



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**INFLUENCIA DE LA AGREGACIÓN Y
PRECIPITACIÓN SECUNDARIA DE Ba^{2+} EN LA
FORMACIÓN DE CENTROS DE COLOR EN EL
SISTEMA MONOCRISTALINO $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

OSIEL LEGORRETA ALBA



MÉXICO D.F.

2015



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: Profesor: José Martín Enrique Carreto Cortes.

VOCAL: Profesor: Luis Emilio Orgaz Baque.

SECRETARIO: Profesor: Adolfo Ernesto Cordero Borboa.

1^{er}. SUPLENTE: Profesor: Carlos Federico Bunge Molina.

2^{do}. SUPLENTE: Profesor: Tomas Rocha Rinza.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Cristalografía y Rayos X, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Adolfo E. Cordero Borboa.

SUSTENTANTE

Osiel Legorreta Alba

ÍNDICE

	Página.
Introducción.....	i
CAPÍTULO I. LOS CRISTALES.	
1. El estado cristalino.....	1
1.1 Red cristalina.....	1
1.2 Módulo mínimo material.....	1
1.3 Red puntual.....	2
1.4 Celda unidad.....	3
1.5 Redes de Bravais y sistemas cristalinos.....	4
1.6 Planos y direcciones cristalográficos.....	5
CAPÍTULO II. LOS CRISTALES DE HALOGENUROS ALCALINOS.	
1. El concepto de electronegatividad.....	6
2. Modelo del enlace iónico (interacciones electrostáticas).....	8
3. Los halogenuros alcalinos (tabla de estructuras cristalográficas).....	11
CAPÍTULO III. ALGUNOS DEFECTOS ESTRUCTURALES EN CRISTALES DE HALOGENUROS ALCALINOS.	
1. ¿Qué es un defecto estructural en un cristal?.....	13
2. Algunos tipos de defectos.....	14
2.1 Vacancias.....	14
2.2 Impurezas sustitucionales.....	15
2.3 Dipolos Impureza-Vacancia: el caso del ión Eu^{2+}	16
2.4 Primeros agregados de dipolos I-V.....	17
2.5 Fases químicas secundarias metaestables con forma de rodillo.....	17
2.6 Fases químicas secundarias metaestables con forma de placa.....	20
2.7 Fases químicas secundarias estables con forma de partícula.....	21
2.8 Centros de color tipo F y su relación con los centros V_k y H y la banda de absorción K.....	21
2.9 Centros de color tipo M.....	24
2.10 Centros de color tipo V.....	26
2.11 Centros de color tipo R.....	27

CAPÍTULO IV. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS HALOGENUROS ALCALINOS
IMPURIFICADOS SUSTITUCIONALMENTE CON IONES Eu^{2+} .

1. Halogenuros alcalinos impurificados con iones divalentes Eu^{2+}	27
2. Generalidades de las propiedades ópticas de absorción y emisión del Eu^{2+} en halogenuros alcalinos.....	28
2.1 Absorción.....	28
2.2 Fluorescencia.....	29
3. Desdoblamiento del nivel $4f^65d$ en sus subniveles E_g y T_{2g} según la teoría del campo cristalino.....	30
4. Propiedades ópticas de los distintos estados de agregación y precipitación del Eu^{2+} en halogenuros alcalinos durante tratamientos térmicos de templado y Envejecimiento.....	32

CAPÍTULO V. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MONOCRISTALES DE KCl DOBLEMENTE
IMPURIFICADOS CON IONES Ba^{2+} y Eu^{2+} .

1. Introducción.....	35
2. Seguimiento de los estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , usando al ión Eu^{2+} como sonda óptica, en monocristales de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$	36

CAPÍTULO VI. PROPIEDADES ÓPTICAS DEL CENTRO F EN HALOGENUROS
ALCALINOS IMPURIFICADOS CON EL IÓN Eu^{2+} .

1. Propiedad óptica de absorción del centro F en halogenuros alcalinos	38
2. Curva de coloración F.....	40
3. Propiedades ópticas del centro F en halogenuros alcalinos impurificados con el ión Eu^{2+} (influencia de los diferentes estados de agregación y precipitación)	41
4. Influencia de la irradiación en la agregación dipolar	42
5. Aniquilación de centros F y su relación con la formación de otros tipos de centros.....	42
6. Aplicaciones de los centros de color.....	44

CAPÍTULO VII. DESCRIPCIÓN Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS
EXPERIMENTALES.

1. Método de Czochralski	46
2. Hendimiento de monocristales.....	48

3. Microscopía óptica estereoscópica para medir dimensiones de cristales.....	48
4. Hornos y muflas para templado y envejecimiento térmico.....	49
5. Difracción de rayos X.....	50
5.1 Naturaleza y producción de los rayos X.....	50
5.2 El fenómeno de la difracción de rayos X por cristales.....	53
5.3 Selección de la longitud de onda de los rayos X.....	57
5.4 Método difractométrico de un cristal en polvo.....	57
5.5 Método difractométrico de un cristal en placa.....	60
6. Espectrofotometría.....	62
6.1 Fundamento físico de la espectrofotometría de absorción UV-visible.....	62
6.2 Determinación del coeficiente de absorción óptica.....	63
6.3 Fundamento físico de la espectrofotometría de fluorescencia UV-visible.....	64

CAPÍTULO VIII. EXPERIMENTO Y RESULTADOS.

1. Resumen.....	66
2. Introducción.....	67
3. Detalles experimentales.....	69
3.1 Crecimiento cristalino y preparación de especímenes.....	69
3.2 Microscopía óptica estereoscópica.....	70
3.3 Difracción de rayos X.....	71
3.4 Templado y envejecimiento térmicos.....	71
3.5 Espectrofotometría de absorción óptica.....	73
3.5.1 Equipo y recorrido óptico.....	73
3.5.2 Montaje de la muestra para experimentos de precipitación.....	75
3.5.3 Montaje de la muestra para experimentos de coloración.....	75
3.5.4 Metodología de obtención del valor 10Dq.....	76
3.6 Espectrofotometría de fluorescencia óptica.....	78
3.6.1 Equipo y recorrido óptico.....	78
3.6.2 Montaje de la muestra para experimentos de precipitación.....	80
3.6.3 Metodologías para corregir los espectros de fluorescencia por línea de fondo, suavizado y normalización; y para deconvolucionar estos espectros.....	80
3.6.4 Criterios de descomposición, en bandas de emisión, de los espectros de fluorescencia.....	84

3.7 Irradiación con rayos X para estudios de coloración.....	88
4. Resultados.....	89
4.1 Difracción de rayos X.....	89
4.2 Propiedades de absorción óptica de la sonda Eu^{2+}	91
4.2.1 Efecto del templado en el espectro de absorción	91
4.2.2 Efecto del envejecimiento térmico en el espectro de absorción.....	92
4.3 Propiedades de fluorescencia óptica de la sonda Eu^{2+}	94
4.3.1 Efecto del templado en el espectro de fluorescencia.....	94
4.3.2 Efecto del envejecimiento térmico en el espectro de fluorescencia.....	95
4.4 Absorción óptica de los centros F.....	101
4.4.1 Origen de las bandas de absorción generadas por irradiación.....	101
4.4.2 Dinámica de la formación de centros F durante las etapas de la curva de coloración	102
4.4.3 Influencia de los iones Ba^{2+} y Eu^{2+} , en estado dipolar I-V, en la formación de centros F.....	105
4.4.4 Influencia de los diferentes estados de precipitación del Ba^{2+} en la formación de centros F.....	111
5. Conclusiones y discusión.....	121
Agradecimientos	
Anexo I.....	124
Referencias.....	126

Introducción.

Aunque el ser humano siempre se ha encontrado expuesto a la radiación ionizante, por fuentes como el Sol o la desintegración natural de materiales radiactivos, en la actualidad esta exposición se ha visto incrementada en gran medida debido a la radioterapia, la esterilización de alimentos, la radiografía médica o industrial, la exploración espacial, la generación de energía por reactores nucleares, entre otras. Como consecuencia de esto, se ha hecho cada vez más necesario el uso de materiales que sirvan como detectores de radiación ionizante de una manera eficiente y barata. Los halogenuros alcalinos representan una buena opción, ya que tienen bajo costo de obtención y presentan eficiencia dosimétrica. Dos características particulares de los halogenuros alcalinos monocristalinos, en referencia a otros materiales utilizados en el campo de la dosimetría, son: su transparencia en la región visible del espectro electromagnético y la simpleza relativa de su estructura cristalina. Cuando tales monocristales son irradiados con radiación ionizante se forman diversos tipos de defectos, entre ellos los conocidos como “centros de color”. De estos centros, el centro F es el que ha sido más extensamente estudiado ya que éste se forma en mayor proporción en relación a los otros centros. Los centros F, en cristales de halogenuros alcalinos, absorben radiación electromagnética en la región visible del espectro. Esta absorción puede estudiarse mediante la técnica de espectrofotometría de absorción óptica. Además, la emisión electromagnética de este tipo de defectos, al ser sometidos a una rampa de calentamiento o a iluminación, puede ser estudiada mediante las técnicas de termoluminiscencia y de luminiscencia por estimulación óptica, respectivamente

Aunque hasta este punto se ha hecho énfasis únicamente en las propiedades de dosimetría de radiación ionizante de los halogenuros alcalinos, se conoce, que de igual manera, ante radiación ionizante, debido a la formación de centros de color, estos materiales pueden tener aplicaciones tales como dispositivos de visualización y memorias ópticas.

Por otro lado, a lo largo del tiempo se ha encontrado que una manera conveniente de modificar las propiedades de coloración de los halogenuros alcalinos es mediante su impurificación con cationes divalentes. Esto, debido a que se sabe que, en ciertos sistemas, la formación de centros F es altamente sensible no sólo a la presencia de estas impurezas sino también a sus estados de agregación y precipitación. Este campo ha sido insuficientemente estudiado por espectrofotometrías de absorción óptica y de fluorescencia ópticas debido a que las diferentes fases químicas secundarias, o sus primeros productos de agregación, no siempre son ópticamente activos. Esta dificultad puede ser sorteada

usando sondas de iones ópticamente activos dentro de los precipitados secundarios o sus primeros productos de agregación.

El objetivo experimental del presente trabajo consiste en estudiar (capítulo VIII: Experimento y Resultados) la influencia que tienen los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , seguidos usando como sonda óptica al ión Eu^{2+} , en la formación de centros F en una matriz de KCl.

Previamente, se explicarán algunos conceptos y fundamentos. Del estado cristalino (Capítulo I): los conceptos de red cristalina, módulo mínimo material, red puntual, puntos de red, celda unidad, vectores unidad, red de Bravais y direcciones y planos cristalográficos. De un cristal halogenuro alcalino (Capítulo II): los conceptos de la electronegatividad, energía de unión química, potencial de ionización, afinidad electrónica, enlace covalente, enlace iónico, principio de mínima energía, principio de la electroneutralidad de la carga a gran escala, número de coordinación, los poliedros de coordinación, la razón de radios iónicos, las reglas de Fajans y halogenuro alcalino. De un defecto estructural (Capítulo III): vacancias, impurezas sustitucionales, dipolos I-V, primeros agregados dipolares, precipitados de fases químicas y centros de color. De las propiedades ópticas de halogenuros alcalinos impurificados con Eu^{2+} (capítulo IV): actividad óptica, campo cristalino, desdoblamiento $10Dq$, diagramas de coordenada de configuración y, absorción y emisión ópticas del ión Eu^{2+} en estado dipolar y en sus fases químicas secundarias metaestable y estable. De las propiedades ópticas de monocristales de KCl impurificados con Ba^{2+} y Eu^{2+} (Capítulo V), el concepto de sonda óptica. De las propiedades ópticas del centro F en halogenuros alcalinos impurificados con el ión Eu^{2+} (Capítulo VI): densidad óptica, coeficiente de absorción, curva de coloración, blanqueamiento de centros F y aplicaciones de estos centros. Y, finalmente (Capítulo VII), se hace una descripción y se fundamenta teóricamente las metodologías experimentales usadas para elaborar el capítulo VIII.

CAPÍTULO I. LOS CRISTALES.

1. El estado cristalino.

1.1 Red cristalina.

Una “red cristalina” o un “cristal” se define como la “porción de materia tal que toda ella puede obtenerse por la repetición traslacional periódica, tridimensional e infinita de un módulo mínimo material”. La caracterización macroscópica de los cristales se realiza desde un punto de vista geométrico. Por ejemplo, en la figura I.1 *a*, se muestra un cristal de KCl visto al microscopio de epifluorescencia. Este cristal presenta el “hábito” (vestido o apariencia) de un paralelepípedo de base cuadrada.

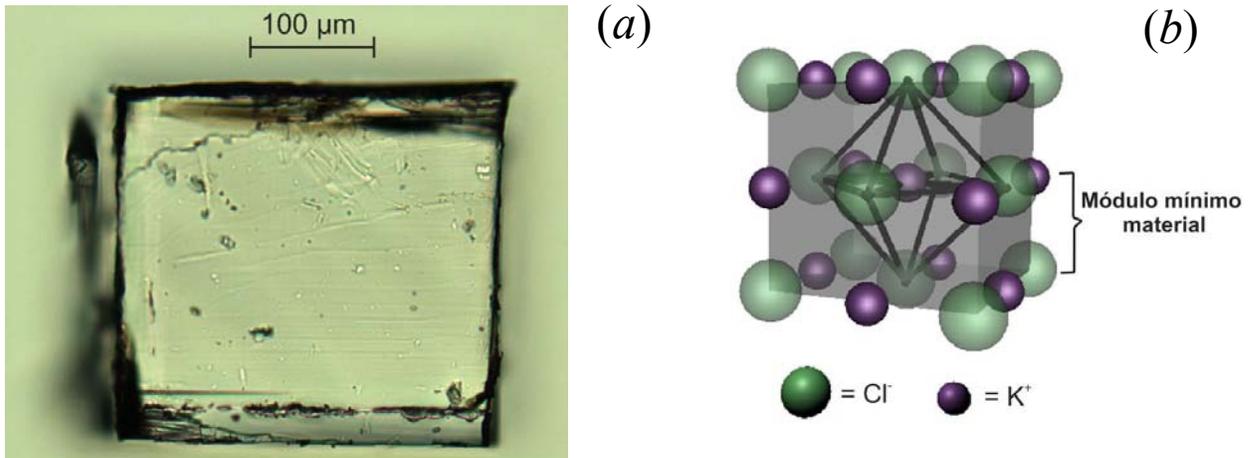


Figura I.1 *(a)* Monocristal de cloruro de potasio y *(b)* esquema de una parte de su red cristalina, en el que se muestra su módulo mínimo material (formado por un Cl⁻ y un K⁺), y su poliedro octaedral de coordinación (línea continua).

1.2 Módulo mínimo material.

El entendimiento estructural de un cristal se realiza mediante un proceso de abstracción. Pasar de una concepción material de los cuerpos a una concepción matemática; de conjuntos de átomos a puntos. Para esto, se establece el módulo mínimo material (mmm) el cual se define como la mínima porción de materia (un Cl⁻ y un K⁺ en el ejemplo mostrado en la figura I.1 *b*) tal que por su reproducción traslacional, periódica e infinita a lo largo de tres direcciones independientes (representadas por vectores t_1 , t_2 y t_3), se construya la red cristalina. Esta definición se explica

enseguida. La figura I.2 *a* muestra que si se toman dos iones contiguos de distinta carga y se reproducen por traslaciones periódicas infinitas t_1 , se genera un renglón infinito de mmm's. En la figura I.2 *b* se ve que si se reproduce este renglón por traslaciones periódicas infinitas t_2 (que también están sobre el plano de la página) entonces se forma un plano infinito de mmm's. Y, la figura I.2 *c* muestra que si ahora se reproduce tal plano por traslaciones periódicas infinitas t_3 (las cuales van hacia adentro de la página) entonces se obtiene un volumen infinito de mmm's, es decir, se obtiene el cristal.

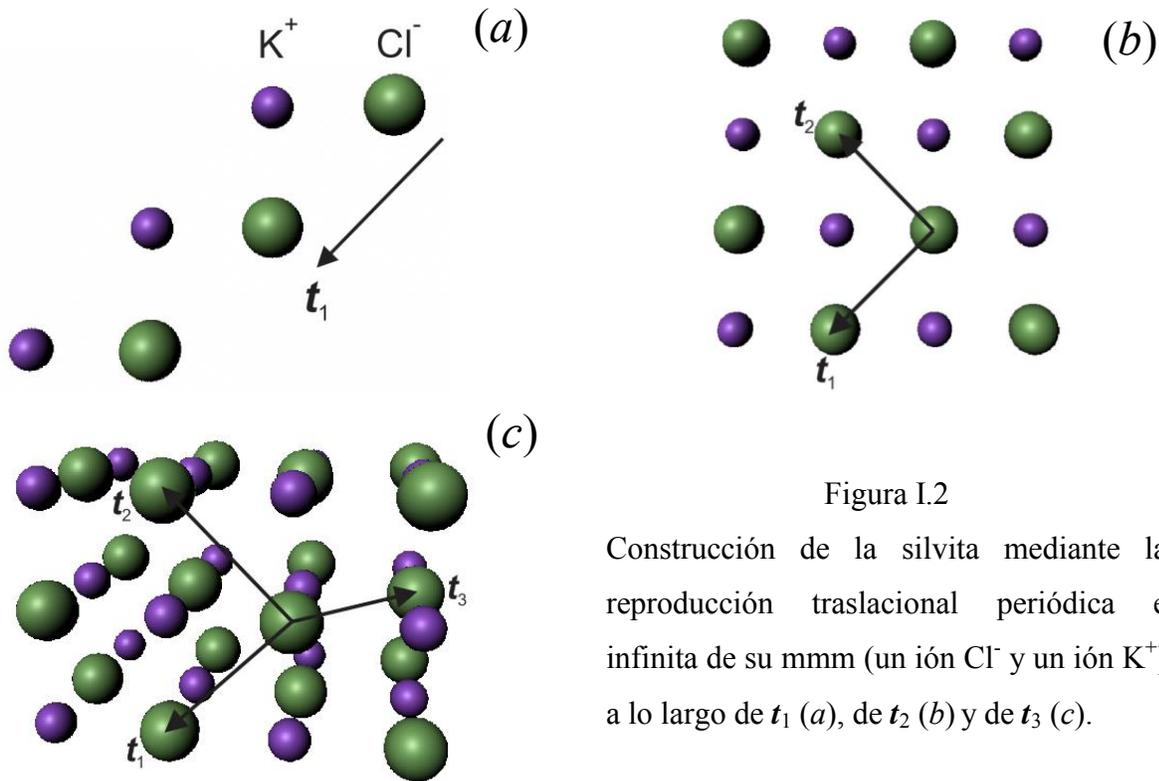


Figura I.2
 Construcción de la silvita mediante la reproducción traslacional periódica e infinita de su mmm (un ión Cl^- y un ión K^+) a lo largo de t_1 (*a*), de t_2 (*b*) y de t_3 (*c*).

1.3 Red puntual.

Para seguir nuestro camino, en la representación de un ente material con uno matemático, es necesario asociar a cada mmm un punto, que en Cristalografía se llama “punto de red”. La regla de asociación debe ser la misma para todos los mmm's. Es decir, siempre que se tome un mmm, la distancia, la dirección y el sentido de asociación entre éste y su punto de red asociados deben de ser los mismos. Esta asociación se ejemplifica en las figuras 1.3 *a* y *b*. En la primera, se han marcado tres mmm's con los símbolos M_1 , M_2 , M_3 , y, en la segunda, se han colocado sus puntos de red asociados P_1 , P_2 y P_3 , respectivamente. Nótese que P_1 se obtiene de M_1 de la misma manera como P_2 se obtiene de M_2 y P_3 de M_3 .

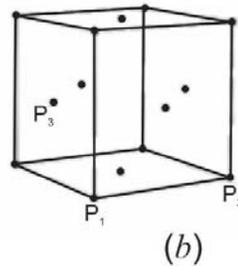
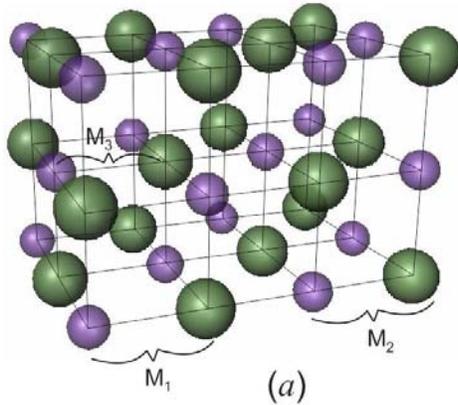


Figura I.3

En (a), se representa una porción de la red cristalina de la silvita, con tres mmm's (M_1 , M_2 y M_3); en (b), se representa una parte de la red puntual de la silvita, incluyendo los puntos de red (P_1 , P_2 y P_3) asociados a M_1 , M_2 y M_3 .

1.4 Celda unidad.

Una vez obtenida la red puntual, se establece un marco de referencia el cual se construye con tres vectores linealmente independientes que cumplan con la regla de la mano derecha y que vayan de un punto de red a su punto de red vecino más cercano. A tales vectores se les llama "vectores unidad" a_0 , b_0 y c_0 los cuales generan un paralelepípedo llamado "celda unidad". A los ángulos α , β y γ entre los vectores unidad ($\alpha \neq b_0, c_0$; $\beta \neq a_0, c_0$; $\gamma \neq a_0, b_0$) y a las magnitudes a_0 , b_0 y c_0 de estos vectores se les conoce como "parámetros de red". La figura 1.4 muestra una triada de vectores unidad y su correspondiente celda unidad para el caso de la silvita. En este caso, la celda unidad generada por la triada de vectores unidad tiene puntos de red en sus esquinas y en los centros de sus caras. Esta celda se clasifica como tipo "centrada en las caras" o tipo F (por la palabra inglesa "Face").

La forma de establecer el sistema de referencia no es única ya que existen, para un cristal dado, infinidad de maneras posibles de formar la triada de vectores unidad, por lo que, para tal cristal, el número de celdas unidad posibles y diferentes también es una infinidad. De entre estas celdas, las cuales conducirían a diferentes descripciones de una misma red cristalina, generalmente se escoge aquella que permita estudiar las propiedades cristalinas de una manera más sencilla.

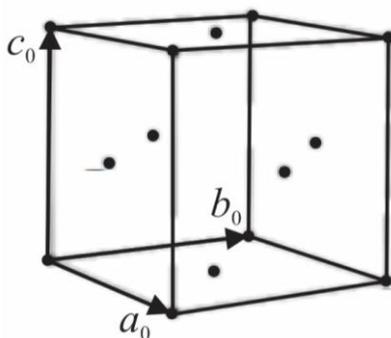


Figura I.4

Triada de vectores unidad y su correspondiente celda unidad para la red puntual de la silvita.

1.5 Redes de Bravais y sistemas cristalinos.

Aunque el número de celdas unidad que se puede generar para estudiar a un cristal y, en general, a los cristales, es una infinidad, Augusto Bravais, en 1848, demostró formalmente que bastan 14 diferentes celdas unidad para describir todos los cristales del Universo. Estas celdas se muestran, arregladas de acuerdo a ciertas condiciones geométricas de sus parámetros de red, en la figura I.5. Por ejemplo, en esta figura, el primer conjunto muestra las celdas unidad que cumplen con las condiciones geométricas de que $a_0 = b_0 = c_0$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. En la tabla I.1 se muestran las siete diferentes condiciones geométricas que corresponden a los siete diferentes conjuntos en la figura I.5 junto con los distintos tipos posibles de celdas unidad: primitiva (*P*), centrada en el cuerpo (*I*), centrada en las caras (*F*) y centrada en la base (*C*). Se dice que los cristales que pueden ser estudiados con una de las diferentes siete condiciones geométricas mostradas en la tabla I.1 forman un “sistema cristalino”. Así, todos los cristales del Universo podrán clasificarse en siete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, exagonal, rombohedral, triclínico y monoclínico.

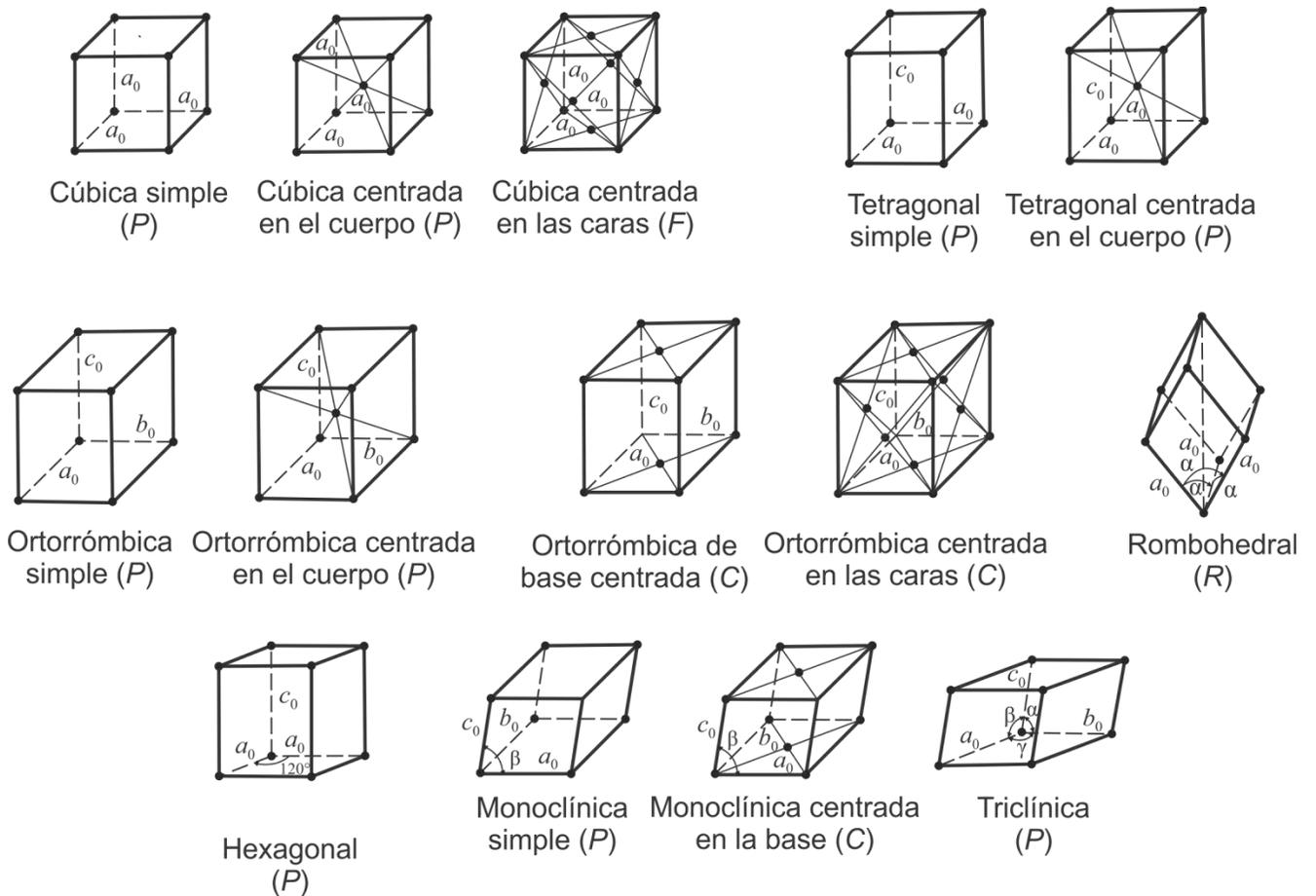


Figura I.5 Redes de Bravais. Modificada de Cullity [1978].

