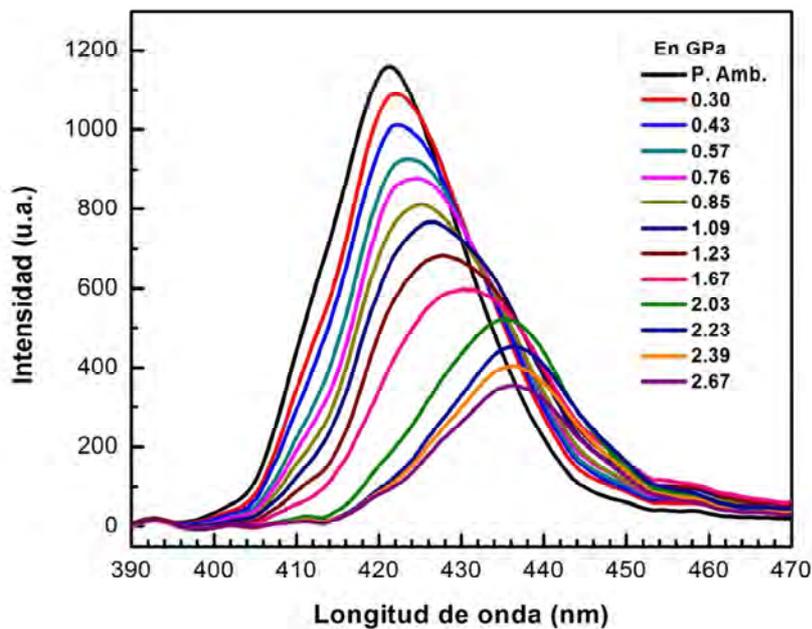


Figura A1. Etapa de Presurización con KBr:Eu²⁺ a temperatura ambiente.

Debido a que se presenta una linealidad en el rango de 0 a 1.5 GPa, proporcionado en los resultados, este sería su rango de operación.

El corrimiento en la longitud de onda para ese rango de operación es de 420.05 nm a presión ambiente hasta 432 nm a ~2.5 GPa, obteniéndose un margen de 12 nm para el sensado final en ~1.5 GPa. Además, se garantiza una resolución del orden de los ~6.46 nm/GPa, dependiendo de la cantidad de impurezas en la matriz.

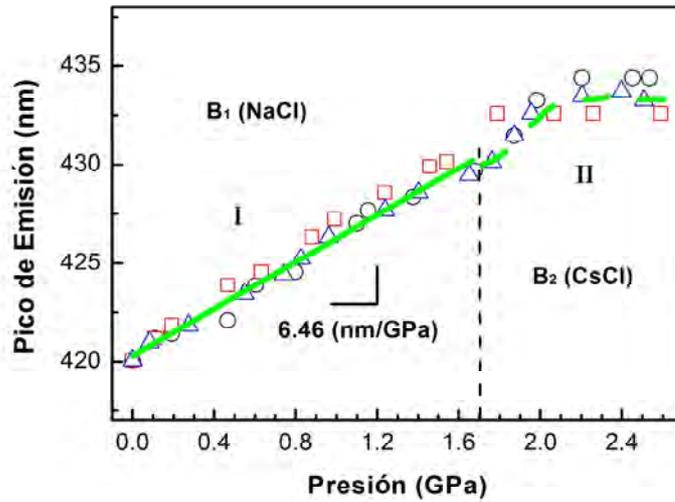


Figura A2.- Sensibilidad del sensor con KBr:Eu²⁺.

Las dimensiones propuestas así como la descripción general para la adquisición de datos son descritas detalladamente a continuación:

El diagrama presentado en la Figura 3 está conformado por 5 partes generales:

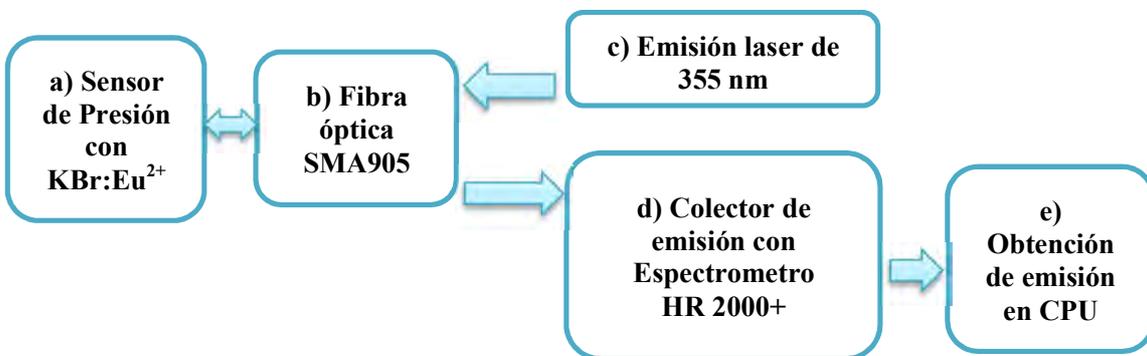


Figura A3.- Diagrama General del sensor de alta Presión.

- a) La parte más importante es el sensor formado por un cristal de KBr:Eu²⁺, con proporciones de impureza de ~500 ppm, y características dimensionales de 1 cm x 1 cm como máximo, y espesor de 4 mm, posteriormente se recubre con SiO₂, formando una película de aproximadamente 300 micras y un material protector de golpes, que podría ser el mismo SiO₂ con proporciones de 1 cm x 1 cm x 4 mm.