Tabla I.1 Redes de Bravais y sus símbolos, parámetros de red y sistemas cristalinos.

Nombre y tipo de la red de Bravais.	Condiciones geométricas de los parámetros de red.	Sistema Cristalino.
Cúbica tipo primitiva (<i>P</i>) Cúbica tipo centrada en el cuerpo (<i>I</i>) Cúbica tipo centrada en las caras (<i>F</i>)	$a_0=b_0=c_0$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cúbico
Tetragonal tipo primitiva (<i>P</i>) Tetragonal tipo centrada en el cuerpo (<i>I</i>)	$a_0=b_0\neq c_0$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Tetragonal
Ortorrónica tipo primitiva (<i>P</i>) Ortorrónica tipo centrada en el cuerpo (<i>I</i>) Ortorrónica tipo centrada en la base (<i>C</i>) Ortorrónica tipo centrada en las caras (<i>F</i>)	$a_0\neq b_0\neq c_0$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ortorrónico
Rombohedral tipo primitiva (<i>R</i>)	$a_0=b_0=c_0$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	Rombohedral*
Exagonal tipo primitiva (<i>P</i>)	$a_0=b_0\neq c_0$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Exagonal
Monoclínica tipo primitiva (<i>P</i>) Monoclínica tipo centrado en la base (<i>C</i>)	$a_0\neq b_0\neq c_0$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	Monoclínico
Triclínica tipo primitiva (<i>P</i>)	$a_0\neq b_0\neq c_0$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	Triclínico

*También llamado trigonal.

1.6 Planos y direcciones cristalográficos.

Un plano que pasa a través de al menos tres puntos no colineales de la red puntual se conoce como “plano racional”. En una red puntual, ya que el número de puntos de red es infinito, es posible definir un número infinito de planos racionales. Al conjunto de estos planos, paralelos entre sí, se les conoce como “familia de planos racionales”. Una vez definida la triada de vectores unidad, las familias de planos racionales pueden nombrarse con la llamada “triada de índices de plano”. Esta triada se asigna así: i) localizar al miembro de la familia más cercano al origen, sin que pase por él; ii) buscar las intersecciones fraccionales de ese plano con los vectores unidad; iii) invertir las intersecciones fraccionales; iv) dividir estas inversiones entre su máximo común divisor; y, v) expresar la triada de

números resultantes entre paréntesis y sin comas. Por ejemplo, para una celda unidad cúbica tipo centrada en las caras (figura I.5 a), si el plano interseca a a_0 en 1, a b_0 en 1 y a c_0 en infinito entonces las inversiones serían 1, 1, 0, respectivamente. Ahora, dividiendo cada intersección fraccional invertida entre el factor común, los índices correspondientes a esa familia de planos serían (110).

Por otro lado, una dirección racional es aquella que pasa por al menos dos puntos de la red puntual de los cuales, por conveniencia, uno se encuentra en el origen. Las direcciones racionales se escriben entre corchetes y sin comas. Algunas direcciones indexadas se muestran en la figura I.5 b. Direcciones racionales relacionadas por simetría se conocen como “direcciones de una forma”. Una forma puede ser representada por los índices de una sola dirección, perteneciente a dicha forma, encerrados entre paréntesis angulares, sin comas. Por ejemplo, las cuatro diagonales del cuerpo de un cubo, $[111]$, $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ y $[\bar{1}11]$ pueden representarse mediante el símbolo $\langle 111 \rangle$.

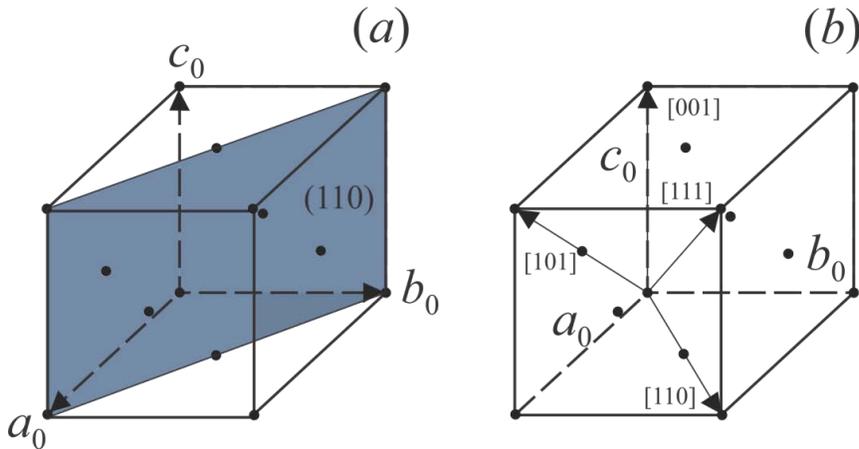


Figura I.5

Representación de (a) un plano racional (indexado) y (b) varias direcciones racionales (indexadas) en una red cúbica tipo centrada en las caras.

CAPÍTULO II. LOS CRISTALES DE HALOGENUROS ALCALINOS.

1. El concepto de electronegatividad.

Linus Pauling, premio Nobel de química en 1954 y de la paz en 1962, define [Pauling, 1959] el concepto de electronegatividad (χ) de un átomo como el poder que tiene para atraer electrones compartidos, en un enlace químico, hacia sí mismo a lo largo de la dirección internuclear.

Para la obtención experimental de los valores de χ , Pauling utilizó los valores de las energías de unión química (D), mostrados en la tabla II.1, de distintas moléculas (D es la energía requerida, obtenida con ayuda de un calorímetro, para romper el enlace en una molécula). Estos valores corresponden a enlaces químicos puramente covalentes, es decir, a enlaces en los que los átomos enlazados presentan χ 's iguales. Se observa en la tabla que, en todos los casos, la D de una molécula

formada por átomos A y B (D_{A-B}), es mayor que la media geométrica, definida ésta como $\sqrt{D_{A-A}D_{B-B}}$, donde D_{A-A} es la D de una molécula $A-A$ y D_{B-B} es la D de una molécula $B-B$. Los valores de la diferencia (Δ) entre D_{A-B} y $\sqrt{D_{A-A}D_{B-B}}$ se asocian a la contribución, en la molécula $A-B$, de las estructuras de resonancia en las que el par de electrones del enlace se localiza mayoritariamente alrededor de un sólo átomo. Para el enlace en la molécula $A-B$, puede expresarse [Pauling, 1959] una relación cuantitativa sencilla entre Δ y la diferencia de χ 's mediante la siguiente ecuación: $\Delta = 23(\chi_A - \chi_B)^2$ kcal/mol. En esta ecuación, $\chi_A - \chi_B$ está entre 0 y 4. Para obtener el valor de χ para un elemento dado, digamos A , basta plantear la ecuación anterior para las tres moléculas diatómicas $A-B$, $A-C$ y $B-C$, y conocer los valores de Δ para estas tres moléculas, y, luego, resolver tal sistema de ecuaciones.

Tabla II.1. Empleo de datos de energías de unión química (en kcal/mol) en la estimación de diferencias de electronegatividades (método de Pauling).

Átomo A	Átomo B	D_{A-A} (kcal/mol)	D_{B-B} (kcal/mol)	$\sqrt{D_{A-A}D_{B-B}}$ (kcal/mol)	D_{A-B} (kcal/mol)	Δ (kcal/mol)	$\Delta^{1/2}$ (kcal/mol) ^{1/2}
F	Br	37	46	41	57	16	4.0
Si	F	42	37	40	129	89	9.3
Si	Br	42	46	44	69	25	5.0

A la postre, los valores de D se modificaron, cambiando así los valores de las χ 's de Pauling. En particular, Mulliken [Cotton, 1976, p. 116], define la χ de un átomo como el promedio de su potencial de ionización (I), definido como la energía necesaria para extraer un electrón atómico de un nivel energético determinado, y su afinidad electrónica (E), definida como la energía liberada cuando un electrón es introducido en un determinado nivel electrónico de un átomo:
$$\chi = \frac{1}{2}(E + I)$$

En este punto, es conveniente señalar que E e I , tratándose del mismo elemento químico, aunque involucren procesos contrarios (entrada y salida de un electrón), son generalmente de diferente magnitud debido a que ambos procesos presentan estados electrónicos finales distintos. En el caso de I , el estado final es un catión mientras que, en el caso de E , el estado final es un anión.

En general, la energía liberada al introducir un electrón a un sistema atómico siempre es menor que la energía requerida para extraer un electrón del mismo sistema atómico. Como por convención, la energía que entra a un sistema es de signo positivo (trabajo necesario para extraer un electrón de un

átomo) mientras que la energía que sale de un sistema es de signo negativo (trabajo necesario para introducir un electrón a un átomo, en este caso), entonces χ siempre será positiva. Este hecho se puede constatar en la Tabla II.2. Se ha establecido [Cotton y Wilkinson, 1976, p. 116] que cuando los valores de I y E se expresan en electrón-volts la χ de Pauling se obtiene dividiendo la χ de Mulliken entre 3.15.

Tabla II.2. Valores de la electronegatividad (en eV) según Pauling (negritas) y según Mulliken (cursivas) de elementos representativos de diferentes familias (I-XVII) de la tabla periódica (tomados ambos de la tabla 4-3 de Cotton y Wilkinson, 1976, p. 117).

I	II	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
H 2.2						
Li 0.98 <i>0.94</i>	Be 1.57 <i>1.46</i>	B 2.04 <i>2.01</i>	C 2.55 <i>2.63</i>	N 3.04 <i>2.33</i>	O 3.44 <i>3.17</i>	F 3.98 <i>3.91</i>
Na 0.93 <i>0.93</i>	Mg 1.31 <i>1.32</i>	Al 1.61 <i>1.81</i>	Si 1.90 <i>2.44</i>	P 2.19 <i>1.81</i>	S 2.58 <i>2.41</i>	Cl 3.16 <i>3.00</i>
K 0.82 <i>0.80</i>	Ca 1.00	Ga 1.81 <i>1.95</i>	Ge 2.01	As 2.18 <i>1.75</i>	Se 2.55 <i>2.23</i>	Br 2.96 <i>2.76</i>
Rb 0.82	Sr 0.95	In 1.78 <i>1.80</i>	Sn 1.96	Sb 2.05 <i>1.65</i>	Te	I 2.66 <i>2.56</i>
Cs 0.79	Ba 0.89	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po	At

2. Modelo del enlace iónico (interacciones electrostáticas).

De acuerdo con el modelo del enlace covalente de Pauling (en el enlace covalente un par de electrones se encuentra fuertemente unido a los núcleos de los dos átomos que lo forman, es decir, cada uno de los electrones no se encuentra solamente alrededor de un sólo átomo), a medida que la diferencia de electronegatividad entre dos átomos, que forman un enlace, se hace más grande, una mayor densidad electrónica se localizará alrededor del átomo más electronegativo. Esto, genera una polarización cada vez mayor en la molécula por lo que, la estructura de resonancia en la que el par de

electrones del enlace se localiza mayoritariamente alrededor de un solo átomo contribuirá en mayor medida a la estructura de dicha molécula. Si la diferencia de electronegatividad llega hasta cierto punto, el par de electrones del enlace ya no se encuentra compartido sino que forma parte de la configuración electrónica de un sólo átomo, entonces se dice que se ha formado un enlace iónico en el cual las partículas se unen solamente mediante fuerzas electrostáticas. Cabe aclarar que, en el caso de la unión química entre un ión potasio y un ión cloro (iones que forman la matriz cristalina del material estudiado en esta tesis) el par electrónico del enlace correspondiente forma parte de la configuración electrónica del Cl. Esta diferencia en la capacidad de los átomos de atraer electrones hacia sí mismos, en la dirección del enlace, se basa en la estabilidad que alcanzan al adquirir una configuración de capa cerrada o de gas noble. Por ejemplo, los metales alcalinos, como se observa en la Tabla II.2, tienen valores muy pequeños de electronegatividad por lo que ceden fácilmente su electrón más externo para formar cationes y alcanzar una configuración de capa cerrada. En el caso que nos ocupa, el K, de configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, cede fácilmente un electrón para conseguir una configuración electrónica del tipo Ar, es decir, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. En el extremo opuesto, se encuentran los halógenos que poseen elevados valores de electronegatividad, es decir, tienen una gran capacidad de incorporar un electrón a su capa de valencia, formando aniones, y adquiriendo una configuración de gas noble. Así, el Cl, de configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, acepta fácilmente un electrón para adquirir la configuración de capa cerrada del tipo Ar, es decir, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Si bien, se puede hablar de enlaces iónicos y covalentes, en la realidad no se conocen compuestos que presenten enlaces puramente iónicos o puramente covalentes. Por ejemplo, en la figura II.1 se observa que la relación entre el tipo de enlace y la diferencia de electronegatividad está representada por una línea continua, lo que indica que no existe un límite bien definido a partir del cual se establezca si un enlace es puramente iónico o puramente covalente.

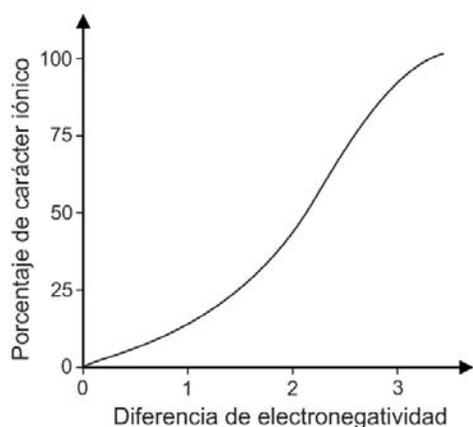


Figura II.1.

Relación ideada por Pauling entre la diferencia de electronegatividad y el carácter iónico de un enlace. Modificada de Rayner [2000].

A continuación, se presentan algunas propiedades características de los compuestos con un enlace predominantemente iónico:

- i) Punto de fusión elevado. Debido a las fuertes interacciones catión-anión, la energía requerida para romper un enlace iónico es muy grande. Como estas interacciones se extienden a lo largo de toda la red cristalina, los compuestos iónicos presentan elevados puntos de fusión.
- ii) Indeformabilidad. Ya que las fuerzas de atracción electrostáticas son no direccionales y discretas, un ión, tomado como central dentro del cristal iónico, se enlaza con tantos iones de carga contraria como quepan a su alrededor. Esto hace que el cristal sea difícil de deformar. La indeformabilidad se incrementa con la disminución en las distancias interiónicas y el aumento en la carga iónica.
- iii) Fragilidad. Cuando se aplica un esfuerzo mecánico a los compuestos iónicos suelen romperse con mucha facilidad, por lo que aunque son muy duros, también son sumamente frágiles.
- iv) Solubilidad. Los compuestos iónicos presentan gran solubilidad en disolventes polares con una elevada constante dieléctrica, como lo es el agua, ya que la energía generada durante la solvatación es suficiente para romper los enlaces iónicos.
- v) Conductividad. Los compuestos iónicos presentan una baja conductividad cuando se encuentran en estado sólido, pero cuando se funden su conductividad aumenta abruptamente ya que los iones pueden moverse con mayor libertad para transportar cargas eléctricas.

Las propiedades anteriores, están determinadas por dos principios fundamentales que son: “el principio de mínima energía” (los iones se acomodan entre sí de modo que se minimice la energía potencial del sistema) y el de la “neutralidad de la carga a gran escala” (en un sistema la suma de las cargas negativas debe ser igual a la suma de las cargas positivas).

El tipo de red cristalina que forman los compuestos iónicos depende en gran medida del tamaño relativo de los iones, es decir, de la razón (R) que existe entre el radio del catión (r_c) y el radio del anión (r_a):

$$R = \frac{r_c}{r_a}$$

Esta relación se basa en que, en el modelo iónico, los iones pueden considerarse como esferas rígidas, por lo que habrá cierto número de esferas, digamos aniones, que se podrán agrupar alrededor de otra, digamos un catión, hasta que estas esferas se toquen unas con otras. En la tabla II.3, se muestran para diferentes valores de R: el número de iones que pueden tocar (bajo el modelo de esfera rígida) a uno central (a este número se le llama “número de coordinación”), los nombres de las

agregaciones atómicas formadas por estos iones y el central, los nombres de los poliedros de coordinación definidos a partir de la agregación atómica correspondiente.

Tabla II.3 Números de coordinación, agregaciones atómicas y poliedros de coordinación para diferentes razones de radios iónicos entre aniones y cationes.

Relación de radios iónicos $R = \frac{r_c}{r_a}$	Número de coordinación	Nombre de la agregación atómica	Nombre del poliedro de coordinación.
1	12	Cúbica centrada en las caras (FCC) Empaquetamiento denso exagonal HCP	Cubo octaedro no gemelado. Cubo octaedro gemelado.
0.732-1	8	Cúbico	Cubo
0.414-0.732	6	Octaedral	Octaedro
0.225-0.414	4	Tetraedral	Tetraedro
0.155-0.225	3	Triangular	Triángulo
0-0.155	2	Lineal	Lineal

Con frecuencia, R predice adecuadamente el número de coordinación de los iones en las redes cristalinas. Sin embargo, tal relación debe utilizarse con precaución en el caso de que el enlace covalente adquiera importancia, ya que mientras mayor sea el carácter covalente de un compuesto la relación de radios falla cada vez más. Para esto, es fácil plantear una idea del carácter iónico y covalente de un compuesto, y las tendencias que se siguen a lo largo de la tabla periódica, utilizando las reglas de Fajans [Douglas, 1994]. Estas reglas, en general, establecen que mientras más grande sea un anión será más polarizable por lo que sus compuestos tendrán mayor carácter covalente, mientras que en el caso de un catión cuanto menor sea su radio iónico su poder polarizable aumentará y los compuestos que forme tendrán un mayor carácter covalente.

3. Los halogenuros alcalinos (tabla de estructuras cristalográficas).

Los halogenuros alcalinos son compuestos que están formados por halógenos y metales alcalinos. Estos compuestos, debido a las diferencias de electronegatividades entre halógenos y metales alcalinos,

son de naturaleza predominantemente iónica. Las propiedades de tales compuestos están parcialmente dadas por el tipo de red puntual de la estructura cristalina que presentan. Estos tipos, junto con los valores de R y del número de coordinación se muestran, para cada uno de los halogenuros alcalinos, en la siguiente tabla:

Tabla II.4 Tipos de redes de Bravais (F o P), razones de radios iónicos (negritas) y números de coordinación (6 u 8) de los halogenuros alcalinos formados por la unión química de los cationes de Li, Na, K, Rb y Cs y los aniones de F, Cl, Br e I (primer renglón y columna, respectivamente).

	Li		Na		K		Rb		Cs	
F	LiF	F	NaF	F	KF	F	RbF	F	CsF	F
		0.51		0.74		1.00		1.11		1.25
		6		6		6		6		6
Cl	LiCl	F	NaCl	F	KCl	F	RbCl	F	CsCl	P
		0.38		0.54		0.73		0.82		0.92
		6		6		6		6		8
Br	LiBr	F	NaBr	F	KBr	F	RbBr	F	CsBr	P
		0.35		0.50		0.68		0.76		0.85
		6		6		6		6		8
I	LiI	F	NaI	F	KI	F	RbI	F	CsI	P
		0.31		0.45		0.62		0.68		0.76
		6		6		6		6		8

Como se observa en la tabla anterior, los halogenuros alcalinos únicamente adoptan una red puntual tipo F o tipo P . La figura II.2 muestra que para las celdas cúbicas F y P los poliedros de coordinación son un octaedro y un cubo, respectivamente.

Dentro de las estructuras que presentan los halogenuros alcalinos, los haluros de Li más pesados se apegan muy poco a R ya que tienen un número de coordinación de 4 a diferencia del número de coordinación de 6 predicho por R , lo cual se piensa que se debe principalmente a que estos compuestos presentan un mayor carácter covalente, precisamente por las dos características que exponen las reglas de Fajans comentadas renglones arriba.

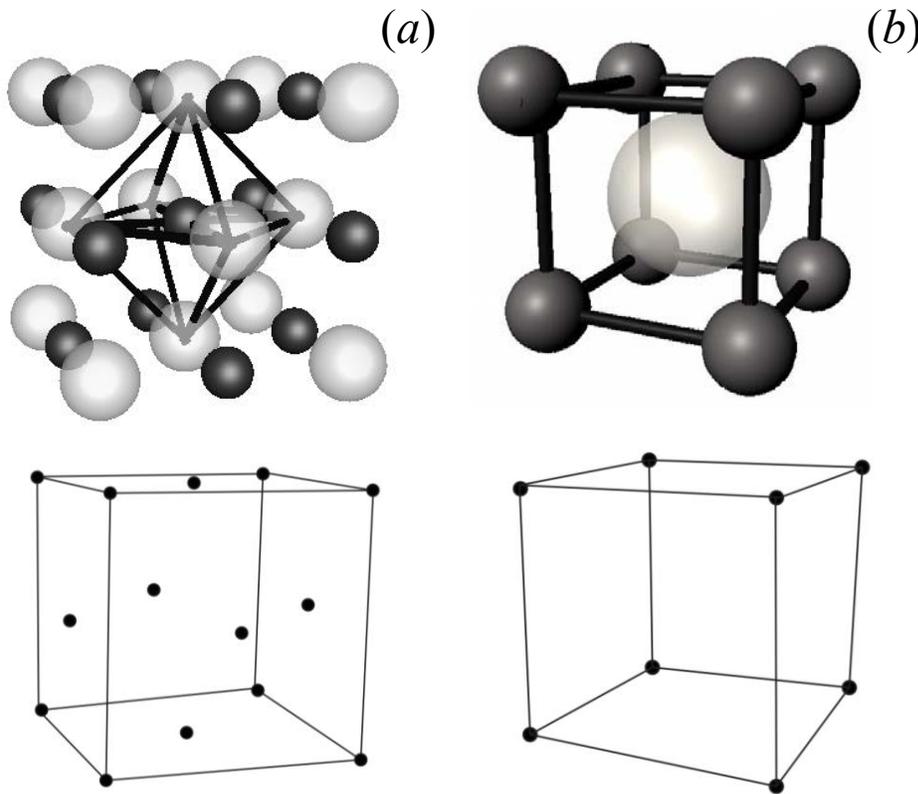


Figura II.2.
 Representación de los poliedros de coordinación octaedral y cúbico correspondientes a una celda cúbica tipo *F* (a) y tipo *P* (b). La celda unidad de la red puntual de cada red cristalina se muestra en la parte inferior.

CAPÍTULO III ALGUNOS DEFECTOS ESTRUCTURALES EN CRISTALES DE HALOGENUROS ALCALINOS.

1 ¿Qué es un defecto estructural en un cristal?

Sólo en el caso ideal pueden tenerse cristales perfectos, es decir, cristales en los que el arreglo periódico no se vea interrumpido. La tercera ley de la termodinámica (establece que no se puede alcanzar una temperatura de 0 K) impide la existencia de cristales sin imperfecciones. Tales cristales sólo se podrían tener en el cero absoluto, en donde los movimientos de las partículas (átomos, iones o moléculas) a causa de la temperatura son nulos. Los movimientos térmicos de las partículas generan “defectos”, que son discontinuidades en el arreglo periódico del cristal, ya que para formar una imperfección se requiere cierta energía que es tomada a préstamo de dichos movimientos. En la red cristalina, las partículas oscilan sin seguir ningún patrón determinado y, una coincidencia casual puede conducir a la redistribución de la energía de sus oscilaciones térmicas, generando una fluctuación energética necesaria para provocar un defecto. Al elevar la temperatura, cuando aumenta la actividad debido al movimiento térmico, crece la frecuencia en las fluctuaciones de la energía. Este crecimiento

puede ser suficiente para que surjan fuentes de desorden y, por tanto, el número de estas fuentes puede aumentar. A causa de este fenómeno, en la red cristalina se forman diversos tipos de imperfecciones que se clasifican, dependiendo del espacio que ocupen, de la siguiente manera: puntuales (“vacancias de red” o “nodos cuádruples”), lineales (“dislocaciones” o “uniones triples”), superficiales (la superficie o “fronteras de grano” de un cristal) y volumétricas (“precipitados de fases químicas secundarias”). Estas imperfecciones tienen un profundo efecto en las características de los materiales. La resistencia mecánica, la dureza, la conductividad eléctrica y la absorción y emisión ópticas son algunas de las muchas propiedades que se encuentran en función del número y tipo de imperfecciones. Debido a lo anterior, el estudio de los defectos reticulares es de gran interés, ya que mediante el control que se tenga de ellos es posible manipular las propiedades de un cristal.

2. Algunos tipos de defectos.

Algunos tipos de defectos reticulares, mencionados en el desarrollo de esta tesis, son:

2.1 Vacancias.

Una vacancia, en el caso de cristales iónicos, es la ausencia de un ión en su posición normal en la red cristalina. Dependiendo del tipo de ión ausente, se pueden tener vacancias catiónicas o aniónicas (originadas por la ausencia de cationes y aniones, respectivamente). Estos defectos generan distorsiones en la red cristalina por dos causas: ausencia de masa y de carga. Bajo la primera, los iones circundantes a la vacancia se acercan a ella ya que la ausencia del ión les provee un mayor espacio para acomodarse (figura III.1 *a*). Bajo la segunda, el efecto es contrario ya que por la ausencia de la interacción atractiva de la carga del ión, los iones de los alrededores se alejan de la vacancia (figura III.1 *b*). En otras palabras, ven la vacancia como si tuviera una carga contraria a la del ión que la originó. El efecto neto estará dado por la suma de los efectos debidos a estas dos causas.

Para una temperatura dada, se puede calcular el número de vacancias en la red. Sin embargo, es más útil calcular su concentración ya que el número de vacancias depende del tamaño del cristal. Si se considera que la formación de una vacancia necesita de la fluctuación de energía en una magnitud U (dada en J) y que la probabilidad de que la energía cambie es igual a $e^{-U/kT}$, donde k es la constante de Boltzmann ($k = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K), y T es la temperatura absoluta del cristal, entonces la concentración C de vacancias está dada por [Gueguzin, 1983]: $C = e^{-U/kT}$.

Las vacancias, aunque son defectos intrínsecos de los cristales, también pueden ser formadas por diversos métodos, por ejemplo, como consecuencia de daños por radiación ionizante o por la introducción de impurezas (en el caso de impurezas sustitucionales) con carga eléctrica mayor a la del ión que se reemplaza en la red cristalina.

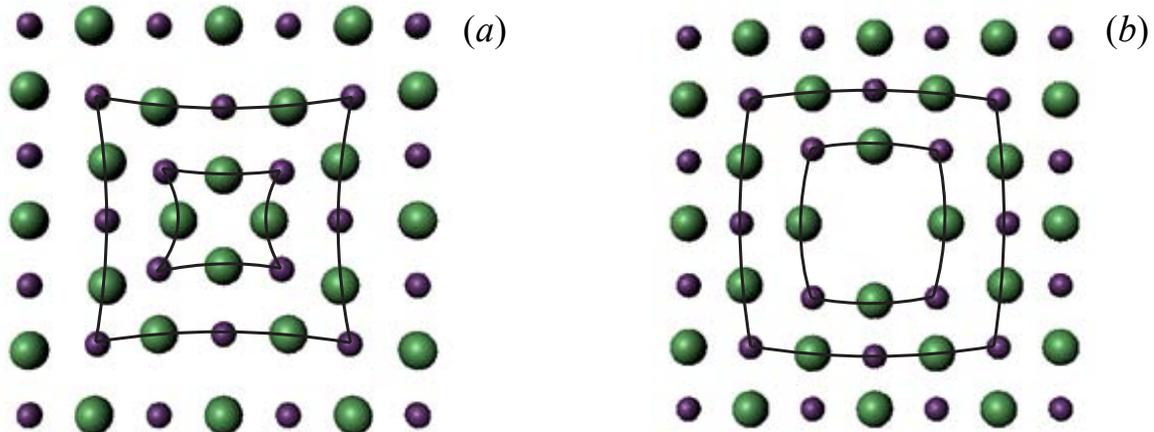


Figura III.1 Distorsión de la red cristalina de la silvita (K^+ y Cl^- se representan con esferas moradas y verdes, respectivamente) debido a los efectos de ausencia de masa (a) y de carga (b) correspondientes a la formación de una vacancia.

2.2 Impurezas sustitucionales.

Iones de diferente naturaleza a los iones que forman una red cristalina pueden incorporarse a dicha red de dos maneras diferentes: como intersticiales, es decir, colocándose entre posiciones de los iones de la red cristalina y, como sustitucionales, es decir, ocupando una posición normal de los iones de la red. Para que una impureza sea sustitucional, su carga debe ser del mismo signo a la del ión que reemplaza, pero no necesariamente de la misma magnitud. En relación a esto, existen dos casos: que la carga del ión por sustituir sea de la misma magnitud que la de la impureza o que no lo sea (generalmente, las cargas de los iones que se intercambian no difieren en más de una unidad, ya que diferencias mayores generarían una gran desestabilidad estructural en el cristal). En el primer caso, el intercambio iónico está acompañado de una distorsión local de la red cristalina que, dependiendo de la diferencia en los radios iónicos, puede ser de diferente naturaleza (contracción o expansión) y magnitud. Por ejemplo, cuando el ión sustitucional es más grande o más pequeño que el ión que se reemplaza se genera una expansión o compresión (figuras III.2 a ó b, respectivamente) de los alrededores de la red. Si la carga del ión sustituto es del doble de la carga del ión sustituido entonces se

puede generar expansión o contracción reticular pero ahora acompañada, por la necesidad de mantener la electroneutralidad local del cristal, de una vacancia surgida de la ausencia de un ión del mismo tipo que el ión sustituido (figura III.3).

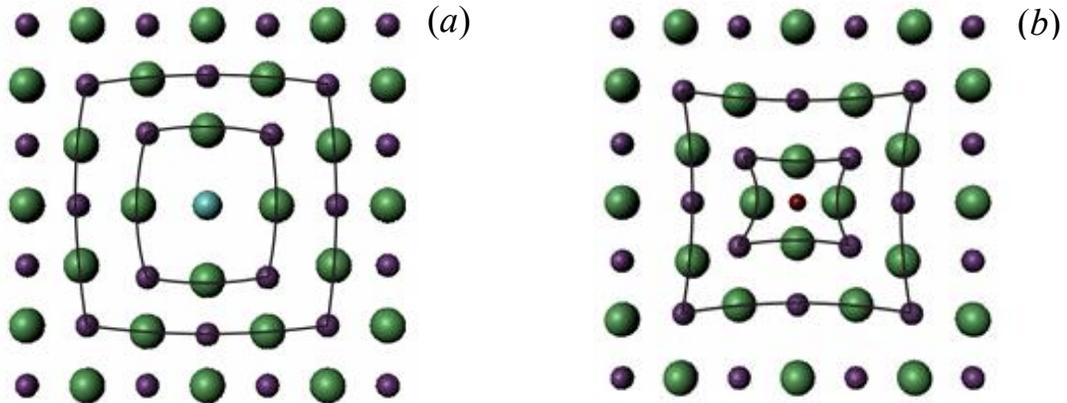


Figura III.2 Un plano de la red cristalina de la silvita en el que se muestra la incorporación de una impureza sustitucional de (a) mayor (esfera azul) o (b) menor (esfera roja) tamaño que el catión sustituido.

2.3 Dipolos Impureza-Vacancia: el caso del ión Eu^{2+} .

Cuando un ión positivo divalente se agrega sustitucionalmente en cristales iónicos, por ejemplo en halogenuros alcalinos, normalmente lo hace reemplazando al catión anfitrión (Na^+ , K^+ , Rb^+ , etc.) y, como ya se mencionó anteriormente, se crea simultáneamente una vacancia de catión que mantiene la neutralidad eléctrica local de la red cristalina. Aunque la vacancia puede ocupar diferentes posiciones alrededor del ión impureza, en el caso del ión Eu^{2+} , por estudios de resonancia paramagnética electrónica (RPE), se estableció [Murrieta *et al.*, 1983] que se encuentra en una posición de primeros vecinos, formando con el ión impureza dipolos que se conocen comúnmente como dipolos I-V (figura III.3). De esta manera, la simetría de la red alrededor del sitio ocupado por el ión Eu^{2+} sería en principio ortorrómbica sin centro de inversión (grupo puntual cristalográfico $mm2$, en notación internacional, o C_{2v} , en notación de Schoenflies). Sin embargo, el análisis por medio del modelo de superposición de los parámetros del campo cristalino, medidos por la técnica de RPE llevó a Rubio *et al.* [1980], a la conclusión de que el ión Eu^{2+} ocupa en los halogenuros alcalinos un sitio de simetría fundamentalmente cúbica, con una pequeña distorsión ortorrómbica.

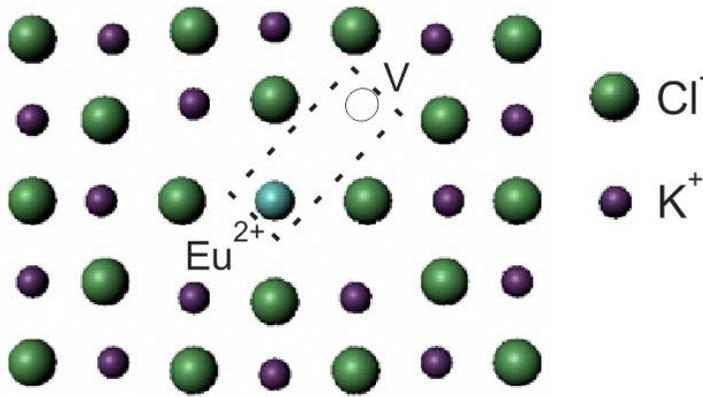


Figura III.3

Un plano de la red cristalina del KCl en el que se muestra un dipolo I-V (encerrado en el rectángulo discontinuo).

2.4 Primeros agregados de dipolos I-V.

Cuando el catión divalente se incorpora como impureza sustitucional en un halogenuro alcalino se forman dipolos I-V. Conforme transcurre el tiempo, y si las condiciones son favorables, estos dipolos pueden migrar a través del cristal y formar cuadrupolos que, a su vez, asociándose con otros dipolos formar sextupolos y así sucesivamente hasta formar multipolos de alto grado (primeros estados de agregación). Esta agregación se da para disminuir las distorsiones estructurales en el cristal y conseguir una mayor estabilidad. Si estos agregados siguen creciendo en dos dimensiones, pueden llegar a formar estados metaestables denominados plateletas y, si estas plateletas crecen en una tercera dimensión se forman precipitados de fases químicas secundarias (son precipitados secundarios ya que los iones que los forman no son los que se encuentran en mayor proporción en la red cristalina) que pueden tener forma de placas o rodillos.

2.5 Fases químicas secundarias metaestables con forma de rodillo.

En estudios de microscopía óptica y difracción de rayos X, realizados por Swamy Rao y Parasnis [1977], en cristales de NaCl:BaCl₂, se encontraron (presumiblemente) fases de BaCl₂ en varias formas geométricas y orientaciones cristalográficas diferentes. Aunque mediante microscopía de luz polarizada no fue posible determinar la morfología de todas las partículas, se encontró que la mayoría de éstas presentan una fase cúbica. También, se observó que estas partículas desaparecen cuando el cristal se calienta a 750°C por una hora y reaparecen como cristalitos orientados cuando es envejecido a aproximadamente 350°C por 12 a 48 horas. Por la técnica de envejecimiento térmico diferencial, en un microcalentador de platino, se observó que el tamaño y hábito de las partículas, y su densidad, eran dependientes de la temperatura, el tiempo de envejecimiento y la concentración de impurezas. Las

formas cristalográficas de crecimiento, sin embargo, eran las mismas en los cristales “as-grown” (es decir, recién crecidos) y envejecidos térmicamente. Se encontró que estas partículas presentan hábitos tanto de rodillo como de placa poligonal. En particular, en el caso de los rodillos, estos fueron de tres tipos: de fase no cúbica y con orientación $\langle 100 \rangle$, de fase no cúbica y con orientación $\langle 110 \rangle$ y de fase cúbica y con orientación $\langle 110 \rangle$ como se muestra en la siguiente figura.

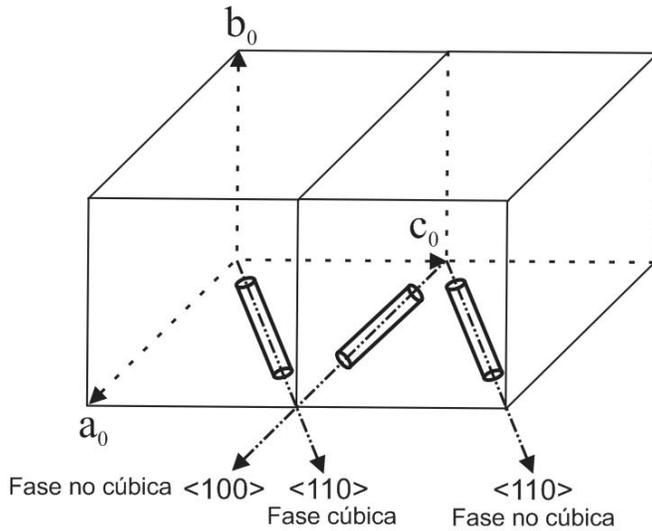


Figura III.4

Precipitados de $BaCl_2$, en una matriz cristalina de $NaCl$, con forma de rodillo. Estos rodillos son de fase cúbica con orientación $\langle 110 \rangle$ y no cúbica con orientaciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$.

También, Rao y Parasnis encontraron que es posible inducir, mediante un envejecimiento térmico de dos etapas, transiciones morfológicas *rodillos* \rightleftharpoons *placas* en los precipitados de la fase cúbica. Envejeciendo a bajas temperaturas se forman numerosos rodillos, mientras que a altas temperaturas se forman placas. El hecho de que se hayan observado precipitados con diferentes fases y hábitos permite inducir que cada uno de éstos proveerá de distintas propiedades físicas al cristal. Así, estos autores observaron, en medidas de microdureza, que los especímenes que contenían rodillos eran 50% más fuertes que aquellos que contenían placas.

Por otro lado, recientemente, Cordero-Borboa y Unda-Ángeles [2015] encontraron, en imágenes de microscopía óptica de epifluorescencia (MEF) de cristales de $KI:Eu^{2+}$, manchas en forma de rodillo orientadas a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ de la matriz cristalina (figuras III.5 A a E).

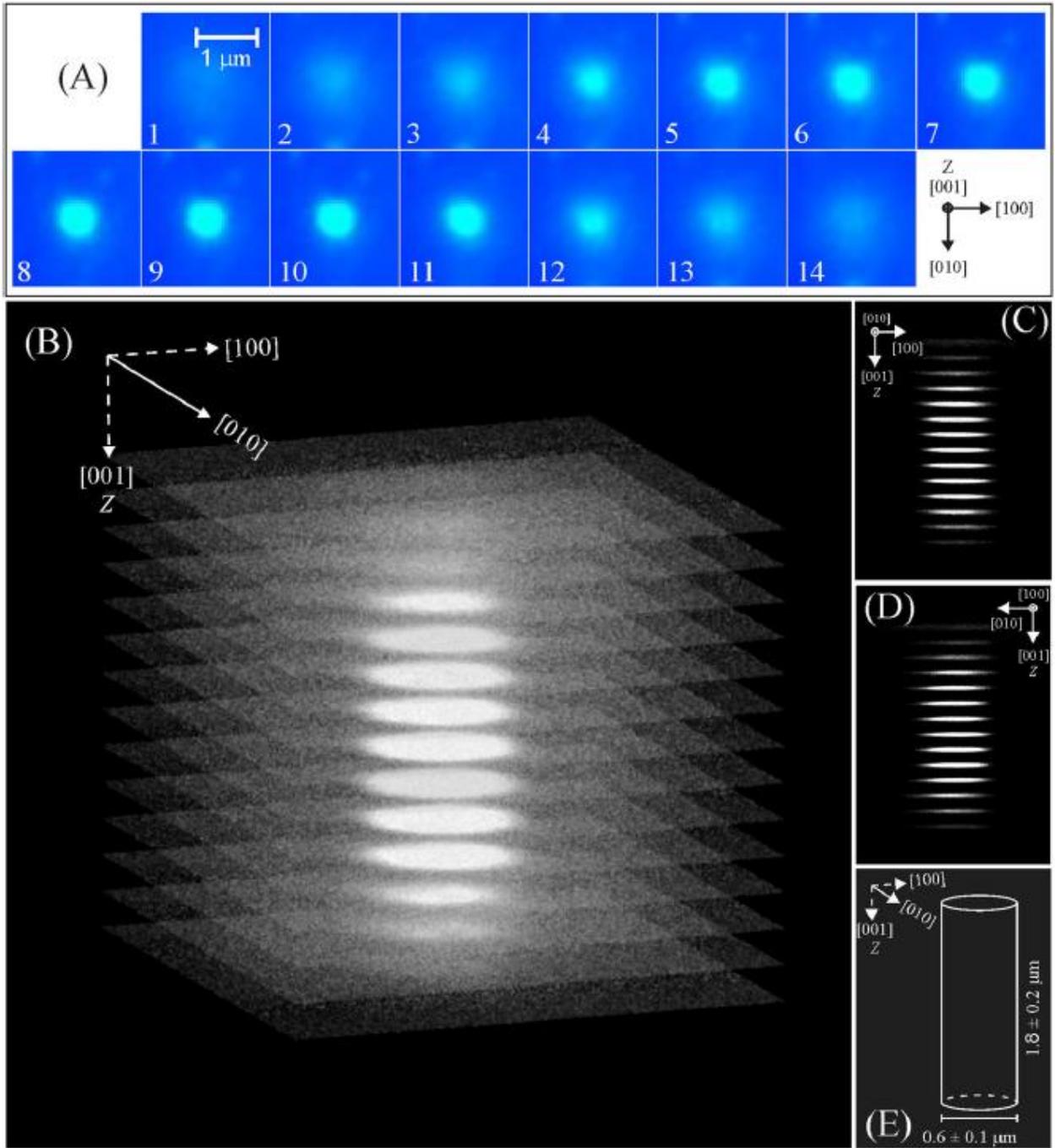


Figura III.5 (A) una secuencia de imágenes de MEF, separadas consecutivamente por un paso en Z de aproximadamente $0.15 \mu\text{m}$, correspondientes a 14 diferentes secciones ópticas transversales, (B) vista sesgada de la reconstrucción espacial correspondiente, (C) y (D) proyecciones de tal reconstrucción sobre los planos (010) y (100), respectivamente, de la red huésped, y, (E) modelo cilíndrico circular del precipitado. Tomada de cordero-Borboa y Unda-Angel, [2015].

2.6 Fases químicas secundarias metaestables con forma de placa.

En estudios de difracción de rayos X [Suzuki, 1955], en monocristales de $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$, se observó cierto número de puntos difusos en los patrones de difracción. Estos puntos, revelaron la existencia de rodillos en el espacio recíproco de la matriz cristalina los cuales se extienden a lo largo de las direcciones $\langle 111 \rangle$ y $\langle 310 \rangle$ de la red recíproca, como se ve en la siguiente figura.

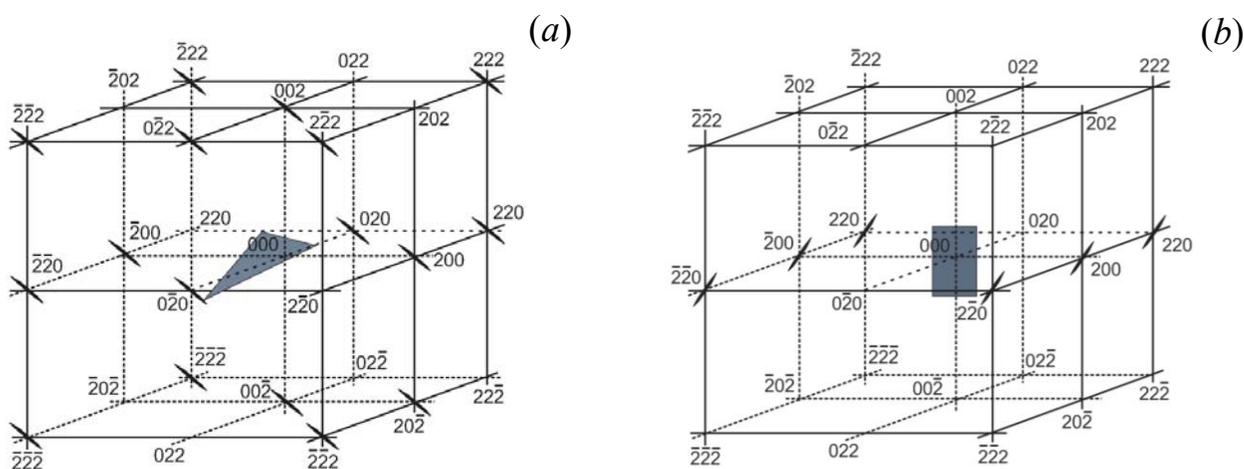


Figura III.6. Distribución de rodillos de velamiento en el patrón de difracción de rayos X de un cristal de $\text{NaCl}:\text{CaCl}_2$. Se observa que la orientación particular de estos rodillos en el espacio recíproco da lugar a placas (a) $(11\bar{1})$ y (b) (031) en el espacio de la red cristalina. Modificada de Suzuki, [1955].

Se interpretó que estos rodillos se debían a pequeños precipitados con forma de placa, formados en la solución sólida, que crecían a lo largo de regiones delgadas del cristal con forma de placa, llamadas zonas placa, las cuales son perpendiculares a dichos rodillos. También, se vio que los precipitados con forma de placa, que crecían en las denominadas zonas placa, estaban formados por un número de pequeñas unidades, llamadas plateletas, que son consideradas como lugares donde los iones Ca^{2+} disueltos y su vacancia catiónica que los acompaña (para conservar la electroneutralidad local del cristal) son concentrados por un proceso de precipitación inducido térmicamente. Se supone que estas plateletas tienen cierta estructura cristalina, con periodos de súper red, compuesta de iones Ca^{2+} , vacancias de ión positivo, así como iones de Na^+ y Cl^- . La relación estequiométrica, que constituye la celda unidad, de los iones en las plateletas es $6\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$. Esta estructura, que se muestra en la figura III.7, es conocida como la fase de Suzuki [Suzuki, 1961].

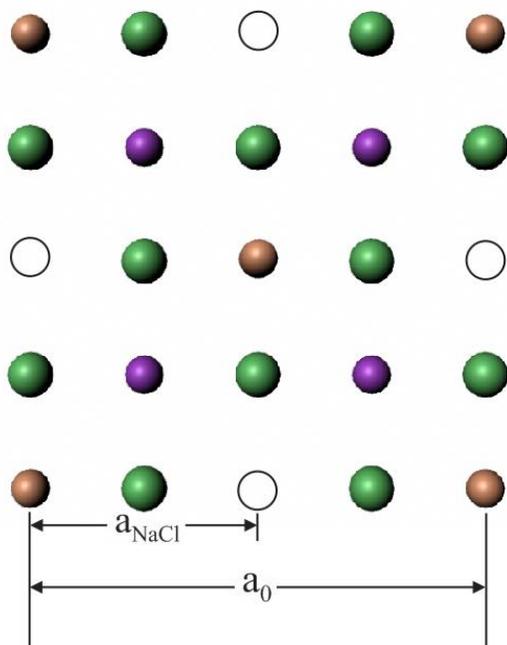


Figura III.7.

Representación de la fase de Suzuki en una solución sólida de NaCl:CaCl₂. Los iones Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺ se simbolizan con esferas de color verde, morado y durazno, respectivamente. Las vacancias de Na⁺ se representan como círculos blancos. a_{NaCl} es el parámetro de red de la celda de la matriz de NaCl, mientras que a_0 simboliza el parámetro de red de la fase de Suzuki.

2.7 Fases químicas metaestables con forma de partícula.

Aunque ya se tenía conocimiento, por estudios de difracción de rayos X, de la presencia de precipitados de fases químicas secundarias con forma de partícula, en halogenuros alcalinos, no fue sino hasta la segunda mitad de la década de 1980 que Cordero-Borboa *et al.* [1986, 1987], demostró, usando patrones de difracción de rayos X tipo Weissenberg de monocristales, la existencia de precipitados secundarios de Eu²⁺ y Sr²⁺ en los sistemas NaCl:Eu²⁺ y NaCl:Sr²⁺:Eu²⁺, respectivamente. Estos precipitados resultaron ser de fórmula química EuCl₂ con estructura tipo fluorita y de fórmula química SrCl₂ de estructura cúbica.

2.8 Centros de color tipo F y su relación con los centros V_k y H y la banda de absorción K.

Cuando cristales de halogenuros alcalinos son irradiados con rayos X se producen distintos defectos que, según su naturaleza, pueden ser iónicos o electrónicos. Uno de los defectos electrónicos más importantes, debido a sus aplicaciones, es el conocido como centro F (del alemán *Farben* que significa color). Este centro, según su primer modelo estructural propuesto por De Boer [1937], está formado por un electrón atrapado en una vacancia de anión (figura III.8).

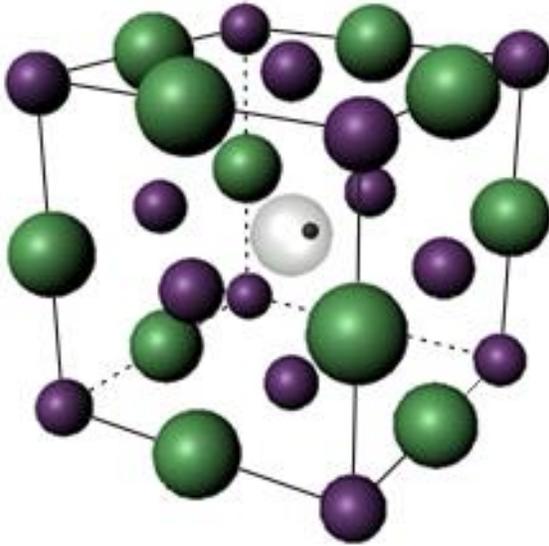


Figura III.8

Modelo de un centro F en la red cristalina de la silvita (K^+ y Cl^- se representan con esferas moradas y verdes, respectivamente): electrón (esfera negra) atrapado en una vacancia de anión (esfera gris),

A continuación, se explica la formación de un centro F, y la relación que presenta con otros tipos de defectos. En general, se acepta que la formación de centros F, por radiación ionizante, involucra dos procesos: el proceso primario, por medio del cual la radiación forma centros F y sus complementarios centros H (la estructura de este centro será explicada más adelante en esta sección); y el proceso secundario, que consiste en el atrapamiento, por defectos como impurezas y vacancias, de los centros H y, consecuentemente, en la estabilización de los centros F asociados.