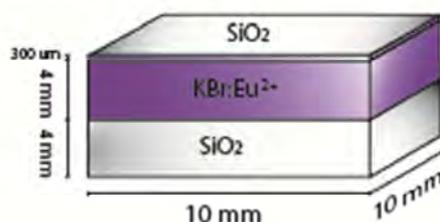


Figura A4.- Dimensiones del sensor de alta Presión.

- b) Fibra óptica de dos vías, la propuesta es una fibra óptica SMA905 de Melles Griot, multimodal, debido a que con este tipo de fibras se puede excitar con un haz láser y al mismo tiempo recibir la señal deseada [1].

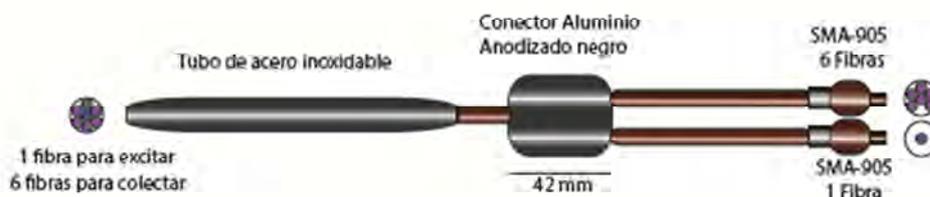


Figura A4.- Fibra óptica utilizada, modificada de [1].

- c) La etapa de excitación, se utiliza un láser cuya longitud de onda este dentro de la región de absorción del monocristal KBr:Eu²⁺. Para que pueda emitir en el rango de longitud de onda deseado, es necesario excitar con un láser adecuado a la banda de absorción del monocristal. Por lo tanto se debe excitar con láser YAG:Nd³⁺ en su tercer armónico de 355 nm.



Figura A5.- Láser comercial con 355 nm de longitud de onda.

- d) Para la etapa de la colección el equipo a utilizar es un espectrómetro, existen de diferentes características, lo ideal es utilizar uno compacto y de buena resolución óptica. En este proyecto se cuentan con los espectrómetros de Ocean Optics;

APÉNDICE 1: SENSOR DE PRESION CON KBr:Eu²⁺

HR2000+ y HR4000+, con 0.3 nm y 1 nm de resolución espectral, respectivamente [2].



Figura A6.- Espectrómetro HR400+, de la marca Ocean Optics. Tomado de [2]

- e) Por último, para la colectar los datos se usa un equipo de cómputo con el software del espectrómetro, SpectraSuite, para este proyecto se usó el espectrómetro HR2000+. El análisis se realiza con el programa de Microcal OriginPro8.0. Con el cual se establece la base de datos del KBr:Eu²⁺ en función de la presión.

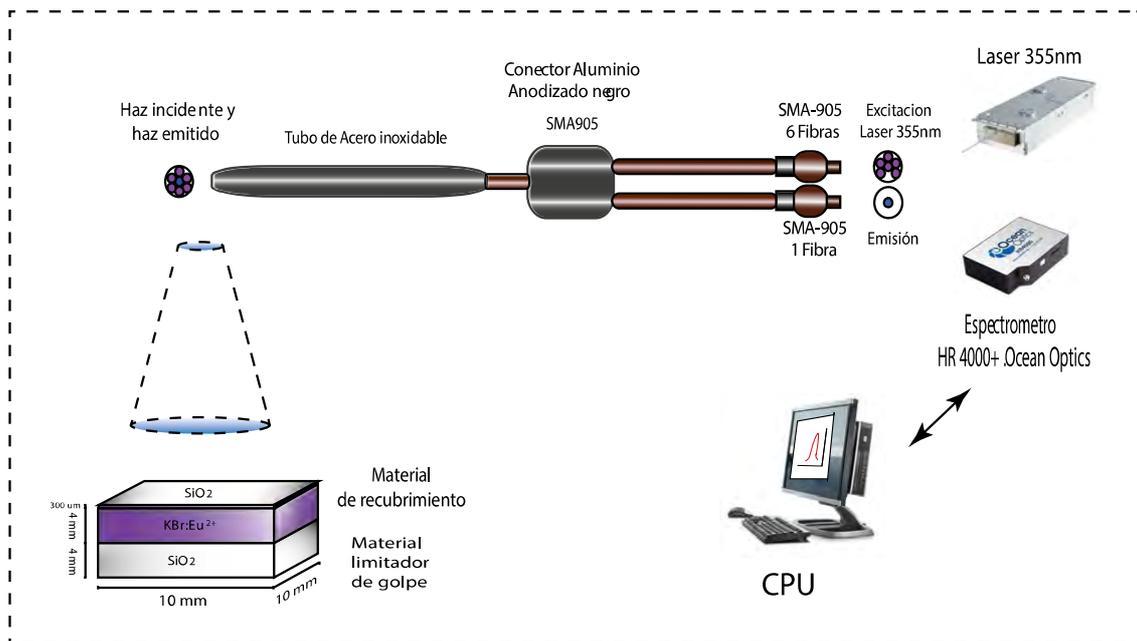


Figura A7.- Esquema del sensor con el equipo necesario para su funcionamiento.

La Figura A7 muestra el diseño e implementación del sensor de Presión, conteniendo todas las etapas del desarrollo del proyecto así como los equipos necesarios.

REFERENCIAS

- [1] <http://www.avantes.com/Chemistry/Reflection-Probes-for-Powders-and-Thick-Fluids/Detailed-product-flyer.html>
- [2] <http://www.oceanoptics.com/Products/spectrometers.asp>