El proceso primario ocurre cuando un anión de la red es bombardeado con fotones o partículas que no tienen la energía suficiente para arrancarle un electrón de su capa de valencia. En tal caso, un electrón puede ser excitado a niveles electrónicos en los que aún sigue unido al núcleo, dejando un hueco en el nivel electrónico de donde salió [Markham, 1966, p. 37]. Cuando esto sucede, se dice que se forma un par electrón-hueco o “excitón” (figura III.9) el cual, posteriormente, puede relajarse para formar lo que se conoce como un excitón auto-atrapado. Se dice que el excitón se relaja en el sentido de que las tensiones que se generan en su entorno durante su formación se disipan, llegando a un estado de equilibrio, con lo cual se estabiliza. Una vez que el excitón está auto-atrapado, pueden ocurrir dos situaciones: que el electrón caiga nuevamente en el hueco que dejó, dando lugar al anión en su estado original y a un fotón, o que el electrón se desligue completamente del núcleo. En esta situación, se dice que el excitón decae, es decir, se deshace.

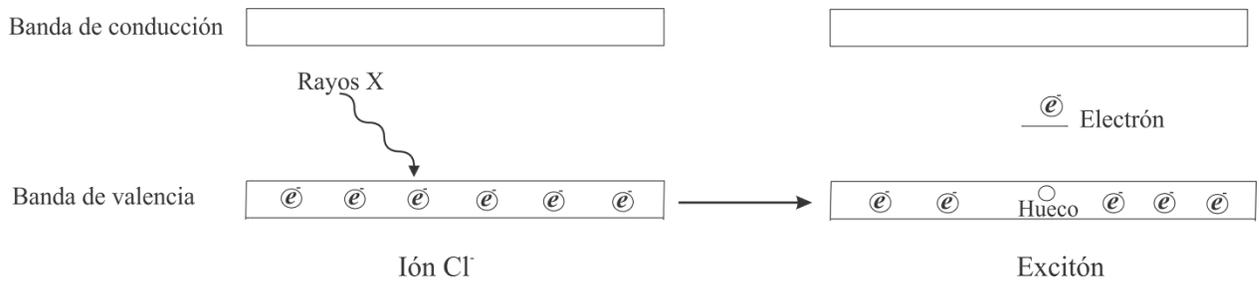


Figura III.9 Proceso de formación de un excitón en el ión Cl^- . Al incidir radiación ionizante, que no presenta suficiente energía para arrancar un electrón del Cl^- , un electrón puede pasar a un nivel de mayor energía sin separarse completamente del núcleo.

Al decaer el excitón da lugar a un defecto Frenkel, consistente de una pareja de centros F y H. En cuanto al mecanismo de formación del centro H, y por tanto del centro F, existen diversas interpretaciones, dependiendo de los modelos usados para un centro intermediario, llamado centro V_k , y el centro H. A continuación, se explicará, en general, este mecanismo. El anión (A) que ha perdido un electrón o, equivalentemente, ha capturado un hueco, como resultado del proceso de decaimiento excitónico, es un átomo de halógeno y según Sibley y Pooley [1972] se conoce como un centro V_k (figura VIII.10 a). Una vez formado, el centro V_k se desplaza un poco, a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$, hacia un anión vecino (B), sin dejar su posición de red, y entonces comparte su agujero con este anión formando una pareja enlazada (figura III.10 b) que es denominada por Townsend y Kelly [1973] como centro V_k . Entonces, el halógeno que forma parte del centro V_k , en cualquiera de sus dos significados recién referidos, deja completamente su posición de red y pasa a la posición de red del anión hacia el cual se había desplazado, formando en esa nueva posición un ión molecular (por ejemplo, Cl_2^-). A este ión Sonder y Sibley [1972] lo denomina como centro H pero Townsend y Kelly [1973, p. 135] usan esta denominación para el complejo formado por el ión molecular unido débilmente por cada lado a un ión Cl^- (en tal situación, estos iones Cl^- no abandonan su posición normal de red). Este complejo se dice que está en una configuración tipo “crowdion” (figura III.10 c), debido a que el término inglés “crowded” significa atestado, ya que existen tres iones y un átomo ocupando un lugar que correspondería a sólo tres iones. Es importante mencionar que durante la formación del centro H a partir del centro V_k surge una vacancia de anión la cual, al migrar a través del cristal, podría jugar un papel importante en la razón de formación de centros F durante la irradiación.

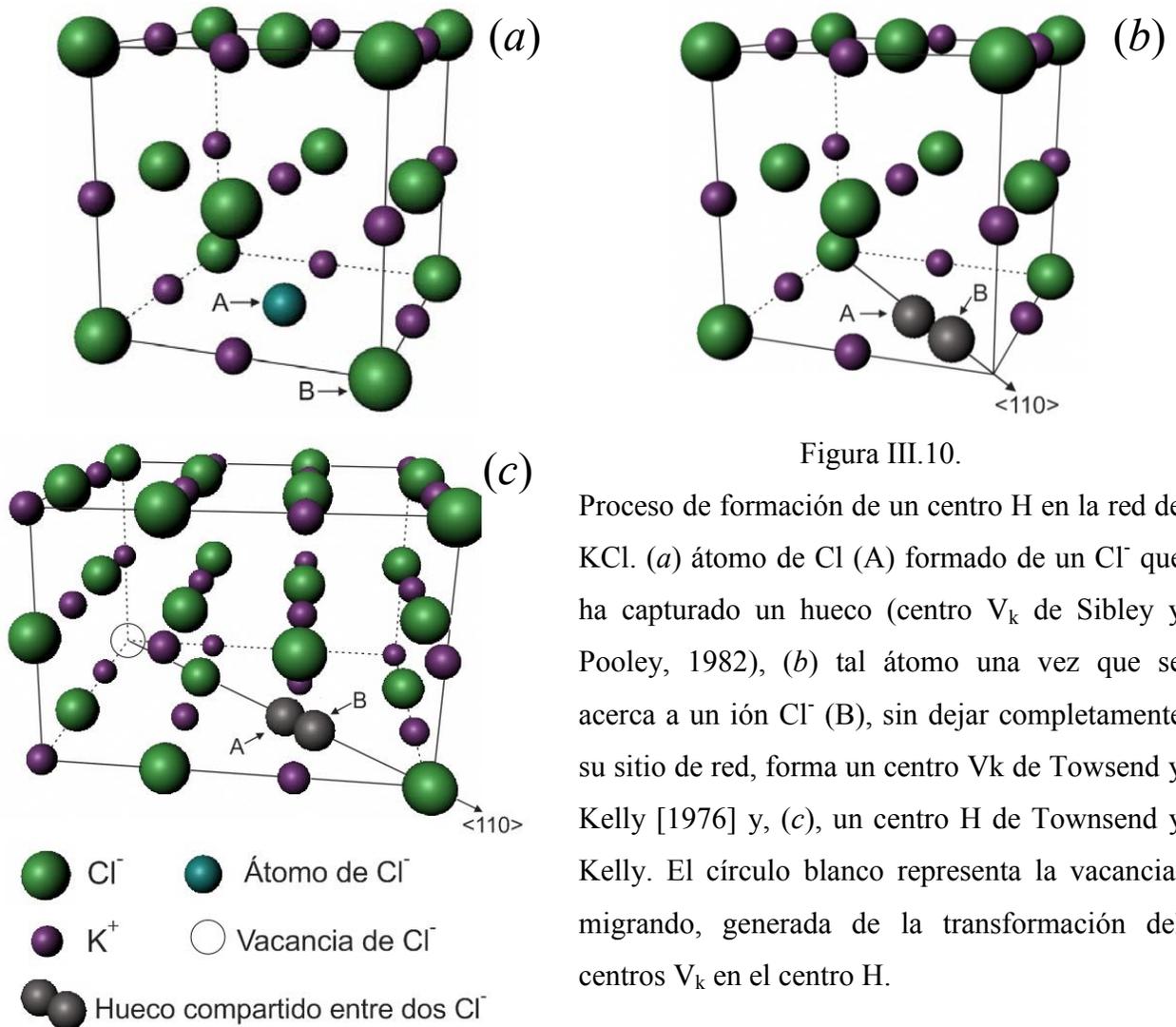


Figura III.10.

Proceso de formación de un centro H en la red de KCl. (a) átomo de Cl (A) formado de un Cl^- que ha capturado un hueco (centro V_k de Sibley y Pooley, 1982), (b) tal átomo una vez que se acerca a un ión Cl^- (B), sin dejar completamente su sitio de red, forma un centro V_k de Townsend y Kelly [1976] y, (c), un centro H de Townsend y Kelly. El círculo blanco representa la vacancia, migrando, generada de la transformación del centros V_k en el centro H.

El proceso secundario, que se refiere al atrapamiento de centros H, sucede cuando dichos centros se mueven a través de la red cristalina, combinándose con, o siendo capturados, por otros defectos. Al ser capturado el centro H es más difícil que el hueco, presente en el átomo de halógeno que forma parte del ión molecular de la configuración del centro H, atrape al electrón de un centro F. Esto es así, porque al ser capturado el centro H, por un defecto, este centro ya no migra en la red de la matriz cristalina y, por lo tanto, su probabilidad de encontrarse con un centro F, y de recombinarse con él, como resultado de este encuentro, disminuye.

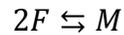
2.9 Centros de color tipo M.

Varios modelos han sido propuestos para el llamado “centro M” en halogenuros alcalinos. De acuerdo a Seitz [1946], un centro M consiste de un centro F asociado con un par de vacancias de signo

opuesto (defecto Schottky). Una ligera modificación de este modelo, considerando la inversión de la simetría, fue presentada por Knox [1959]. En su modelo, Knox consideraba que la simetría del centro M cambiaba de C_{2v} a D_{2h} . Por otro lado, van Doorn y Haven [1956], propusieron un modelo (modelo F_2) que consistía de un par de centros F asociados entre sí. Del modelo de Seitz-Knox la formación de centros M, a partir de centros F, requiere solamente un centro F por cada centro M formado, mientras que en el modelo de van Doorn y Haven la formación de un centro M requiere de dos centros F. Estos dos modelos pueden ser distinguidos, entre sí, por el equilibrio de formación del centro M. Para el centro de Seitz-Knox el equilibrio puede ser escrito como



mientras que para el centro del modelo F_2 el equilibrio de formación se escribe de la siguiente manera



Se observa que, en el primer modelo, a una temperatura fija (la concentración de pares de vacancias se mantiene constante) la razón de formación de centros M es proporcional a la concentración de centros F, mientras que en el segundo modelo la razón de formación de centros M es proporcional al cuadrado de la concentración de centros F. Posteriormente, van Doorn [1960] encontró, en cristales crecidos por el método de Kiropolus, y coloreados aditivamente, que su modelo propuesto para la relación entre centros F y M se cumplía. Además, también se observó que la constante de equilibrio de la reacción de formación de centros M varía poco con la temperatura, lo que es inconsistente con el modelo de Seitz-Knox, ya que al incrementar la temperatura aumentaría la concentración de pares de vacancias y, por tanto, la concentración de centros M también incrementaría. Actualmente, es ampliamente aceptado que el mejor modelo de un centro M es el de dos centros F localizados a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ (figura III.11).

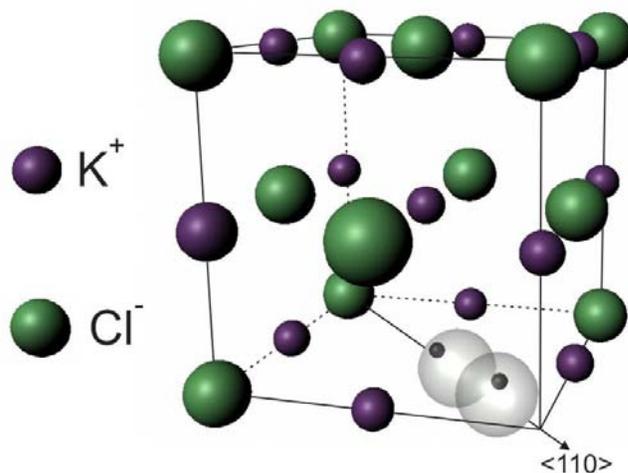


Figura III.11

Modelo de un centro M formado por dos centros F (esferas grises con un punto negro en su interior) a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$.

2.10 Centros de color tipos V.

Los “centros V” consisten de combinaciones o agregados de defectos primarios y agujeros, y parecen, en su mayoría, estar asociados a impurezas catiónicas o vacancias. De los primeros centros V descubiertos y numerados (V_1 a V_7) sólo los V_2 , V_3 y V_4 son aparentemente intrínsecos al cristal y pueden ser generados en gran número, incluso en muestras razonablemente puras [Agulló López *et al.*, 1982].

Los primeros estudios referentes a estos centros los realizó Mollwo [1937], quien demostró que era posible impregnar KBr y KI con un exceso de halógeno, con lo que aparecían, en el espectro de absorción de la muestra, una serie de bandas en el UV. Este autor, reconoció una naturaleza dinámica en los defectos que producían dos de estas bandas, llamadas V_2 y V_3 , y planteó modelos para los defectos que las originaban. La primera, se asoció con un defecto formado por dos vacancias de catión y un agujero y, la segunda, se asoció con el conjunto formado por dos vacancias de catión y dos agujeros, análogo a una molécula de halógeno en el vacío. En 1954 Seitz [Seitz, 1954], sin embargo, sugiere que los modelos para los centros V_2 y V_3 propuestos por Mollwo eran incorrectos y debían ser invertidos, es decir, el modelo para el centro V_2 le correspondía al centro V_3 y viceversa, lo que presentaría muchas ventajas. Según Seitz, el centro V_3 posee un exceso de carga negativa porque el agujero presente sólo neutraliza una de las vacancias de ión positivo. Como resultado, este centro puede repeler un electrón libre. En el caso del defecto asociado a la banda V_2 , debido a su naturaleza eléctrica, sí podría aceptar un electrón.

Cuando un cristal de KCl es irradiado a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) se producen las bandas V_2 , V_1 , K, F y F^- (las bandas V_1 y F^- se asocian a un par Cl^0 -vacancia de catión y a una vacancia de anión que ha capturado dos electrones, respectivamente). Si este cristal es calentado hasta la temperatura de fusión del hielo seco (195 K), decrecen las bandas F y K, la banda V_1 desaparece y la estructura en la región de la banda V_2 cambia, como consecuencia de la aparición de la banda V_3 . Si el cristal sigue calentándose hasta llegar a temperatura ambiente, las bandas V_2 y F^- desaparecen, mientras que la banda V_3 se incrementa. La desaparición de la banda V_2 y la aparición de la banda V_3 con el calentamiento del cristal es lo que se esperaría de los modelos de centros V_2 y V_3 planteados por Seitz. Los electrones liberados de los centros F^- pueden aniquilar uno de los agujeros asociados con el centro V_2 , transformándose en un centro V_3 , sin embargo, éste último se resistiría a la aniquilación ya que se encuentra cargado negativamente. Algunos modelos de los centros V_1 , V_2 , V_3 y V_4 se muestran en la siguiente figura.

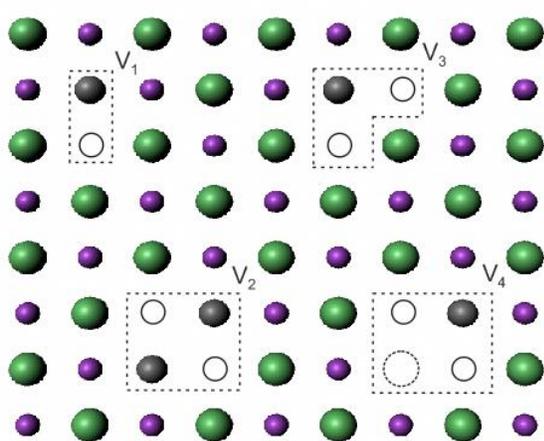


Figura III.12

Diferentes tipos de defectos V (encerrados en líneas discontinuas) formados en una matriz de KCl. Modificada de Seitz [1954].

2.11 Centros de color tipo R.

Se ha observado que los centros F, a temperaturas adecuadas, se agregan en tiempos del orden de minutos por irradiación con luz F. Dicha agregación es, presumiblemente, resultado de la recombinación de electrones y agujeros. Se conoce [Seitz, 1954] que los primeros productos de esta agregación corresponden a los defectos que dan lugar a la ya tratada banda M y a otras dos bandas denominadas R_1 y R_2 . Estas últimas bandas, se han asociado [Townsend y Kelly, 1973] ha dos configuraciones diferentes de tres centros F ligados entre sí.

CAPÍTULO IV. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS HALOGENUROS ALCALINOS IMPURIFICADOS SUSTITUCIONALMENTE CON Eu^{2+} .

1. Halogenuros alcalinos impurificados con iones divalentes Eu^{2+} .

Una impureza iónica sustitucional en un cristal tiene, como resultado de su interacción con el campo electrostático del cristal en la posición de sustitución, niveles característicos de energía. Los halogenuros alcalinos, con red de Bravais tipo F , proporcionan estructuras simples en las que se pueden incorporar iones ópticamente activos de la familia de las tierras raras. En particular, las propiedades ópticas de absorción y emisión del ión Eu^{2+} en halogenuros alcalinos han sido extensamente estudiadas por Murrieta *et al.* [1983]. Cuando un ión Eu^{2+} se incorpora en la matriz, se tiene un exceso de carga positiva dentro de la matriz. Este exceso se compensa con la formación de una vacancia catiónica en un sitio adyacente a la posición del ión Eu^{2+} . Así, se genera un dipolo I-V. Las vacancias de catión se forman (figura IV.1) a lo largo de direcciones del eje de zona $\langle 110 \rangle$ ($[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[\bar{0}11]$, $[101]$,

$[\bar{1}10]$, $[110]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$) ya que la distancia entre impureza sustitucional y vacancia es menor a la distancia que pueden ocupar en otras posiciones.

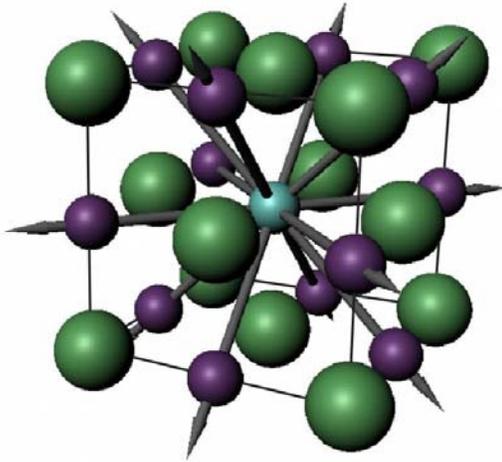


Figura IV.1

Eje de zona $\langle 110 \rangle$ de un cristal de KCl:Eu^{2+} , donde K^+ , Cl^- y Eu^{2+} se representan con esferas moradas, verdes y azules, respectivamente.

Se ha observado [Murrieta *et al.* 1983] que el ión Eu^{2+} , como impureza sustitucional en halogenuros alcalinos, forma distintos estados de agregación y precipitación, en función del tratamiento térmico que reciba el sistema, que pueden ir desde simples dipolos I-V o agregados dipolares hasta precipitados químicos de fases secundarias. Es esta diversidad de estados lo que le confiere diferentes propiedades ópticas, tanto de absorción como de emisión, al ión Eu^{2+} dentro de la matriz cristalina.

2. Generalidades de las propiedades ópticas de absorción y emisión del ión Eu^{2+} en halogenuros alcalinos.

2.1 Absorción.

Las tierras raras, en común con los actínidos, tienen los espectros ópticos más complejos de todos los elementos de la tabla periódica. Esto se debe a que en la capa $4f$ de su configuración electrónica, que se encuentra parcialmente llena de electrones, se producen un número muy grande de niveles energéticos y las transiciones electrónicas entre estos niveles, generan un espectro de muchas líneas sin regularidad aparente. Para el europio divalente en estado libre, Sugar y Spector [1974] hicieron una excelente caracterización de su espectro absorción. Este trabajo, fue de gran ayuda para hacer una buena identificación del espectro de absorción del ión Eu^{2+} , pero ahora como impureza en cristales de halogenuros alcalinos. Este espectro, consiste de dos bandas anchas, resultado de transiciones electrónicas del estado base $^8\text{S}_{7/2}$, de la configuración $4f^7$, a los estados de la configuración $4f^6 5d$, que se extienden desde la región visible hasta la región UV del espectro electromagnético. Para entender

mejor el origen de las bandas de absorción del Eu^{2+} es importante tener en cuenta, como se mencionó en la sección III.2.c, que el sitio ocupado por el ión Eu^{2+} es de naturaleza fundamentalmente cúbica, con una pequeña distorsión ortorrómbica. En estas circunstancias, se espera que el nivel de energía $4f^65d$ se rompa en un doblete (E_g) y en un triplete (T_{2g}). De esta manera, las dos transiciones marcadas con una flecha en la figura IV.2, entre el estado base y los estados de energía E_g y T_{2g} , constituyen el origen de las bandas de absorción, de alta y de baja energía, observadas experimentalmente. La separación entre los centros de gravedad de estas bandas, conocida como separación $10Dq$, representa la separación entre los niveles E_g y T_{2g} . Cabe mencionar que la banda de absorción de mayor longitud de onda presenta [Murrieta *et al.*, 1983], en todos los casos, una estructura tipo “escalera”, la cual se debe a las interacciones de Coulomb y de intercambio entre los electrones de las capas $4f$ y $5d$.

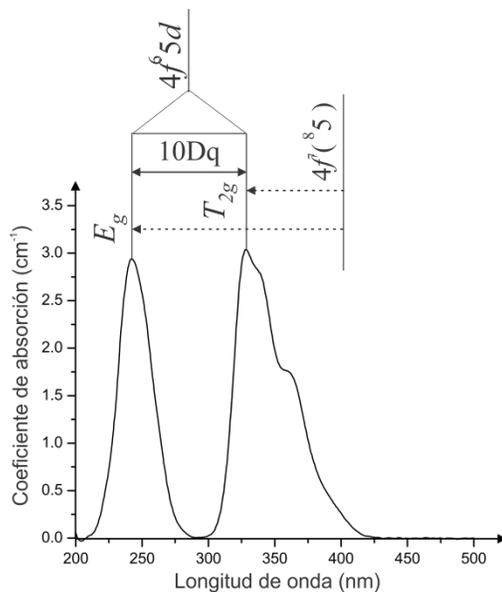


Figura IV.2.

Espectro típico de absorción de una muestra templada de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$. Se representa esquemáticamente el origen de las bandas del Eu^{2+} como impureza sustitucional en halogenuros alcalinos.

2.2 Fluorescencia.

Cuando un halogenuro impurificado con Eu^{2+} se ilumina con radiación, cuya longitud de onda esté en cualquiera de las dos bandas de absorción, se produce una luminiscencia intensa cuyo espectro se muestra en la figura IV.3 a. Este espectro, consiste de una banda ancha de fluorescencia en la región azul del espectro electromagnético la cual, en este caso, corresponde a la transición electrónica del estado excitado $4f^65d$ (T_{2g}) al estado base $^8S_{7/2}$. Se obtiene el mismo espectro de fluorescencia si la luz de excitación corresponde a la banda de absorción de alta energía. Este hecho llevó a Merkle y Powell [1978] a proponer que la desexcitación del nivel E_g se efectúa de una manera no radiativa, al nivel T_{2g} , y, posteriormente, de una manera radiativa del nivel T_{2g} , al estado base $^8S_{7/2}$ (figura IV.3 b).

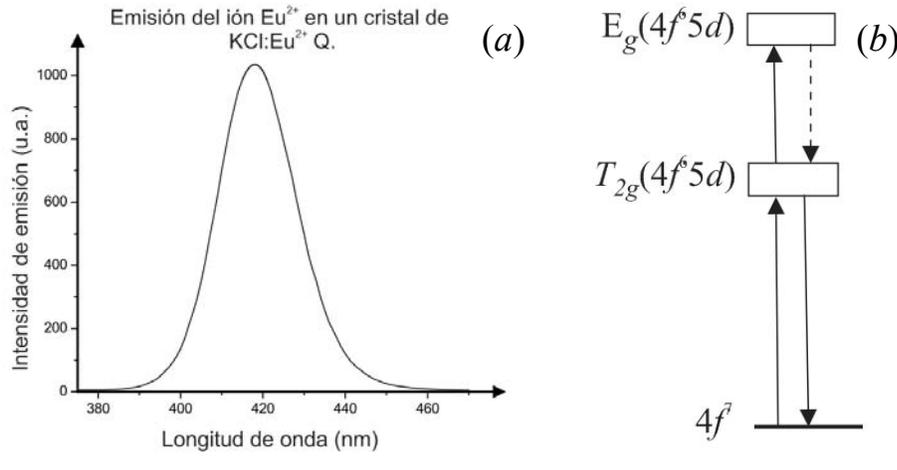


Figura IV.3.

(a) Espectro de fluorescencia, excitando con luz de 350 nm, de una muestra de KCl:Eu²⁺ templada de 500°C a T.A. y, (b) esquema de los decaimientos no radiativo del nivel E_g al T_{2g} , y, radiativo del nivel T_{2g} a E_g

La figura IV.4, muestra los diagramas de coordenadas de configuración para el ión Eu²⁺ en NaCl y KCl; y, en estos diagramas, se indica la ocurrencia de la transiciones $4f^7 \rightarrow 4f^65d$.

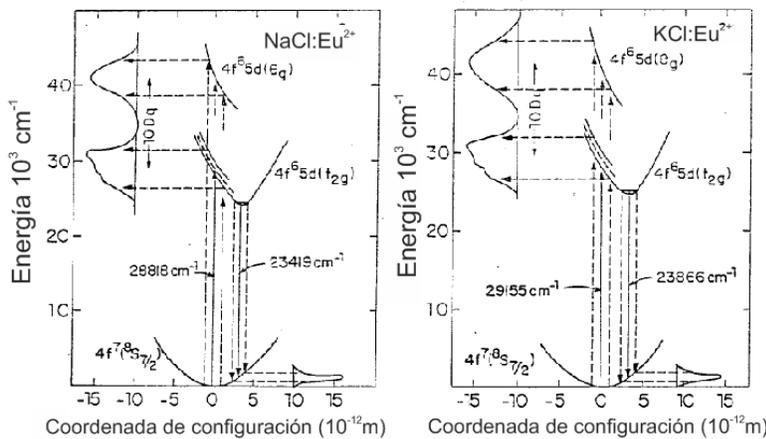


Figura IV.4

Diagrama de coordenadas de configuración para el estado base y los estados excitados del ión Eu²⁺, en NaCl y KCl, entre los cuales ocurren los procesos de absorción y emisión Modificada de Murrieta *et al.*, [1983].

3. Desdoblamiento del nivel $4f^65d$ en sus subniveles E_g y T_{2g} según la teoría del campo cristalino.

La teoría del campo cristalino supone que la única interacción entre el ión metálico y los ligandos (considerados como cargas eléctricas puntuales) es de tipo electrostático.

Los cinco orbitales d (figura IV.5) de un ión metálico gaseoso aislado están degenerados, es decir, presentan la misma energía. Si se coloca un campo eléctrico de cargas negativas con simetría esférica en torno al metal, los orbitales siguen estando degenerados pero aumenta su energía común como resultados de la repulsión entre las cargas negativas que originan el campo y los electrones de los orbitales atómicos. Si el campo eléctrico que se hace actuar sobre los orbitales d no tiene simetría esférica entonces los orbitales d adquieren diferentes energías y la degeneración se pierde.

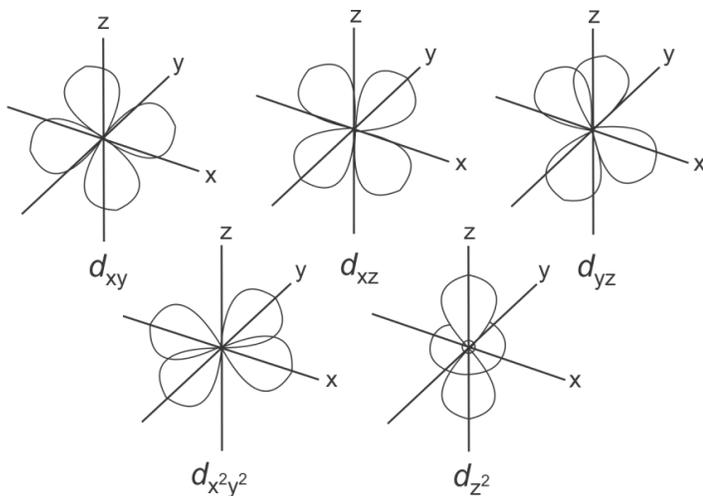


Figura IV.5
Representación de la parte angular de las funciones de onda monoeléctricas con momento angular orbital $\ell=2$.

A continuación, se explicará el efecto que tiene un campo eléctrico cristalino de simetría octaédrica sobre los orbitales d del ión Eu^{2+} , como es el caso del ión Eu^{2+} en halenuros alcalinos tipo F . Si seis cargas eléctricas negativas puntuales se aproximan a un ión central, situado en el origen, a lo largo de ejes cartesianos, X , Y y Z entonces, al igual que en el caso del campo eléctrico esférico, todos los orbitales d aumentarán su energía con respecto a la de estos orbitales en el ión libre debido a la repulsión electrostática. Sin embargo, no todos los orbitales resultan afectados en el mismo grado. Los orbitales que se encuentran sobre los ejes X y Y , y Z (orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , respectivamente) sufren una repulsión más fuerte que los orbitales con lóbulos dirigidos entre estos ejes (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}). Por tanto, los orbitales d se dividen en dos conjuntos de diferente energía, uno con degeneración doble y el otro con degeneración triple (conjuntos E_g y T_{2g} , respectivamente). El grado en que los orbitales T_{2g} y E_g se separan se conoce como desdoblamiento $10Dq$, y representa una medida de la intensidad del campo cristalino local. Para entender mejor la naturaleza de la separación se puede considerar el desdoblamiento de los orbitales como un proceso de dos pasos. En el primer paso, las cargas puntuales se aproximan al ión central y, en teoría, producen un campo esférico, el cual repele todos los orbitales d en el mismo grado (no hay pérdida de la degeneración). En el segundo paso, las cargas ejercen un campo octaédrico que rompe la degeneración de los orbitales d , dando lugar a los niveles E_g y T_{2g} . Al pasar del primero al segundo pasos, se observa que el baricentro o “centro de gravedad”, de los orbitales permanece constante. Es decir, la energía de todos los orbitales se eleva por la repulsión de las cargas que avanzan en el paso uno, pero el simple reordenamiento de las cargas de un campo esférico de tipo teórico a un campo octaédrico no altera la energía promedio de los cinco orbitales d . Para mantener el baricentro constante, es necesario que los orbitales E_g sean repelidos más por $6Dq$ mientras que los tres orbitales T_{2g} se estabilizan en $4Dq$. Lo anterior se ejemplifica en la siguiente figura.

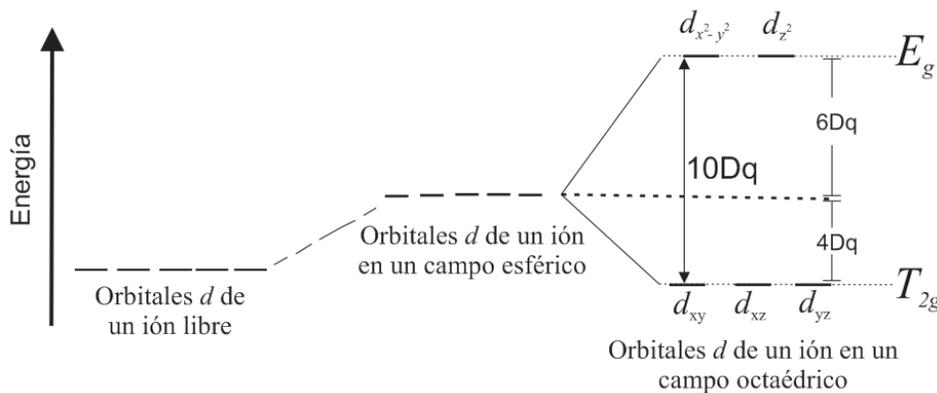


Figura IV.6

Representación de la pérdida de la degeneración de los orbitales d como consecuencia de la influencia un campo electrostático de simetría octaédrica.

4. Propiedades ópticas de los distintos estados de agregación y precipitación del Eu^{2+} en halogenuros alcalinos durante tratamientos térmicos de templado y envejecimiento.

Las propiedades ópticas de absorción y emisión del ión Eu^{2+} , en halogenuros alcalinos, son muy sensibles al estado de precipitación de este ión en la matriz cristalina. Para el caso de $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$, bajo diferentes tratamientos térmicos, López *et al.* [1980] observaron los tres espectros de absorción cualitativamente diferentes mostrados en la figura IV.7. En esta figura, se presentan los espectros para una muestra recién templada (I) y dos muestras envejecidas a temperatura ambiente (TA) por dos años (II a) y seis años (II b). Las principales diferencias entre el espectro I y los espectros II a y II b es la posición de la banda de alta energía. En II a y II b, en relación con I, esta banda tiene su máximo en longitudes de onda mayores. Debido a lo esto, el desdoblamiento $10Dq$ es mayor en el espectro I que en cualquiera de los espectros II, indicando que el campo cristalino que actúa en el sitio del Eu^{2+} en la muestra templada es mayor en las muestras en envejecidas.

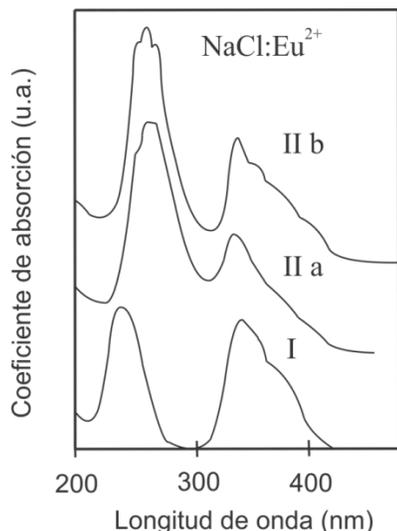


Figura IV.7.

Espectros de absorción óptica, a TA, de Eu^{2+} en NaCl con una concentración de impureza de 600 ppm, de muestras recién templada (I), envejecida por dos años (II a) y envejecida por seis años (II b). Modificada de López *et al.*, [1980].

A partir de los trabajos de López *et al.* [1980], se encontró que cuando los cristales envejecidos son templados de 500°C sus correspondientes espectros de absorción (II a y II b en la figura IV.7) se transforman en el espectro I de la figura IV.7. La intensidad integrada de este espectro resultó ser la misma, dentro de un error experimental (~15%), que la medida previamente para II a y II b antes del templado. Esto indica que está involucrado el mismo número de iones Eu^{2+} y, que las diferencias entre el espectro I y los espectros II a y II b provienen de un cambio en el entorno estructural del Eu^{2+} .

Por otra parte, en la figura IV.8 se observa el espectro de fluorescencia, producido por una excitación con luz de 350 nm, de las mismas tres muestras cuyos espectros de absorción se mostraron en la figura IV.7. Este espectro, está constituido por cuatro bandas de emisión cuyos máximos se encuentran en 410, 427, 439 y 485 nm. La banda en 427 nm es la más prominente en el espectro de la muestra templada (I). Esta banda es atribuida a dipolos aislados así como a sus primeros estados de agregación. Las bandas en 439 y 485 nm son las más pronunciadas en los espectros de los cristales envejecidos (II a) y (II b) y la banda en 410 nm está sólo en el espectro de la muestra más envejecida (II b). Del análisis del espectro de excitación de las bandas en 410, 439 y 485 nm se concluyó [Rubio *et al.*, 1981 y López *et al.*, 1980] que el campo cristalino que actúa en el sitio ocupado por la impureza de Eu^{2+} , en cada uno de los complejos responsables de estas emisiones, es similar en las tres bandas.

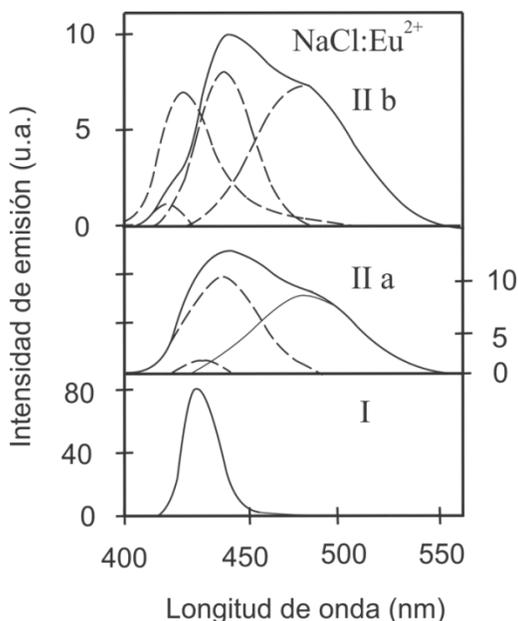


Figura IV.8

Espectro de fluorescencia, excitando con luz de 350 nm, del ión Eu^{2+} en NaCl, de las mismas tres muestras cuyo espectro de absorción se presentó en la figura IV.7. Con líneas punteadas se representa la descomposición del espectro en bandas de emisión con máximos en 410, 427, 439 y 485 nm. Modificada de López *et al.* [1980].

En los mismo trabajos, el envejecimiento térmico, en un rango de temperaturas de 25-300°C, de las muestras templadas produjo el crecimiento de las bandas de emisión en 410, 439 y 485 nm a expensas de la banda en 427 nm. Las mediciones de microscopía electrónica realizadas por Yacamán y

Basset [1976], en estos mismos cristales, permitieron a Murrieta *et al.* [1983] asociar las bandas de emisión en 439 y 485 nm con precipitados metaestables tipo EuCl_2 en zonas planas paralelas a los planos (111) y (310) de la red de la matriz, respectivamente, mientras que la banda en 410 nm fue asociada con la fase dihalura EuCl_2 .

Por otro lado, se encontró que en muestras de halogenuros de K [López *et al.*, 1980; Aguilar *et al.*, 1982; y, Cusso *et al.* 1983] y de Rb (Medrano, 1982), sometidas a tratamientos de templado, de 500°C a TA, y envejecimiento a altas temperaturas, se producen precipitados del ión Eu^{2+} cuyas estructuras parecen ser diferentes a los formados tras envejecimiento a bajas temperaturas. En el caso particular del sistema $\text{KCl}:\text{EuCl}_2$, se descubrió que el envejecimiento térmico entre 90 y 150°C, de muestras templadas, produce en el espectro de fluorescencia una banda centrada en 427 nm la cual crece a expensas de una banda característica de este sistema que se observa inmediatamente después del templado y cuyo pico está en 419 nm. El análisis del espectro de excitación de las bandas en 419 y 427 nm indicó [Murrieta *et al.*, 1983] que el campo cristalino que actúa en el sitio del Eu^{2+} , en el complejo responsable de la banda en 427 nm, es mayor que en el sitio ocupado por la impureza cuando ésta se encuentra formando dipolos aislados, responsables de la banda en 419 nm. Para obtener un mejor conocimiento de la naturaleza de la fase precipitada responsable de la banda en 427 nm, se analizó la intensidad de esta banda como función de la temperatura en un experimento de resolución térmica. Se verificó que la resolución térmica de esta fase tiene lugar en un rango estrecho de temperaturas (90-150°C). Esta información condujo a López *et al.* [1980] a asignar tentativamente la fase precipitada responsable de la banda de emisión en 427 nm como la fase de Suzuki de los iones de Eu^{2+} en la red de KCl. Evidencias a favor de esta asignación fueron: (i) la resolución térmica ocurrida en un rango pequeño de temperaturas es un resultado similar al reportado previamente para la disolución de la fase de Suzuki de iones Cd^{2+} y Sr^{2+} en NaCl, y (ii) que el valor del desdoblamiento $10Dq$ medido en el espectro de excitación de la banda en 427 nm fue mayor que el medido en el espectro de excitación de la banda de emisión observada después de un tratamiento térmico de recocido, situación que se esperaba tener para la fase de Suzuki.

Por otro lado, se estableció [Rubio *et al.*, 1981] que el tratamiento de envejecimiento a 200°C, de muestras de KCl impurificadas con Eu^{2+} , produce (figura IV.9 a) el crecimiento, a expensas de la banda observada en 419 nm, de tres bandas de emisión cuyos picos se encuentran en 410, 439 y 478 nm. El análisis del espectro de excitación de estas tres bandas (figura IV.9 b) revela que el desdoblamiento $10Dq$, medido para cada una de ellas, fue casi idéntico indicando por lo tanto que el

campo cristalino en el sitio del Eu^{2+} , en cada una de las fases precipitadas responsables de estas emisiones, era muy similar pero más pequeño que el que se observó en el espectro de excitación de la banda en 427 nm, inducida por tratamiento a temperaturas menores a 100°C . En los mismos trabajos, se encontró que la resolución térmica de las fases precipitadas, asociadas con las bandas en 410, 439 y 478 nm en KCl, se da en el mismo rango de temperaturas en el que ocurre la de los precipitados metaestables y estables de Eu^{2+} responsables de las bandas en 410, 439 y 485 nm en NaCl. Además, los espectros de excitación de las bandas en 410, 439 y 478 nm en KCl fueron similares entre sí. En vista de todas estas semejanzas, Rubio y colaboradores sugirieron que las fases de Eu^{2+} responsables de las bandas de emisión en 439 y 478 nm en KCl son fases metaestables con una estructura similar a la de EuCl_2 en dos dimensiones; mientras que la banda en 410 nm fue asignada a la fase estable dihalura tipo EuCl_2 . Resultados similares se obtuvieron en KBr, KI, RbCl y RbBr impurificados con Eu^{2+} .

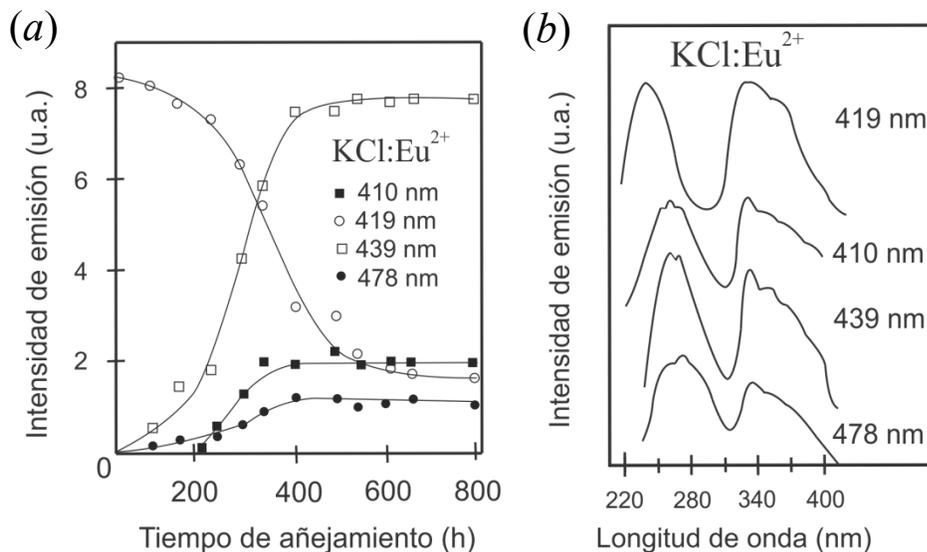


Figura IV.9.

(a) intensidad de las bandas de emisión del Eu^{2+} (270 ppm) en KCl como función del tiempo de envejecimiento térmico a 200°C y, (b) sus correspondientes espectros de excitación. Modificadas de Rubio *et al.* [1981].

CAPÍTULO V PROPIEDADES ÓPTICAS DE MONOCRISTALES DE KCl DOBLEMENTE IMPURIFICADOS CON IONES DE Ba^{2+} y Eu^{2+} .

1. Introducción.

En el caso de impurezas como Eu^{2+} , Pb^{2+} y Mn^{2+} , en halogenuros alcalinos, la presencia de diferentes estados de agregación y precipitación se establece directamente del análisis de los espectros ópticos de absorción y emisión de estos sistemas. Esta identificación es posible ya que, las propiedades ópticas de estos iones dependen fuertemente del campo cristalino local [Murrieta *et al.*, 1983].

Desafortunadamente, para impurezas tales como Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} la presencia de sus diferentes estados de agregación y precipitación, en matrices de halogenuros alcalinos, no se puede obtener directamente por tales análisis. Esta dificultad, sin embargo, puede ser evitada usando como sondas a iones ópticamente activos. Este es el caso del presente trabajo en el cual se hace el seguimiento de la precipitación de los iones Ba^{2+} , en una matriz de KCl, con ayuda de los iones Eu^{2+} .

2. Seguimiento de los estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , usando al ión Eu^{2+} como sonda óptica, en monocristales de $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$.

En lo referente a los diferentes estados de agregación y precipitación del Ba^{2+} en la matriz de KCl, únicamente se conocen los trabajos de Verdigué *et al.* [1991] y Sosa [1993]. En el primer trabajo, a través del estudio de monocristales de $KCl:Ba^{2+}(0.03\%):Eu^{2+}(0.003\%)$, crecidos por el método Czochralski y luego sometidos a diferentes tratamientos térmicos de templado y envejecimiento, se menciona que es posible la existencia de diferentes estados de agregación y precipitación del Ba^{2+} . El seguimiento del proceso de agregación y precipitación de este ión se hizo indirectamente utilizando como sonda óptica al ión Eu^{2+} . Bajo esta condición, el Eu^{2+} ocupa sitios de red que deberían estar ocupados por iones de Ba^{2+} , de tal manera que la emisión y absorción del Eu^{2+} en estos lugares proporciona información acerca del entorno, es decir el campo cristalino local, al que se enfrentaría el ión de Ba^{2+} .

Verdigué y colaboradores, a través de la descomposición en diferentes bandas gaussianas de los espectros de fluorescencia del Eu^{2+} , en muestras templadas y añejadas a $100^{\circ}C$ y $170^{\circ}C$, determinaron la presencia tentativa de cuatro diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} . Una banda con pico en 392 nm fue asociada, basándose en los estudios de Swamy-Rao y Parasnis [1977] en el sistema $NaCl:Ba^{2+}$, a la presencia de una fase ortorrómbica de $BaCl_2$. Por otra parte, la presencia de una banda centrada en 417 nm, que aparece inmediatamente después del templado fue asociada, a partir de estudios de López *et al.* [1980] en el sistema $KCl:Eu^{2+}$, a dipolos I-V de Ba^{2+} así como a la presencia de posibles complejos de $Ba^{2+}-Eu^{2+}$. Entendiéndose que estos complejos se refieren a dipolos I-V de Eu^{2+} que sienten la presencia de dipolos I-V de Ba^{2+} . Las bandas con máximos en 429 y 441 nm, basados en los estudios de Brixner y Ferreti [1976] y en el modelo teórico de Carrillo *et al.* [1987], las asociaron a precipitados cúbicos de $BaCl_2$, de naturaleza estable y metaestable, respectivamente. La estabilidad de estas dos últimas bandas, se determinó a partir del análisis de estabilidad térmica mostrado en la figura V.1. En esta figura, se observa que, al aumentar la temperatura, la intensidad de

la banda en 429 nm decrece mientras que la intensidad de la banda en 441 nm aumenta. Posteriormente, la fase con emisión en 429 nm continúa disminuyendo pero ahora también lo hace la fase con emisión en 441 nm mientras que la intensidad de la banda asociada a los dipolos (417 nm) comienza a aumentar.

Se espera que cuando una fase estable se disuelve, ésta dé lugar a otra de menor estabilidad (de la cual proviene durante el proceso de crecimiento), mientras que al disolverse esta última dé paso a una fase de aún menor estabilidad, y así sucesivamente. De este razonamiento, es posible establecer que la fase estable es aquella con emisión en 429 nm, mientras que la fase metaestable, es aquella con emisión en 441 nm.

Es importante mencionar que, dependiendo de la temperatura de envejecimiento térmico, la dinámica de precipitación puede ser diferente, formándose en cada caso distintos estados de agregación y precipitación. Así, la fase ortorrómbica aparece únicamente con una temperatura de envejecimiento de 170°C, mientras que a 100°C no se observa.

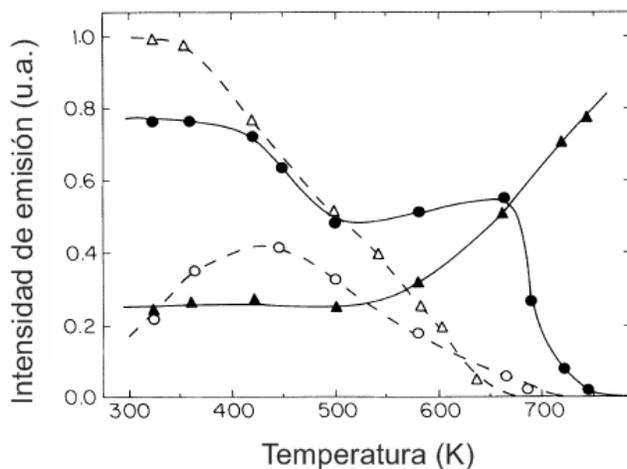


Figura V.1.

Diagrama de estabilidad térmica de los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , con bandas de emisión centradas en 417 nm (▲), 392 nm (●), 429 nm (Δ) y 441 nm (○). Modificada de de Verdiguél *et al.*, [1993].

Por otra parte, estudios realizados por Sosa [1993] en monocristales templados de $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ y $KCl:Eu^{2+}$, revelaron que la posición de la banda de emisión en el primer sistema es ligeramente diferente a la posición de la banda de emisión en el segundo sistema. En el primero, el máximo se encuentra en 417 nm, el mismo valor que en el estudio de Verdiguél y coautores; en el segundo, el máximo está en 419 nm, como se espera [López *et al.*, 1980] para un cristal de $KCl:Eu^{2+}$. Sosa sugiere que esta diferencia resulta de la posibilidad de que la naturaleza del complejo que produce la emisión en 417 nm en el $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ sea diferente a la del que origina la emisión en 419 nm en $KCl:Eu^{2+}$, ocasionando una pequeña diferencia entre el campo cristalino que actúa en el sitio del Eu^{2+} en cristales

doblemente impurificados y aquellos sitios ocupados por los iones de Eu^{2+} en el sistema $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$. Evidencia adicional de la diferente naturaleza de los dipolos I-V de Eu^{2+} que producen la emisión, tanto en $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ como en $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, fue obtenida [Sosa, 1993] de mediciones de resonancia paramagnética electrónica de tales cristales. De estas mediciones, Sosa infiere una posible estructura en la banda de emisión de cristales de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ templados. A partir de esto, descompuso la banda de emisión en 417 nm en dos bandas simétricas tipo gaussianas, centradas en 415 y 419 nm, respectivamente. Los resultados fueron consistentes con las características de la emisión del Eu^{2+} en KCl , lo que permite identificar la banda en 419 nm como producto de la emisión de dipolos I-V de esta impureza. Así mismo, esa autora sugiere que la banda de emisión en 415 nm, en cristales templados de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$, resulta de la influencia de los dipolos I-V de Ba^{2+} sobre los dipolos I-V de Eu^{2+} .

Por otro lado, en el trabajo de Rubio *et al.* [1985], se establece que si el radio promedio de las dos impurezas es parecido al radio del catión de la matriz, al cual sustituyen, entonces habrá una fuerte tendencia a la formación de complejos de los dos iones sustitutivos. Según Rubio y colaboradores, esto probablemente sucede para reducir la deformación introducida en la red por la presencia de cada impureza aislada. Una vez que estos complejos se forman se espera que sean muy estables. A partir de estas ideas de Rubio y colaboradores, Sosa sugiere que la influencia que ejercen los dipolos I-V de Ba^{2+} sobre los dipolos I-V de Eu^{2+} , dando como resultado la banda en 415 nm, es resultado de la formación de complejos entre ambos dipolos.

CAPÍTULO VI PROPIEDADES ÓPTICAS DEL CENTRO F EN HALOGENUROS ALCALINOS IMPURIFICADOS CON Eu^{2+} .

1. Propiedad óptica de absorción del centro F en halogenuros alcalinos.

La teoría de bandas, aplicada a halogenuros alcalinos, establece [Kittel, 1995] que existe una banda de valencia llena de electrones y una banda de conducción vacía, ambas separadas por una brecha prohibida de energía del orden de 8 a 13 eV dependiendo del compuesto. Esto significa que cualquier proceso que provoque transiciones, desde la banda de valencia a la banda de conducción, debe tener la energía suficiente para saltar la brecha prohibida de energía. Debido a que la región visible del espectro electromagnético se extiende de 1.7 a 3.1 eV, intervalo que se encuentra dentro de esta brecha prohibida, su energía no es suficiente para provocar en los halogenuros alcalinos

transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la banda de conducción. Es por esta razón, que estos compuestos, al no absorber en la región visible, no presentan coloración.

Existen diversas maneras de proporcionar coloración a un halogenuro alcalino. Por ejemplo, introduciendo impurezas y defectos que presenten niveles de energía en la brecha prohibida. Estos nuevos niveles de energía pueden permitir transiciones electrónicas, desde la banda de valencia hacia los niveles de energía producto de la introducción de impurezas y defectos, con una energía correspondiente a la del intervalo visible del espectro electromagnético. Dentro de estos defectos, se encuentran los centros de color (tratados de la sección III.2.8 a la sección III.2.111 de esta tesis). Aunque existen diversos tipos de centros de color, el más conocido es el centro F el cual presenta su banda de absorción (llamada banda F) dentro de la región visible del espectro electromagnético. En la figura VI.1 puede verse la posición de esta banda para diversos halogenuros alcalinos.

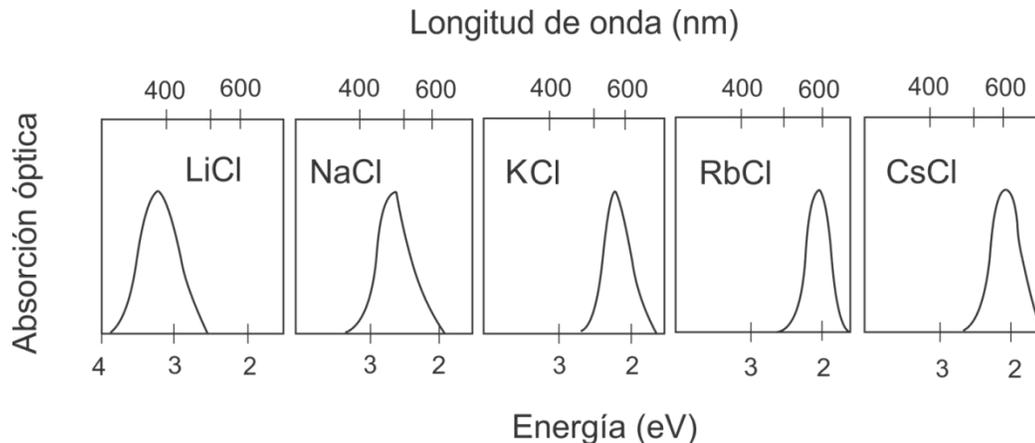


Figura VI.1 Posición de la banda F, expresada tanto en energía como en longitud de onda, de diversos halogenuros alcalinos. Modificada de Seitz, [1946].

Como se ve en la figura VI.2, el efecto óptico de los centros F, en halogenuros alcalinos, es espectacular. Mientras los cristales sin centros F son incoloros, cuando estos defectos son incorporados el cristal adquiere una coloración sorprendente.



Figura VI.2
Monocristal de KCl con centros F formados por irradiación con rayos X.

La banda F es debida a la transición electrónica en el centro F del estado base $1s$ al estado excitado $2p$ de este sistema. Cuando el electrón en dicho sistema se desliga de la vacancia, se dice que

el centro F se ha destruido y entonces se habla de un proceso de blanqueo en el cristal. Este proceso se puede describir como: $F + hv_1 \rightarrow \alpha + e^-$ donde α representa una vacancia de anión, e^- un electrón, v_1 la frecuencia de la radiación incidente, y h la constante de Planck.

2. Curva de coloración F.

Cuando se grafican los coeficientes de absorción óptica en el máximo de las bandas F, para distintas dosis de irradiación, se obtiene una curva, conocida como curva de coloración F. En general, esta curva, obtenida a temperatura ambiente, puede ser dividida en tres etapas (figura VI.3). La etapa I, que corresponde al crecimiento rápido inicial de centros F, la etapa II, que es una etapa de estabilización de centros F, y la etapa III, que es un nuevo crecimiento del número de centros F. En este trabajo sólo se hablará de las etapas I y II ya que, para los tiempos de irradiación alcanzados, únicamente se observan estas dos etapas. La formación de centros F, durante la primera y segunda etapas, puede ser entendida como un proceso dinámico en el que existe formación y destrucción de estos centros. Durante la primera etapa, a dosis bajas de irradiación, debido a la presencia de vacancias de anión intrínsecas del cristal, la formación se ve favorecida en relación a la destrucción ya que existe una mayor probabilidad de que los electrones de los iones halógeno, como consecuencia de la irradiación, caigan en una de estas vacancias para formar así un centro F. Durante la segunda etapa, a grandes dosis de irradiación, la formación y destrucción de centros F se efectúan casi a la misma velocidad por lo que la cantidad de estos centros se mantiene prácticamente constante. La transición de la primera a la segunda etapas es consecuencia del agotamiento, por la formación de centros F, de las vacancias de anión intrínsecas del cristal.

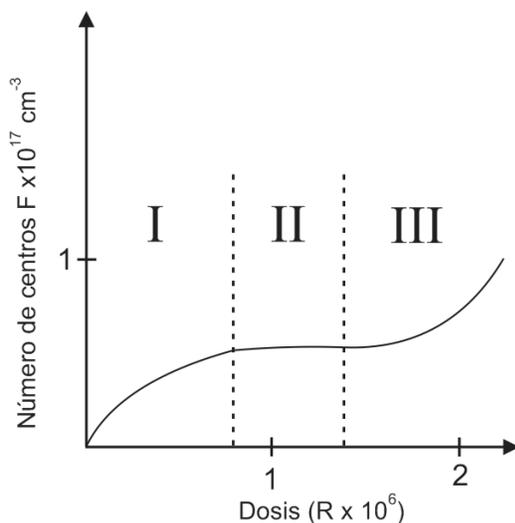


Figura VI.3

Curva típica de coloración F, obtenida a temperatura ambiente, de un cristal de NaCl en la que se observa su división en tres regiones conocidas como etapa I, etapa II y etapa III de coloración.

3. Propiedades ópticas del centro F en halogenuros alcalinos impurificados con el ión Eu^{2+} (influencia de los diferentes estados de agregación y precipitación).

i) Influencia de dipolos y primeros estados de agregación: la introducción de impurezas divalentes de catión, en cristales de halogenuros alcalinos, incrementa [Sonder y Sibley, 1972] la razón de producción de centros F en la primera etapa de coloración. Para explicar esto, se han desarrollado varios modelos, como los propuestos por Comins y Carragher [1981] y Aguilar *et al.* [1982], de acuerdo a los cuales, dipolos I-V o agregados dipolares actúan como trampas dominantes para los centros H creados durante la irradiación. Evidencia que refuerza estos modelos se basa en el hecho de que, durante la primera etapa de coloración, el incremento en la curva de coloración es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de la impureza. De acuerdo a dichos modelos, se espera que el número de dipolos destruidos durante la irradiación (ΔN_d), sea igual o similar a la suma del número de centros F producidos (F) y al número de iones que presentan un cambio en su estado de valencia (ΔEu^{2+}). En contraste con esta predicción, Kao y Perlman [1979] encontraron, en una muestra de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, que esta relación únicamente se cumple en muestras ligeramente impurificadas, mientras que en muestras con una concentración de impurezas mayor a 270 ppm se tenía la siguiente relación $\Delta N_d \gg (F + \Delta \text{Eu}^{2+})$. Para explicar esto, ellos consideraron que la irradiación X puede incrementar la razón de agregación dipolar. Posteriormente, Rubio *et al.* [1982] demostraron que, efectivamente, la irradiación X conduce a la destrucción de dipolos aislados la cual puede darse mediante tres mecanismos: (1) atrapamiento intersticial, (2) cambio del estado de valencia de los iones de Eu que forman los dipolos y (3) agregación dipolar inducida por la radiación.

ii) Influencia de la fase de Suzuki y fases estables y metaestables de EuCl_2 : estudios realizados por Rubio *et al.* [1982], en monocristales de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, revelaron que muestras en las que todas las impurezas han precipitado en la fase de Suzuki presentan un ligero aumento en la razón de formación de centros F durante la primera etapa de coloración. Este incremento, en relación a la correspondiente razón de formación de centros F en una muestra que sólo presenta dipolos aislados I-V y primeros estado de agregación. Sin embargo, en muestras en las que el Eu^{2+} se encontraba en forma de fases estables y metaestables, tipo EuCl_2 , se encontró que la razón de coloración decrecía. El autor de esta tesis en la sección VIII.5 discute una posible explicación de lo anterior.

4. Influencia de la irradiación en la agregación dipolar.

Se conoce [Aguilar *et al.*, 1982] que la radiación puede tanto desordenar impurezas como también ordenar éstas en fases químicas secundarias, dependiendo de las condiciones particulares. Es de esperarse que, en un entorno de irradiación, las condiciones de equilibrio establecidas termodinámicamente sean perturbadas. Esta perturbación, se encuentra en función de la medida en la cual la radiación influya tanto en la razón de disolución de precipitados como en el coeficiente de difusión de los solutos. Los cambios en las condiciones de equilibrio, que resultan en la estabilidad o inestabilidad de la precipitación, son de particular interés respecto a las propiedades físicas de los halogenuros alcalinos impurificados con cationes divalentes.

En particular, la irradiación X produce efectos directos en las fases secundarias en cristales de halogenuros alcalinos impurificados con el ión Eu^{2+} . Como ejemplo, se sabe [Aguilar *et al.*, 1982] que la irradiación tiende a destruir plateletas metaestables preexistentes de EuCl_2 en monocristales de NaCl. En paralelo a esta destrucción, se ha observado un incremento en la precipitación del Eu^{2+} en la fase dihaluro EuCl_2 . También, se ha visto un incremento en la concentración de complejos dipolares (dímeros, trímeros, etc.). Los complejos dipolares, una vez que son creados por la disolución de las plateletas metaestables tipo EuCl_2 , son transferidos a la fase EuCl_2 .

5. Aniquilación de centros F y su relación con la formación de otros tipos de centros.

La ionización de centro F da lugar a su destrucción, pero el producto de formación (resultado de esta destrucción) depende de la manera en que el electrón ionizado sea reatrapado. A bajas temperaturas, por ejemplo, entre 100 y 200 K en KCl, se conoce que el destino más probable del electrón es que sea capturado por un segundo centro F para formar un centro F^- (centro F que ha capturado un electrón). La reacción es $2\text{F} \xrightarrow{h\nu} \alpha + \text{F}^-$ donde α representa una vacancia de anión.

Por otra parte, arriba de 250 K, el centro F^- en KCl se vuelve térmicamente inestable y, a temperaturas mayores, alrededor de 300 K, se ha demostrado [Deshpande, 1981] que el producto final del blanqueamiento de centros F es el centro M (ver sección III.2.9). La principal diferencia en el mecanismo entre el fotoblanqueamiento a bajas temperaturas, que da el centro F^- , y a temperatura ambiente, en el que se forma el centro M, es que en éste último, pero no el primero, está involucrado un movimiento físico de las vacancias de anión. Aunque se han hecho varias sugerencias referentes a la

forma en cómo esta difusión incrementa la razón de formación de centros M, por ejemplo, por atracción de Coulomb entre centros F^- y α , el mecanismo de esta reacción de agregación no es claro.

Por otro lado, Molnar, tal y como lo refiere Seitz [1946], encontró que los centros M aparecen automáticamente, junto con los centros F, cuando estos últimos se producen por irradiación con rayos X. En relación con este descubrimiento, investigó la manera en que las bandas M y F (con máximos de absorción en 560 y 820 nm, respectivamente, en KCl) se alteran cuando el cristal se irradia con luz blanca a cierta temperatura en la que no se producen los centros F^- . Se observaron dos resultados significativos (figura VI.4): las bandas F y M pueden ser transformadas entre sí lo que sugiere que tanto los centros F como los M producen fotoelectrones cuando absorben luz correspondiente a cada una de sus bandas; y, se observó que durante la transformación de las bandas F y M, una fracción de la intensidad de las bandas se pierde en cada transformación. La intensidad de absorción perdida resulta en un conjunto de bandas que aparecen entre la banda F y la banda M. Estas bandas, que llamaremos las bandas R, ya que, en el caso del KCl, absorben la luz roja, tienen la característica interesante de que una vez formadas no se pueden convertir en otro tipo de bandas. Se ha asignado tentativamente [Glaser y Lehfeldt, 1937] que los centros responsables de las bandas R son los primeros agregados, después del M, de centros F.

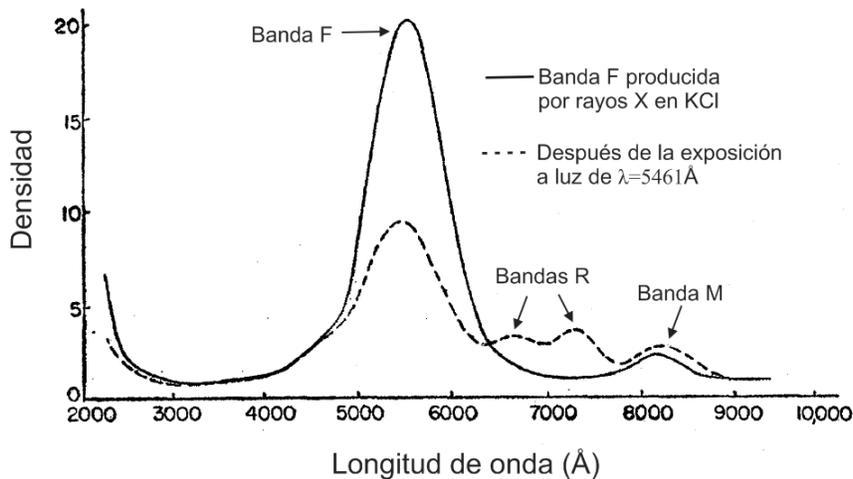


Figura VI.4
Bandas producidas en KCl por exposición a rayos X. Se muestran las bandas F, R y M. Modificada de Seitz [1946].

Resultados de la inter-conversión entre las bandas F y M se muestran en la siguiente figura en la que se observa cómo la intensidad de la banda F decrece rápidamente y después lentamente, mientras que la banda M primero incrementa y después comienza a decrecer. De lo anterior queda claro, particularmente del incremento en la densidad óptica mostrado en la figura VI.5 b, que efectivamente ocurre la formación de centros M por foto-blanqueamiento de los centros F.

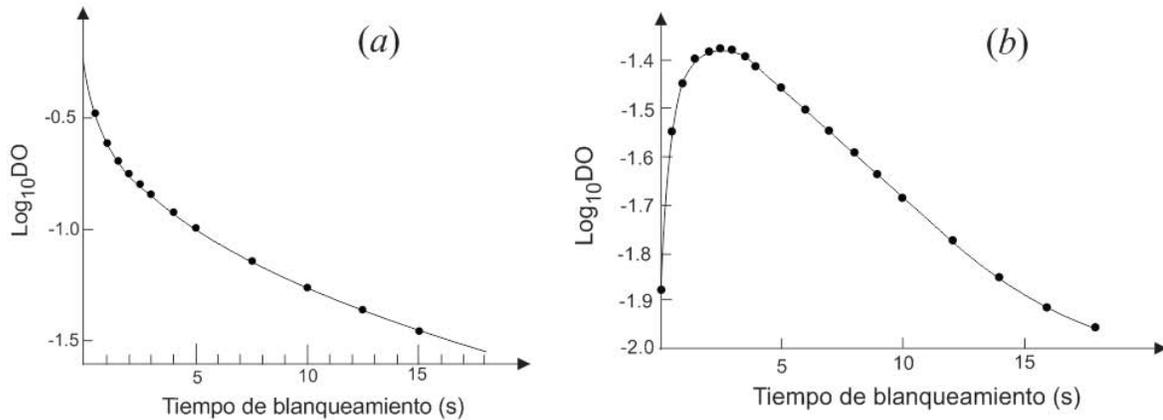


Figura VI. 5. Variación de la densidad óptica en KCl con el tiempo de blanqueamiento en (a) 560 nm y (b) 820 nm. Modificada de Deshpande [1981].

6. Aplicaciones de los centros de color.

- i) El centro F como modelo de enseñanza: el centro F es considerado un defecto de gran importancia en la enseñanza de la física del estado sólido. En particular, esto se debe a la estructura tan sencilla que presenta, comparable con la del átomo de hidrógeno, por lo que sirve como punto de partida para el estudio de las estructuras de defectos más complejos [Rodríguez y Muñoz, 1991].
- ii) Dosímetros de radiación ionizante: en la actualidad, la radiación ionizante es ampliamente utilizada en usos como la terapia médica, en radiografía industrial, para esterilizar alimentos e instrumentos médicos y, en muchos otros usos. Todo esto ha incrementado el número de personas que se encuentran en contacto directo con la radiación de alta energía, por lo que se han buscado medios baratos y eficientes para monitorear cuidadosamente esta radiación. Una alternativa, en esta búsqueda, han sido los dosímetros de estado sólido en los que los cambios, causados por la radiación, pueden medirse fácilmente y a dosis suficientemente bajas (en la práctica, la mínima dosis que puede ser medida es alrededor de 100 mrad).

Los dosímetros de estado sólido basan su funcionamiento en la formación de centros de color. Para esto, existen dos métodos que utilizan directamente este tipo de defectos:

- a) Fotoluminiscencia. Generalmente, se utilizan placas de fosfatos impurificados con plata. La creación de centros de color por radiación tiene una banda de absorción en el ultravioleta cercano, alrededor de 320 nm, y una de excitación en 320 nm que causa una luminiscencia

eficiente a 640 nm. La intensidad de emisión está bien definida y varía como una función lineal de la dosis. Una característica del efecto de fotoluminiscencia, que es una gran ventaja para dosimetría, es que la longitud de onda de excitación es, usualmente, significativamente más pequeña que la de emisión.

b) Termoluminiscencia. La energía almacenada en los defectos es usada para la emisión de radiación. Cuando el material dosimétrico es calentado, los defectos que pueden ser iónicos o electrónicos, se recombinan y ocurre una luminiscencia cuya intensidad puede ser medida para determinar la dosis a la que fue expuesta el dosímetro.

iii) Dispositivos de visualización: El tubo Skiatron fue desarrollado durante la segunda guerra mundial. Consiste de un ordinario tubo catódico de rayos X, con una capa de KCl en lugar del fósforo. El haz de electrones crea centros F en el KCl, y la absorción de la luz visible por estos centros produce un “rastros oscuro” el cual puede ser visto fácilmente. El Skiatron no fue, al fin, muy exitoso, pero la sección del “rastros oscuro” de los tubos tiene propiedades muy atractivas las cuales han incitado la examinación de otros materiales como propuesta. Por ejemplo, el contraste del rastros oscuro de una imagen no cambia con la intensidad de la luz incidente lo que es fácil de ver tanto a la luz del sol como en un cuarto normalmente iluminado. Esto es mucho mejor que un tubo de rayos catódicos de emisión de luz para uso en aeronaves, barcos, o incluso en cuartos bien iluminados. Otra gran ventaja, es que los centros de color que componen la imagen pueden ser organizados tan lentamente como se requiera. Esto puede ser particularmente importante para dispositivos de visualización de computadoras, donde la información en el dispositivo es usualmente cambiada bastante lentamente, debido a que la memoria efectiva del tubo del dispositivo hace caro el proceso teniendo que enfriar la computadora cada segundo, o incluso en un intervalo de tiempo menor. Normalmente los tubos de rayos catódicos requieren refrescarse cada 20-50 ms. Esta característica es también importante para radares, donde la información que entra al dispositivo normalmente viene de una rotación mecánica aérea bastante lenta.

iv) La inconveniencia de los defectos inducidos por radiación: las partes ii y iii de esta sección se han enfocado en la utilidad positiva o potencial de los centros de color en dispositivos. Sin embargo, el estudio de centros de color y otros defectos inducidos por radiación ha influido en la tecnología de otro modo: la degradación inducida por radiación. Hay tres ejemplos particularmente importantes donde el daño por radiación es importante: reactores nucleares, satélites de comunicación y naves

espaciales. En estos casos los defectos inducidos por radiación son una gran molestia y limitan la vida de operación de los equipos.

CAPÍTULO VII. DESCRIPCIÓN Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

1. Método de Czochralski.

El método de Czochralski está basado en jalar una semilla cristalina, en contacto con el fundente, contra las fuerzas de gravedad y de tensión superficial. El reactivo para crecer el cristal se coloca en un crisol, que puede ser de diferentes materiales, que no reaccionen con el fundente, como grafito y platino. Este reactivo, debe contener la menor cantidad posible de impurezas, ya que éstas pueden nuclear cristales con diferentes orientaciones, por lo que en lugar de obtener un monocristal se obtendría un policristal. La semilla utilizada para el crecimiento se coloca sobre una varilla, que soporte la temperatura del crecimiento. La forma y el tamaño de la semilla son parámetros importantes que determinan la simetría y tamaño del cristal que se va a crecer. Una vez montada la semilla y el reactivo en el crisol, se cierra el horno y, con ayuda de una bomba, se hace vacío dentro de él. Posteriormente, se genera una atmósfera de Ar, con la presión adecuada, para evitar la proyección del fundente y la contaminación por agua e hidróxidos. Antes de encender el horno, se abre el sistema de refrigeración, por bombeo de agua, para evitar que dicho horno se deforme por la temperatura. Después, se enciende el horno y se alcanza una temperatura (T) ligeramente superior a la del punto de fusión del reactivo (T_f). Se recomienda [Arizmendi y Cabrera, 1979] que T sea mayor que T_f por una cantidad de 1 a 20°C. Posteriormente, se baja la semilla hasta hacer contacto con el fundente generando una interface en posición de equilibrio y procurando fundir su superficie para eliminar impurezas que puedan ocasionar la formación de un policristal. Con ayuda de un motor, la semilla se sube, manteniendo la interface por tensión superficial conforme el cristal crece, ligeramente arriba del nivel del fundente. Durante este movimiento, el fundente se adhiere al fondo del incipiente cristal semejando una falda (figura VII.1). Existen parámetros observables, como el aspecto de la interfase y el brillo reflejado por ella, que permiten al crecedor inferir si las condiciones de crecimiento son las adecuadas.

Susceptor (material con habilidad para absorber energía electromagnética y convertirla en calor)

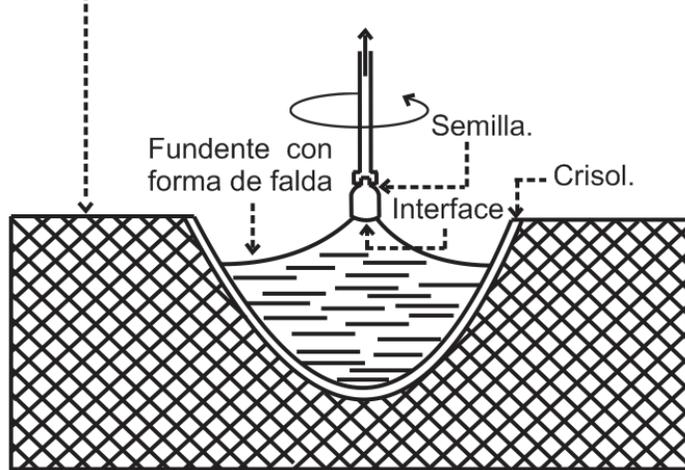


Figura VII.1.

Esquema de un horno para crecer cristales por el método de Czochralski. Se muestra la interfase generada entre la semilla y el fundente durante el crecimiento. Las flechas de línea sólida representan los movimientos de rotación y de traslación que sufre la semilla durante el crecimiento.

Las semillas pueden obtenerse bajando un alambre de platino frío sobre el fundente para lograr que se adhiera al alambre una masa policristalina. En esta masa, puede crecer favorablemente alguno de los cristales. Este cristal singular, puede adelgazarse para que sirva como una futura semilla.

En la siguiente figura, se muestra *a)* la fotografía del horno de crecimiento usado en esta tesis y *b)* un esquema de las partes que lo integran.

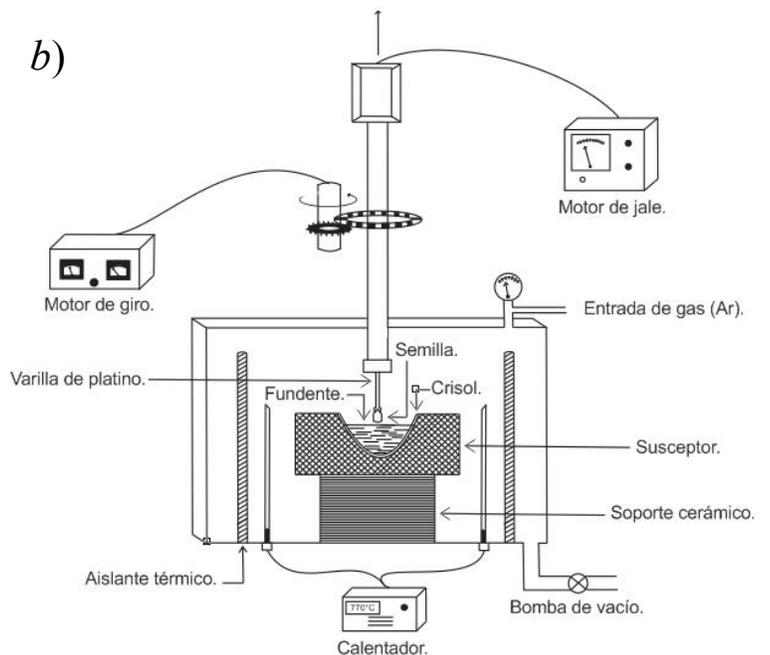


Figura VII.2. *a)* Imagen del horno de crecimiento de monocristales, por el método de Czochralski, que se usó en el presente estudio, y *b)* esquema de las partes que lo integran.

2. Hendimiento de monocristales.

Para el estudio de las propiedades de monocristales deben obtenerse muestras de tamaño adecuado. Para esto, se utiliza la técnica de hendimiento. Dicha técnica consiste, primero, en ubicar visualmente los planos de exfoliación del cristal. En el caso de cristales de halogenuros alcalinos esto resulta fácil, ya que únicamente se pueden hender a lo largo de la forma $\{100\}$. Segundo, tomar una navaja y colocarla, tocando en un sólo punto al cristal, paralela a los planos de exfoliación, de tal manera que a ambos lados de la navaja se tengan cantidades equivalentes de masa del cristal. Tercero, con ayuda de un martillo se golpea la navaja, en un punto que esté exactamente arriba del punto de contacto con el cristal, para realizar la exfoliación.

3. Microscopia óptica estereoscópica para medir dimensiones de cristales.

Las dimensiones de las muestras se midieron bajo un microscopio óptico estereoscópico marca Iroscope, modelo NZ-14T (figura VII.3 *a*); la iluminación, se realiza por medio de una lámpara de halógeno dotada de fibras ópticas (amplificación en la figura VII.3 *a*). En este microscopio (con referencia a la figura VII.3 *b*), la lente ocular (LOc) es de 20X y la lente objetivo (LOb) puede ser de 0.7X hasta 4.5X, según la posición seleccionada de la perilla de amplificación (PA). Así, con este microscopio se pueden alcanzar desde 14 hasta 90 aumentos. La muestra a observar, previamente montada en un vidrio porta objetos, se coloca en la platina (P) del microscopio y dicho vidrio se sujeta usando las pinzas (Ps). Enseguida, se enfoca el objeto con la perilla micrométrica (PE) hasta lograr ver nítidamente el detalle de interés en dicho objeto. Para evitar un posible desenfoque, debido a diferencias fisiológicas entre los ojos derecho e izquierdo del microscopista, se realiza lo siguiente: observando únicamente a través de uno de los dos tubos oculares, se ajusta la perilla PE hasta que el ojo en uso vea lo más nítidamente posible la parte deseada del objeto. Luego, se observa únicamente a través del otro tubo ocular y se gira el anillo de ajuste de dioptrías (AD) hasta que se observe con nitidez con el ojo en uso. Finalmente, se observa a través de los dos tubos oculares y se hace un último ajuste girando la perilla PE.

Para determinar las dimensiones de la muestra, es necesario compararla con una escala graduada, impresa ésta en una placa de vidrio transparente que se encuentra atrás de la lente ocular en el ensamble ocular derecho. Dependiendo del número de líneas que abarque la dimensión a ser medida, y del

aumento con el que se use el microscopio, se realiza una conversión, que arroje la medida deseada, con ayuda de la tabla de calibración de dicho microscopio.

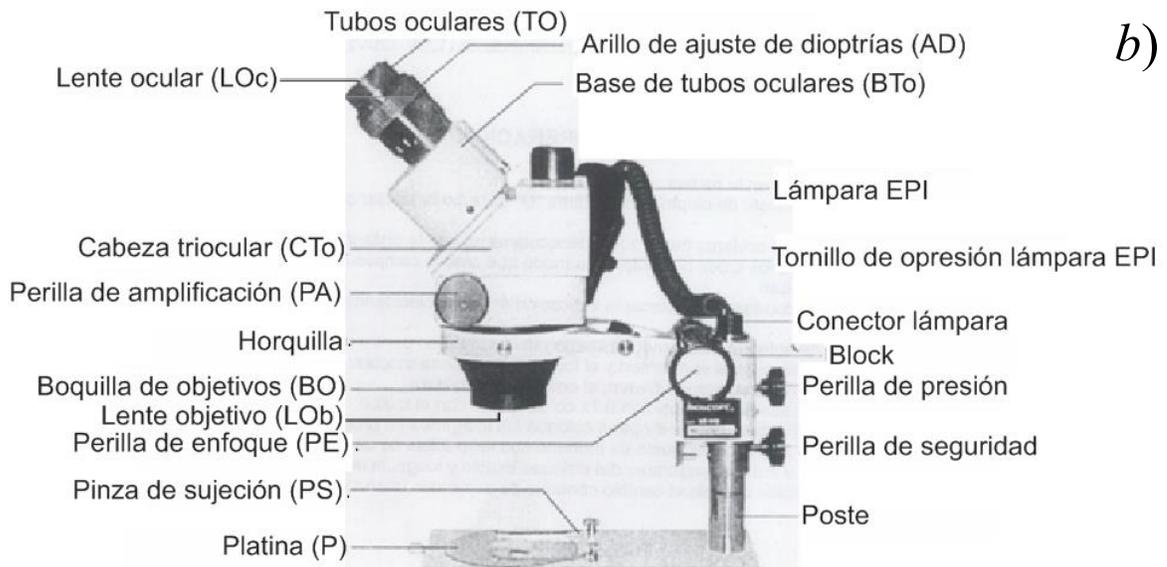


a)



Figura VII.3

(a) microscopio óptico estereoscópico Iroscope NZ-14T y lámpara de halógeno dotada de fibras ópticas.
(b) esquema de las partes que integran este microscopio.



4. Hornos y muflas para templado y envejecimiento térmico.

En cristales de halogenuros alcalinos, impurificados sustitucionalmente con cationes divalentes, se inducen distintos estados de agregación y precipitación con ayuda de diferentes tratamientos térmicos de templado y envejecimiento. Para estos tratamientos, se utilizan hornos o muflas.

El tratamiento de templado, que comúnmente se utiliza para disolver fases químicas secundarias, consiste en someter una muestra a cierta temperatura (generalmente a 500°C), durante determinado tiempo, y, posteriormente, reducir de manera drástica su temperatura a una menor o igual a TA. Esta

reducción equivale a congelar el estado de agregación (estado dipolar) que se tenía de la impureza a alta temperatura.

Por otra parte, con el envejecimiento térmico se induce la precipitación de fases químicas secundarias. Aunque este tratamiento puede realizarse a variadas temperaturas, generalmente se hace a temperaturas no mayores a 200°C. A una temperatura elevada el coeficiente de difusión de la impureza, en la matriz cristalina aumenta, con lo cual dipolos de la impureza se encuentran más fácilmente entre sí para formar fases químicas secundarias. La temperatura de envejecimiento depende del estudio que se está realizando ya que se sabe [Murrieta *et al.*, 1983] que a diferentes temperaturas de envejecimiento es posible formar distintas fases químicas secundarias.

5. Difracción de rayos X.

5.1 Naturaleza y producción de los rayos X.

Los rayos X son radiación electromagnética de pequeña longitud de onda (0.1-100 Å). Fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Konrad Roentgen, y llamados así porque su naturaleza era desconocida en ese tiempo. Se observó, que estos rayos tenían la propiedad de propagarse en línea recta y de pasar a través de materia opaca.

Los rayos X se producen cuando una partícula con carga eléctrica, de suficiente energía cinética, es desacelerada rápidamente. Los electrones son comúnmente utilizados para este propósito. La radiación es producida en un “tubo de rayos X” que contiene una fuente de electrones y dos electrodos de metal (figura. VII.4).

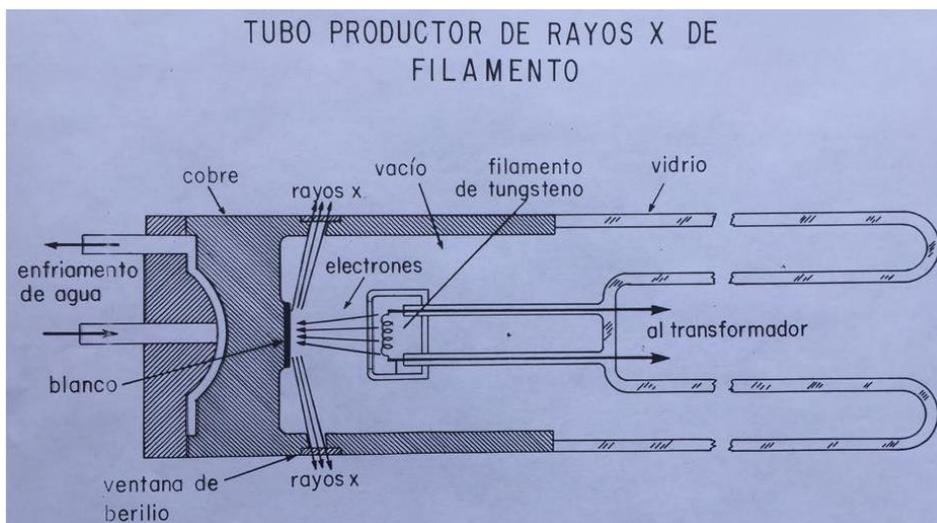


Figura VII.4

Diagrama de un tubo de rayos X, en donde se muestra que al incidir electrones, de suficiente energía cinética, sobre un blanco metálico se producen rayos X.

Dependiendo del valor del voltaje (V) aplicado al tubo de rayos X se produce radiación de diferente intensidad. Cuando V se encuentra por debajo de un valor crítico denominado voltaje crítico (V_c) se generan radiación, como consecuencia de la pérdida de energía cinética de los electrones al chocar con los átomos del blanco, que se encuentra dentro del denominado “espectro continuo” (figura VII.5). Este espectro, presenta un punto llamado “límite de onda corta” (SWL) donde la intensidad de los rayos X es cero. Cuando se va de este punto hacia valores de longitud de onda mayores la intensidad de la radiación comienza a aumentar, hasta llegar a un valor máximo, y luego comienza a disminuir. La forma del espectro continuo es resultado de la distribución de probabilidad con la que los electrones viajeros pierden su energía cinética al colisionar con los átomos del blanco. Por ejemplo, SWL corresponde al caso en que el electrón pierde toda su energía en una sola colisión lo cual es muy poco probable que ocurra por lo que la intensidad es prácticamente cero. A medida que los electrones pierden su energía en un mayor número de colisiones la intensidad aumenta debido a que es más probable que esto ocurra.

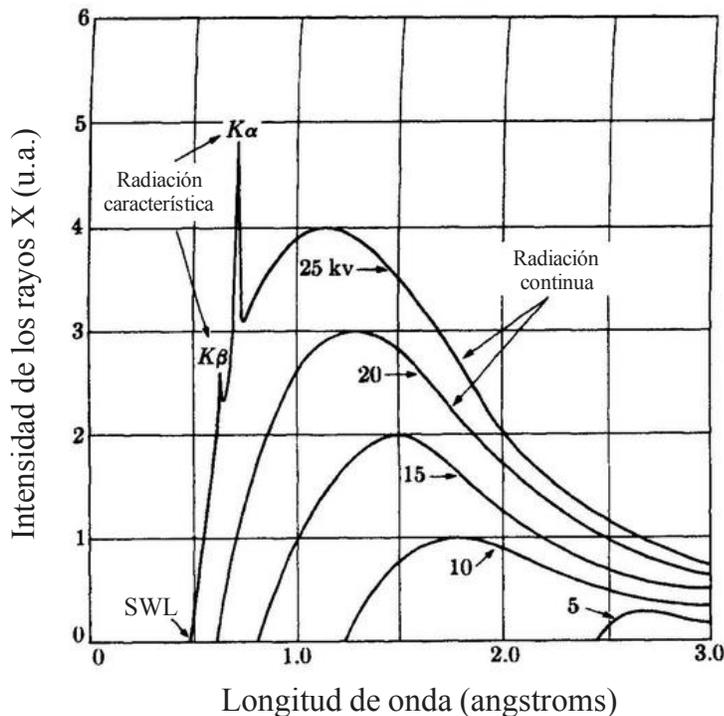


Figura VII.5

Espectros de rayos X del molibdeno, a diferentes valores de potencial, en los que se observan tanto el espectro continuo como el espectro característico. Modificada de Cullity, [1978].

Cuando el voltaje en un tubo de rayos X es mayor que V_c , aparecen picos de gran intensidad a ciertas longitudes de onda, superpuestos en el espectro continuo (figura VII.5). Ya que las longitudes de onda de estos picos son características del metal del blanco, a éstos se les llama “líneas características”. Estas líneas se originan como consecuencia de que la energía de los electrones viajeros

concuera con la energía necesaria para expulsar un electrón de alguna de las capas electrónicas de los átomos (K, L, M , etc.) del blanco. Si este electrón sale del átomo, los electrones de las capas superiores se ven más fuertemente atraídos por el núcleo, de modo que caen en el orbital que se encuentra libre. Dependiendo del orbital del que salga el electrón y de las transiciones de los niveles electrónicos de mayor energía se pueden tener diferentes tipos de radiación característica como se muestra en la siguiente figura.

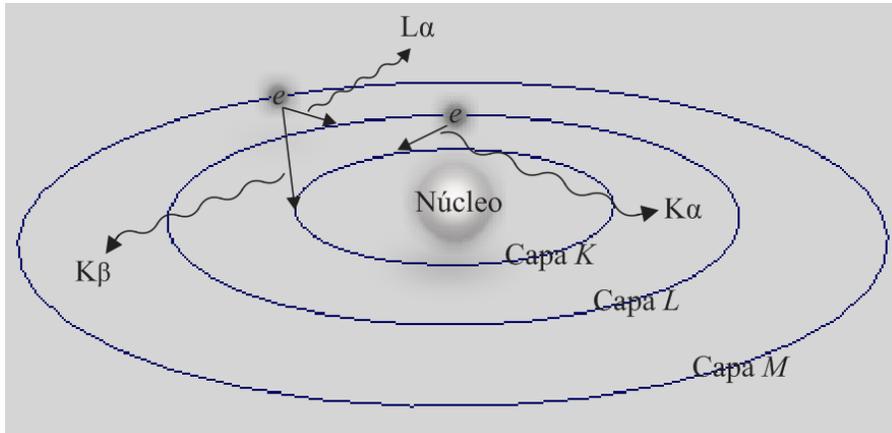


Figura VII.6

Transiciones electrónicas en un átomo por la pérdida de electrones de las capas K o L (este proceso está indicado por las flechas). Al efectuarse dichas transiciones se emite radiación característica $K\alpha$, $K\beta$ y $L\alpha$, respectivamente.

Para explicar la nomenclatura que se asigna a los fotones de rayos X en este fenómeno, se da el siguiente ejemplo: si el electrón pasa de la capa M a un hueco en la capa K la radiación emitida se conoce como $K\beta$ porque el electrón viene de la segunda capa contigua a la capa en la que se formó el hueco y β es la segunda letra del alfabeto griego. Mientras que, si el electrón pasa de la capa L a la capa K la radiación emitida se conoce como $K\alpha$, ya que en este caso el electrón viene de la primera capa contigua a la capa en la que se formó el hueco.

Todas las líneas características forman el “espectro característico” del metal usado como blanco. Hay que hacer notar que las líneas características se componen en realidad de varias líneas. Por ejemplo, la línea K está compuesta de dos sub-líneas, $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. Estas sub-líneas, se originan del hecho de que la capa L presenta subniveles de energía finamente espaciados (L_I, L_{II} Y L_{III}), por lo que la transiciones de electrones de cada uno de estos niveles L a la capa K será de diferente magnitud de energía. La transición de L_{III} a K se denota como $K\alpha_1$, mientras que la transición de L_{II} a K se denota como $K\alpha_2$.

Comúnmente sólo las líneas $K\alpha$ son usadas en difracción de rayos X ya que las líneas de longitudes de onda más largas, como las líneas L, M , etc., son fácilmente absorbidas, y la $K\beta$ produciría un doble espectro. Las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ tienen longitudes de onda tan cercanas que, en los

difractómetros comunes, son inseparables por lo que la contribución $K\alpha_2$ suele restarse por medio de cálculos.

Es importante considerar que un incremento en V arriba de V_c , incrementa la intensidad de las líneas características en relación a la intensidad del espectro continuo pero, por supuesto, no cambia sus longitudes de onda. La intensidad de cualquier línea característica, medida por encima del espectro continuo, depende de la corriente eléctrica debida a los electrones que viajan del cátodo al ánodo dentro del tubo, y del voltaje aplicado por arriba del voltaje crítico de excitación para cada línea. Así [Cullity, 1978, p. 9]:

$$I_{\text{línea característica}} = Bi(V - V_c)^n$$

donde B es una constante de proporcionalidad, V_c es el voltaje crítico, i es la corriente de tubo, V es el voltaje aplicado y n es una constante que depende de V .

5.2 El fenómeno de difracción de rayos X por cristales.

A partir de los conocimientos adquiridos gracias a “El experimento” realizado por Max Theodor Von Laue, en 1912, en el que se comprobó que los rayos X son ondas electromagnéticas y que los cristales presentan un arreglo atómico ordenado, William Henry Bragg y William Lorentz Bragg obtuvieron la primera estructura cristalográfica, correspondiente ésta a la halita. Es decir, conocieron la densidad electrónica en todo punto dentro del cristal. Durante sus trabajos, los Bragg formularon la famosa “Ley de Bragg” la cual establece las condiciones que deben cumplir las distancias interplanares del cristal, la longitud de onda de los rayos X usados y el ángulo de incidencia de estos rayos sobre las diferentes familias de planos del cristal para que se produzca el fenómeno de difracción. A continuación, se explica un poco acerca de la deducción de dicha Ley.

Como primer paso, consideremos un cristal como un conjunto de puntos ordenados en el espacio (puntos negros en la figura VII.7), es decir, consideremos su red puntual. Ahora, dentro de esa red tomemos una serie de regiones equivalentes por translación (centradas en la cruces de la figura VII.7), de volumen infinitesimal, con cierta densidad electrónica en su interior. Si sobre estas regiones incide un haz de rayos X entonces los electrones, en dichas regiones, comenzarán a vibrar de una forma acoplada al campo eléctrico de la radiación incidente, emitiendo radiación electromagnética en todas direcciones. Esta radiación presentará la misma frecuencia y longitud de onda que la radiación con la que los electrones fueron excitados.

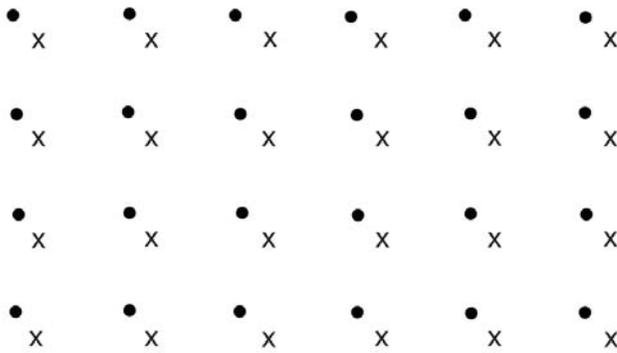


Figura VII.7

Corte bidimensional de la red puntual de la halita. Los puntos negros representan los puntos de red y las x indican los centros de volúmenes infinitesimales, equivalentes traslacionalmente, de carga electrónica.

Como segundo paso, se explicará qué ocurre cuando un haz de rayos X incide sobre el cristal, con referencia a las figuras VII.8 *a* y *b*. Para esto, tomemos primero los volúmenes infinitesimales de carga eléctrica (V_1, V_2, \dots, V_6) que están asociados a uno de los renglones de la red puntual mostrada en la figura VII.7 y hagámosles incidir un haz de rayos X (R_1, R_2, \dots, R_6) con un ángulo de incidencia cualquiera (α). Esta situación se muestra en la figura VII.8 *a*, donde se ha marcado, por conveniencia, la posición (FO) del frente de onda de este haz cuando el rayo R_1 llega a V_1 . En esta figura, se ve que al incidir R_1 sobre V_1 los demás rayos todavía no llegan a los demás volúmenes infinitesimales de carga (V_2 a V_6), de tal manera que pasará un cierto tiempo t , contado a partir del momento en que R_1 llegó a V_1 , para que R_2 llegue a V_2 ; durante este tiempo V_1 estará ya dispersando la radiación incidente por lo que al llegar R_2 a V_2 el frente de onda esférico (FO₁) de la radiación dispersada por V_1 ya habrá viajado una distancia d dada por ct , donde c es la velocidad de la luz. De la misma manera, cuando R_2 llega a V_2 , R_3 aún no habrá tocado a V_3 , por lo que pasará otro intervalo de tiempo t , contado ahora a partir del momento en que R_2 llegó a V_2 , antes de que R_3 llegue a V_3 durante el cual el frente de onda esférico (FO₂) de la radiación dispersada por V_2 ya habrá viajado una distancia d dada por ct . Cuando esto sucede, el frente de onda de la radiación dispersada por V_1 ha viajado una distancia equivalente a $2d$. Siguiendo con la secuencia, cuando R_3 toque a V_3 , R_4 aún no habrá llegado a V_4 , por lo que pasará otro intervalo de tiempo t , contado ahora a partir del momento en que R_3 llegue a V_3 , antes de que R_4 llegue a V_4 durante el cual el frente de onda esférico (FO₃) de la radiación dispersada por V_3 ya habrá viajado una distancia d dada por ct . Cuando esto ocurre, el frente de onda de la radiación dispersada por V_2 ya habrá recorrido una distancia igual a $2d$, mientras que el frente de onda de la radiación dispersada por V_1 habrá recorrido una distancia igual a $3d$. Y así, sucesivamente. Se puede ver en la figura VII.8 *b* que el envolvente de todos los frentes esféricos a un momento dado es un cono, cuyas intersecciones con el plano de la figura se marcan con dos líneas discontinuas. Los rayos asociados con este cono forman

otro cono que, por definición de la relación entre un frente de onda y su rayo asociado, tiene su manto perpendicular en todo punto al manto del cono de frentes de onda. Una de las intersecciones del cono de rayos dispersados con el plano de la figura se marca con una línea continua gruesa. Con un transportador, el lector puede comprobar que el ángulo semiápico (β) de este último cono es igual a α .

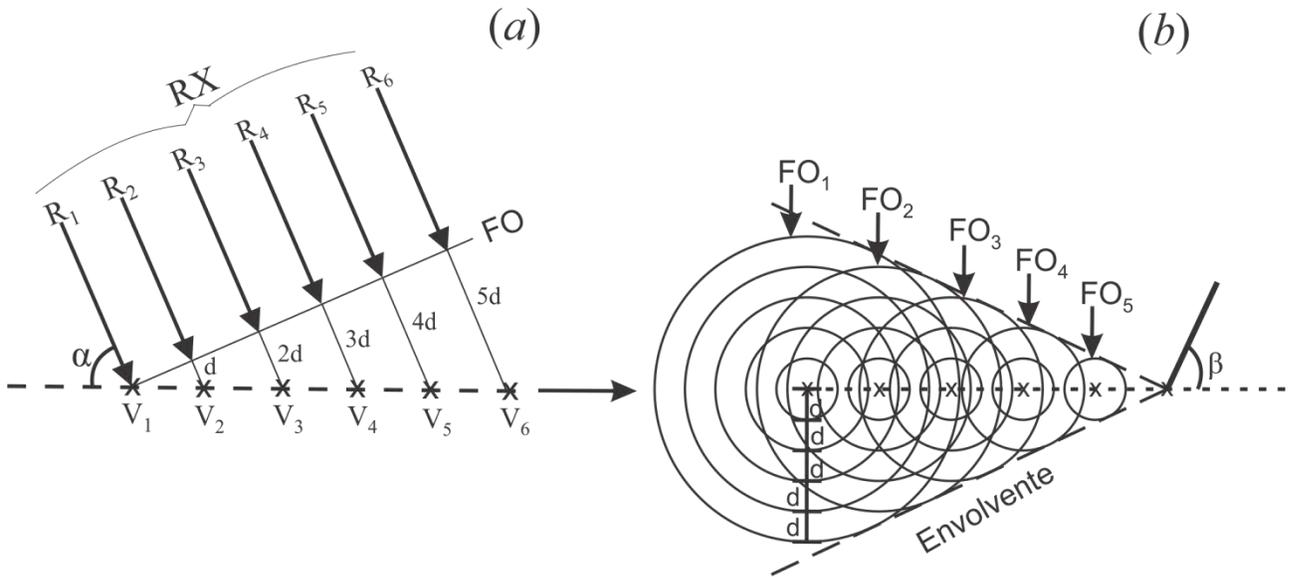


Figura VII.8 Interacción de los rayos X con un cristal. (a) posiciones (x) de los volúmenes infinitesimales, de carga electrónica V_1 - V_6 , asociados a un renglón de la red puntual, mostrada ésta en la figura VII.11, y de un haz de rayos X incidente (RX) formado por los rayos R_1 - R_6 , (b) volúmenes diferenciales de carga que al dispersar la radiación incidente forman frentes de onda esféricos cuya envolvente es un cono.

Siguiendo con la demostración (y refiriéndonos a la figura VII.9), consideremos dos renglones de la red puntual (P_1 y P_2), con sus respectivos volúmenes diferenciales de carga, y hagamos incidir a éstos un haz de radiación. En ambos planos, se producirá el fenómeno de dispersión, tal y como se ha demostrado arriba. Consideremos que dos rayos (R_1 y R_2) inciden sobre dos volúmenes diferenciales de carga eléctrica (V_1 y V_2). La radiación dispersada por P_1 puede interactuar constructiva o destructivamente con la radiación dispersada por P_2 . Para explicar de qué depende esta interacción consideremos, para cada plano, uno de los rayos (R'_1 y R'_2) del manto perpendicular de la envolvente cónica de los frentes de onda esféricos dispersados. En la figura VII.9 se observa que la diferencia en la trayectoria recorrida por R_1 y R_2 , para llegar a V_1 y V_2 , respectivamente, está dada por la distancia k , mientras que la diferencia en la trayectoria recorrida por R'_1 y R'_2 , al salir del cristal, está dada por la distancia k' . De tal manera que la diferencia total en las trayectorias recorridas por ambos rayos es

$k + k'$. Teniendo en cuenta que R_1 y R_2 inciden sobre P_1 y P_2 con un ángulo θ , que son reflejados con el mismo ángulo θ , según recién se demostró, y que la distancia entre P_1 y P_2 está dada por d , es posible conocer los valores de k y k' aplicando una relación trigonométrica:

$$\text{sen } \theta = k/d, \text{ sen } \theta = k'/d$$

despejando, tenemos:

$$k = d \text{ sen } \theta = k'$$

Por lo tanto, la diferencia en la trayectoria recorrida entre R_1 y R_2 es:

$$k + k' = 2 d \text{ sen } \theta$$

Ahora, para que exista una interacción constructiva de la radiación reflejada es necesario que R'_1 y R'_2 se encuentren en fase, lo cual se logra cuando la diferencia entre sus trayectorias ópticas es igual a un número entero (n) de longitudes de onda, es decir, cuando:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (1)$$

donde n es llamado “orden de difracción”.

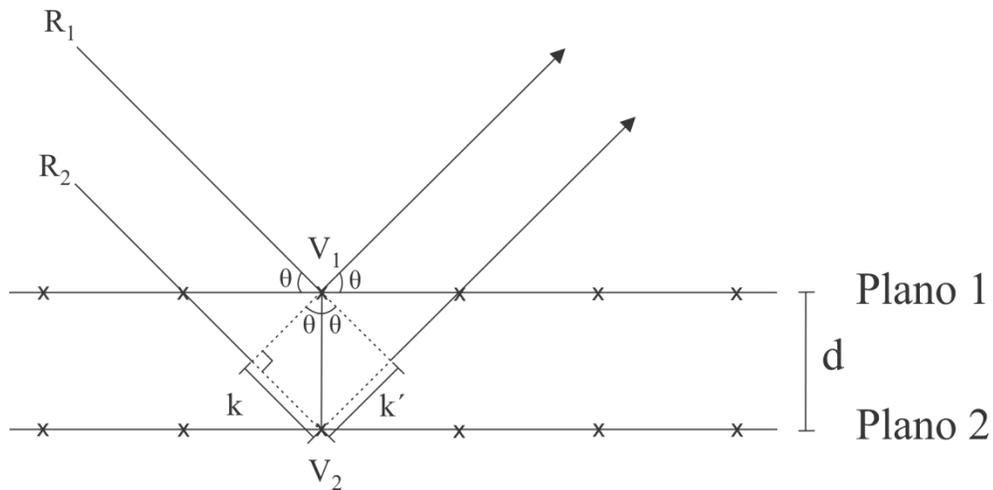


Figura VII.9 Difracción de los rayos X por dos planos equivalentes de red (1 y 2), separados por su correspondiente distancia interplanar (d), al hacer incidir sobre ellos, con ángulo de incidencia θ , un haz de rayos X paralelo. Se muestran dos rayos de este haz (R_1 y R_2) incidiendo sobre dos volúmenes diferenciales de carga eléctrica (V_1 y V_2). $k + k'$ es la diferencia de caminos ópticos recorridos por los rayos R_1 y R_2 al salir del cristal después de ser dispersados por V_1 y V_2 .

Ya que en el cristal existen varias familias de planos que pueden cumplir con la ecuación anterior resulta necesario especificar cuál es la familia de planos que difracta. Esto se hace asignándole a tal

familia sus respectivos índices (hkl) de familia de planos racionales y marcando con estos índices al ángulo de incidencia, ya que este ángulo depende de la familia de planos de que se trate. Así, podemos escribir la ecuación (1) como la conocida Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$$

5.3 Selección de la radiación.

La longitud de onda (λ) seleccionada para trabajos de análisis de estructura cristalina comúnmente está dentro del intervalo de 0.5 a 2.0 Å. Los ánodos más usados en los tubos de rayos X para estudios de cristalografía son de Cu, Cr, Co, W, Fe, Mo y Ag. Como ejemplo valga decir que las λ 's de las radiaciones $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$ del Cu son (Cullity, 1978, pp. 509-510): 1.540562, 1.544390 y 1.392218 Å; y del Mo: 0.709300, 0.713590 y 0.632288 Å.

Cada difractómetro tiene un cristal monocromador, generalmente de grafito, el cual separa la radiación $K\beta$ de las radiaciones $K\alpha$, en el caso de usar un ánodo de Cu. Este monocromador hace que el difractograma tengo picos de difracción debidos solamente a la radiación $K\alpha$. Los componentes $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ estarán presentes en el difractograma y pueden ser deconvolucionados a través de cálculos.

5.4 Método difractométrico de un cristal en polvo.

El método de difracción por polvos de un cristal, conocido como el método de Debye-Scherrer en honor a sus descubridores, presenta la ventaja, con respecto a otros métodos difractométricos, que utiliza muy poca cantidad de muestra. Para su análisis, la muestra se reduce a un polvo muy fino y éste se puede colocar en tubos de paredes delgadas débilmente absorbentes a la radiación X, como por ejemplo de celofán o de vidrio de borato de litio. También, es común utilizar un aglutinante con el cual se forma una película con el polvo que se pretende analizar. A continuación, el espécimen se monta en un soporte de tal manera que el haz de rayos X incida sobre la muestra.

Cada partícula de polvo es un diminuto cristal cuya red puntual se encuentra orientada aleatoriamente con respecto a la dirección del haz incidente. En el polvo, uno o más cristales pueden estar, por casualidad, orientados con respecto al haz incidente de tal manera que alguna de sus familias de planos, digamos la familia ($h_1k_1l_1$) cumplan con la Ley de Bragg (ver sección VII.5.2), produciéndose entonces el fenómeno de difracción. Por la aleatoriedad de los cristales en el polvo hay

una alta probabilidad de que otros cristales, orientados de maneras diferentes, también tengan a la familia de planos $(h_1k_1l_1)$ satisfaciendo a la Ley de Bragg. Esto se explica a continuación con la ayuda de la figura VII. 10. En esta figura, se representa a la familia de planos $(h_1k_1l_1)$ en una posición (posición 1) tal que se satisface la Ley de Bragg, es decir, que se produce un rayo difractado (R'_1) a partir del haz incidente (R). Nótese que el ángulo de incidencia con respecto a esta familia de planos en la posición 1 es θ_{111} . En la misma figura, también se muestra la misma familia de planos $(h_1k_1l_1)$ en otra posición (posición 2) en la que el ángulo de incidencia también es θ_{111} , por lo que también se cumplirá la Ley de Bragg produciéndose un rayo difractado (R'_2). Obsérvese en la figura que R'_1 y R'_2 pueden considerarse como las intersecciones de un cono, con centro en C, con el plano de la figura. Debido a que en el espécimen los cristales están orientados aleatoriamente, existe una elevada probabilidad de que otros cristales estén orientados de tal manera que la misma familia de planos $(h_1k_1l_1)$ refleje haces sobre otras direcciones en el manto del cono arriba mencionado. Así, a toda familia de planos (hkl) , cuya distancia interplanar sea tal que al ángulo de incidencia dado y con la longitud de onda de los rayos X utilizados cumpla la Ley de Bragg, se le asociará un haz cónico de rayos difractados.

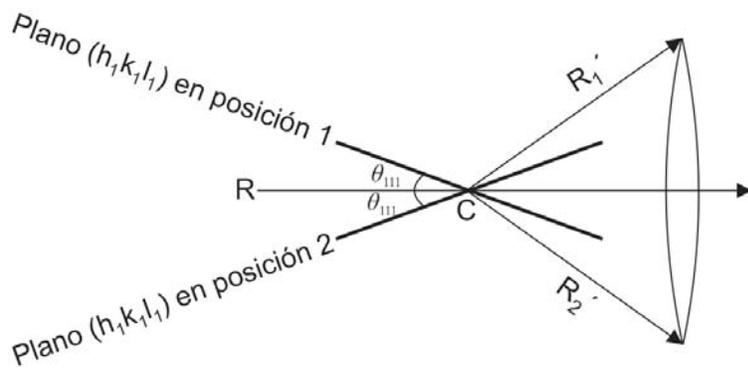


Figura VII.10

Difracción de dos rayos, R'_1 y R'_2 , por el plano $(h_1k_1l_1)$ en las posiciones 1 y 2, respectivamente, cuando un rayo (R) incide, con un ángulo θ_{111} , en cada una de estas posiciones del plano. También, se representa las intersecciones de R'_1 y R'_2 con un cono, con centro en C.

Estos conos, en un experimento de Debye-Scherrer, producen un patrón de difracción de rayos X, como el mostrado en la figura VII.11 *a*, en una película sensible a los rayos X usada como detector. La forma del patrón de difracción se debe a que (figura VII.11 *b*) los conos de radiación difractada por cada una de las familias de planos (hkl) del cristal intersecan, a la película sensible, en una pareja de arcos conocidos como líneas de difracción hkl .

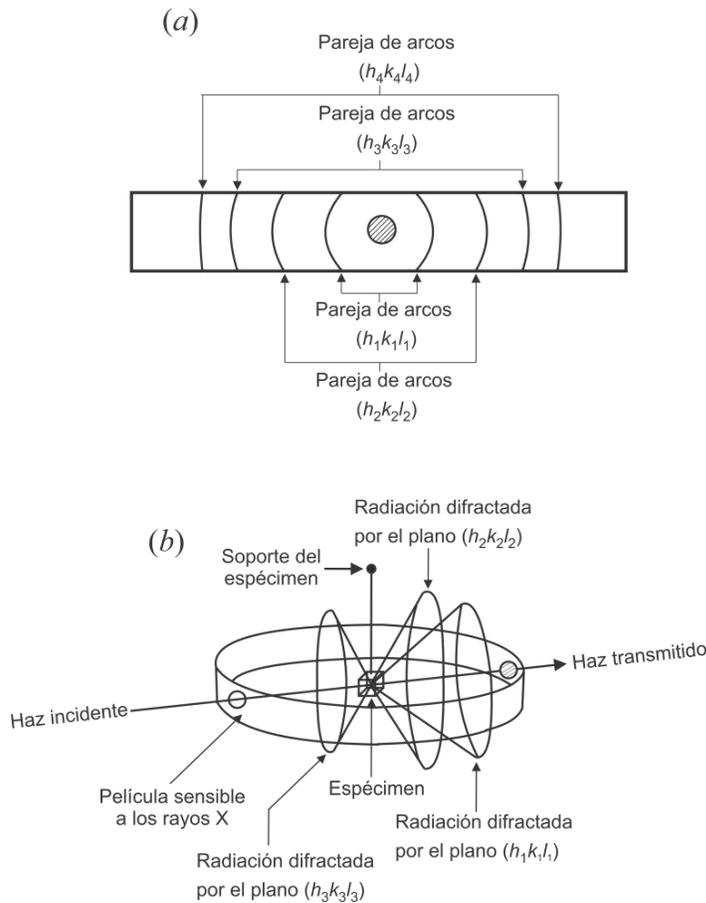


Figura VII.11

(a) Patrón de Debye-Scherrer de líneas de difracción ya indexado, (b) Arreglo experimental del método de Debye-Scherrer el cual consiste básicamente de una película fotográfica sensible a los rayos X colocada alrededor del cristal bajo estudio. Se muestra la forma cónica de la radiación difractada por tres diferentes planos ($h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$ y $h_3k_3l_3$) de la red cristalina.

De la posición, en la película, de cada línea de difracción hkl es posible determinar el ángulo de difracción θ_{hkl} y, conociendo la longitud de onda de la radiación usada, se puede calcular, a partir de la Ley de Bragg, la distancia interplanar d_{hkl} correspondiente a la familia de planos (hkl). A la inversa, si la forma y tamaño de la celda unidad del cristal son conocidos, se pueden predecir las posiciones de todas las posibles líneas de difracción en la película.

Aunque el método de Debye-Scherrer es muy útil, en la actualidad resulta poco práctico por el trabajo requerido de revelado fotográfico, amén de que la cantidad de materiales por identificar se ha incrementado en gran medida. En su lugar, se han diseñado instrumentos que permiten identificar compuestos cristalinos de manera sistemática. El más común de estos aparatos es el difractómetro de polvos. Este difractómetro, sigue el mismo principio que el de Debye-Scherrer excepto que en lugar de una película sensible rodeando a la muestra se tiene un detector electrónico que se mueve barriendo el alrededor del espécimen y, que también, dicho espécimen no es cilíndrico sino una tableta circular de polvo cuya superficie coincide con el “eje vertical” del difractómetro (figura VII.12). Para que esta coincidencia se realice, la superficie de la muestra debe de hacerse concordar, como se explica unos

renglones más abajo, con la superficie del portamuestras, llamada “plano de trabajo” del equipo. El difractómetro usado en este trabajo está construido de tal forma (configuración Bragg-Brentano) que al mover el detector un ángulo α , medido con respecto al haz transmitido, la superficie de la muestra gira un ángulo $\alpha/2$. Al igual que en el método de Debye-Scherrer, se produce simultáneamente difracción de rayos X por todas las familias de planos cuyas distancias interplanares sean tales que tengan oportunidad de cumplir con la Ley de Bragg. Una explicación más detallada de los principios de funcionamiento del difractómetro de polvos usado en este trabajo puede consultarse en su respectivo manual [Siemens D5000 Diffractometer Manual, 1989].

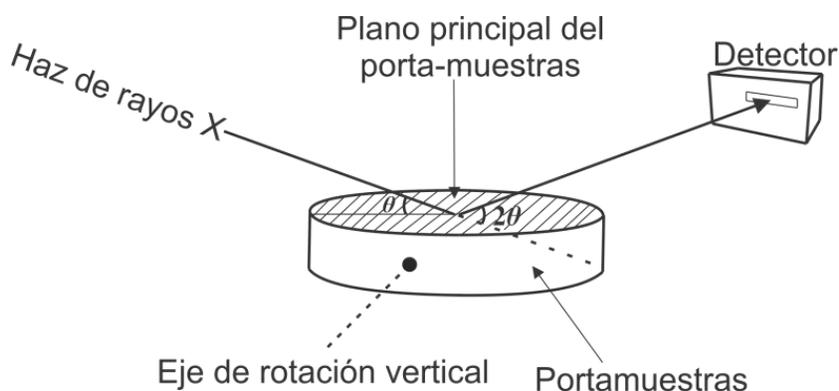


Figura VII.12

Esquema del fenómeno de difracción de rayos X por un cristal y de la detección de los haces difractados utilizando el método difractométrico de polvos.

5.5 Método difractométrico de un cristal en placa.

En este método, es necesario obtener, por hendimiento, una muestra monocristalina con forma de placa o que al menos presente una de sus caras plana. Los halogenuros alcalinos con red de Bravais tipo F , como el KCl, se pueden hendir fácilmente en los planos de la forma $\{100\}$. Una vez que se tiene la muestra, se coloca en el portamuestras del difractómetro de modo que una de sus caras de exfoliación coincida con el plano principal de este portamuestras, como se observa en la siguiente

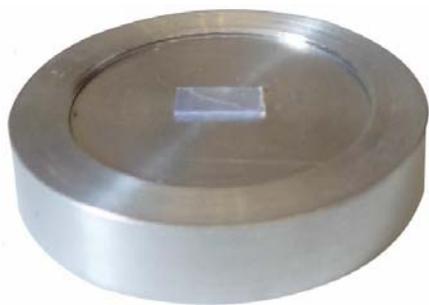


Figura VII. 13

Montaje de una placa monocristalina de KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ en el portamuestras de un difractómetro de polvos. Se observa que la superficie de la muestra coincide con el plano principal del portamuestras.

El difractograma de una placa de halogenuro alcalino monocristalino consiste de las reflexiones armónicas a la 200, es decir, además de ésta, las 400, 600 y 800. Esto se debe a que, como ya se vio en la sección anterior, en el difractómetro de polvos usado para obtener los difractogramas de placa únicamente son detectados los haces difractados correspondientes a las familias de planos paralelas al plano de trabajo del difractómetro que, en este caso, por la forma del hendimiento, son las correspondientes a la forma $\{100\}$. Si se comparan las intensidades de reflexiones de los mismos planos en difractogramas, de la misma muestra, tomados por el método de placa y por el método de polvo, se observa (figura VII.14) que son mucho mayores por el primero que por el segundo. Esto se debe a que, en el método de placa la familia de planos (100) de todos los dominios cristalinos está orientada de forma paralela al plano de trabajo del portamuestras, mientras que en el método de polvos esta familia en una gran cantidad de cristales no está orientada con la superficie del portamuestras.

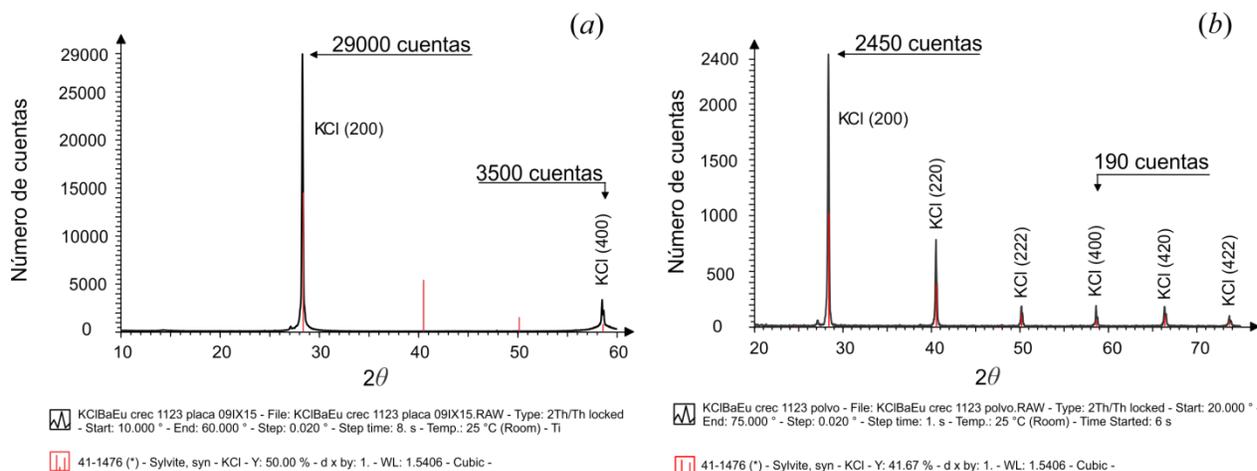


Figura VII. 14 Difractogramas de un espécimen de $\text{KClBa}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ tomados por (a) el método de placa y (b) el método de polvo en los cuales se muestran las intensidades de las reflexiones 200 y 400.

Dentro de las ventajas que ofrece el método de placa, a diferencia del método difractométrico de polvo, cuando se aplica a halogenuros alcalinos impurificados con impurezas divalentes, está la de detectar los precipitados formados por dichas impurezas. Esto se debe a que, aunque estén en pequeñas cantidades dentro de la matriz, se ha observado [Cordero-Borboa *et al.* 1986; 1987] que las redes cristalinas de estos precipitados están orientadas coherentemente, en muchos de los casos, con la red de la matriz.

6. Espectrofotometría.

La espectrofotometría se refiere al estudio de la distribución de los fotones en sus longitudes de onda. En particular, la espectrofotometría UV-visible es aquella que estudia la región del espectro electromagnético que va de 10 a 730 nm.

En este trabajo, se usó la espectrofotometría UV-visible tanto de absorción como la de emisión. A continuación, se presenta el fundamento físico del fenómeno de absorción y del de emisión y, posteriormente, se hace una breve descripción de estas técnicas y de la instrumentación que utilizan.

6.1 Fundamento físico de la espectrofotometría de absorción UV-visible.

Se sabe [Levine, 2001] que la cantidad de energía que puede absorber un sistema bajo excitación se restringe a la diferencia ΔE entre las energías de sus estados final (E_f) e inicial (E_i). Cuando llegue al sistema radiación de frecuencia ν y el producto de esta frecuencia por la constante de Planck h ($\sim 6.63 \times 10^{-34}$ Js) sea igual a ΔE , entonces se efectuará el fenómeno de absorción y el sistema será excitado, cumpliéndose la siguiente ecuación:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

Un camino conveniente para describir el proceso de absorción óptica es mediante un “diagrama de coordenadas de configuración”, como el mostrado en la figura VII.15, en el que se grafica la energía total del sistema contra, como su nombre lo indica, una coordenada configuracional. Es común para procesos de absorción y emisión óptica que esta coordenada sea la posición del sistema con respecto a su posición de equilibrio. En este diagrama, la curva correspondiente a la energía potencial del sistema tiene [Towsend y Kelly, 1973 p. 30] la misma forma general para muchos sistemas, pero la elección detallada de la coordenada configuracional depende del ejemplo. La forma general de la curva de energía potencial se basa en el hecho de que, para pequeños desplazamientos, la energía potencial del sistema puede modelarse con la de un oscilador armónico simple (Ley de Hooke), es decir, con una forma parabólica alrededor del mínimo estable.

Como se observa en la figura VII.15, las transiciones electrónicas entre el estado base y el estado excitado son de diferente magnitud de energía, lo que ocasiona la anchura de la banda de absorción. La diferente magnitud de energía, en las transiciones, se debe a la población de distintos estados de energía total del sistema; principalmente por la temperatura. Por otro lado, la forma gaussiana de la banda de

absorción se debe al tipo de distribución estadística que adquiere el poblamiento de los distintos estados energéticos.

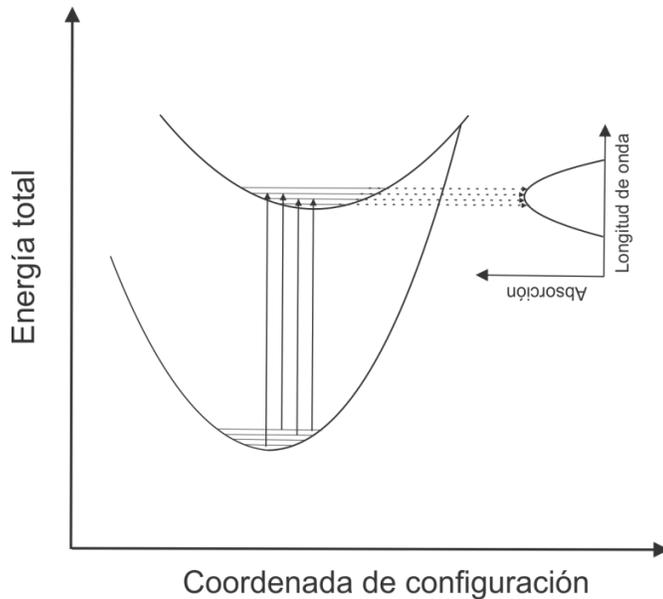


Figura VII. 15
Diagrama de coordenadas de configuración en el que se ejemplifica un espectro generado por la absorción de energías, por un sistema, de diferente magnitud

6.2 Determinación del coeficiente de absorción óptica.

En un espectro de absorción óptica, la abscisa es la longitud de onda de la luz incidente y la ordenada es la densidad óptica (DO) de la muestra. La DO está dada por [Medrano, 1983].

$$DO = \log\left(\frac{I_1}{I_2}\right) \quad (1)$$

donde, I_1 es la intensidad del haz que ha sido transmitido por una muestra de referencia e I_2 es la intensidad del haz que ha sido transmitido por la muestra del material bajo caracterización.

Considerando la Ley de Beers [Owen, 2000, p. 16]:

$$I = I_0 e^{-\alpha \Delta} \quad (2)$$

donde I_0 es la intensidad del haz incidente a la muestra, I es la intensidad que emerge de esta, α es el coeficiente de absorción de la muestra y Δ es el camino óptico atravesado por la luz dentro de la muestra, la igualdad (1) puede escribirse como:

$$DO = \log\left[\frac{(I_r e^{-\alpha_r \Delta_r})}{(I_m e^{-\alpha_m \Delta_m})}\right], \quad (3)$$

donde α_r y Δ_r son el coeficiente de absorción y espesor de la muestra de referencia, α_m y Δ_m son el coeficiente de absorción y espesor de la muestra del material de interés, e I_r e I_m son las intensidades de los haces incidentes a las muestras de referencia e interés, respectivamente. Suponiendo que, en la región electromagnética donde absorbe el material de interés no absorbe la muestra de referencia, es

decir, que α_r es nulo (que es el caso en este trabajo de tesis ya que el haz de referencia llega al detector de referencia sin pasar por muestra de referencia alguna), entonces la ecuación (3) queda:

$$DO = \log[I_r / (I_m e^{-\alpha_m \Delta_m})]$$

Ahora, asumiendo que $I_r = I_m$, esta ecuación se puede escribir así:

$$DO = \log(1/e^{-\alpha_m \Delta_m}) \quad (4)$$

y aplicando, sucesivamente, las propiedades logarítmicas

$$\log(y/x) = \log y - \log x, \quad \log 1 = 0, \quad \log e^k = k \log e,$$

la ecuación (4) se transforma en:

$$DO = \log(1) - \log(e^{-\alpha_m \Delta_m})$$

$$DO = -\log(e^{-\alpha_m \Delta_m})$$

$$DO = \alpha_m \Delta_m \log(e)$$

Y despejando de aquí el coeficiente de absorción óptica, tenemos:

$$\alpha_m = \frac{DO}{\Delta_m \log(e)} = \frac{DO}{\Delta_m \log(2.71828)} = \frac{DO}{0.43429 \Delta_m} = 2.30261 \frac{DO}{\Delta_m}$$

Puesto que DO depende de la longitud de onda (λ) de la luz usada, α_m también varía con ésta, por lo que la última igualdad se puede escribir como:

$$\alpha_m(\lambda) = 2.30261 \frac{DO(\lambda)}{\Delta_m}$$

6.3 Fundamento físico de la espectrofotometría de fluorescencia UV-visible.

El fenómeno de fluorescencia implica emisión de radiación por un sistema en intervalos de tiempo muy cortos, generalmente menores a un segundo, después de haber sido excitado. La figura VII.16 presenta un diagrama de coordenadas de configuración donde se ve que un sistema en un estado excitado puede regresar al estado base emitiendo radiación electromagnética. El fenómeno de emisión se produce sólo entre ciertos niveles electrónico de energía, y la diferencia ΔE entre las energías de estos niveles es comúnmente la energía de la radiación emitida. El ancho de la banda de emisión, al igual que en absorción, se debe a transiciones de diferente magnitud de energía entre el estado excitado y el estado base, como consecuencia del poblamiento de distintos estados de energía total del sistema, principalmente debido a la temperatura. Se ha observado [Murrieta *et al.*, 1983], en el caso de halogenuros alcalinos tipo F impurificados con Eu^{2+} , que la longitud de onda de la radiación emitida es mayor que la longitud de onda de la radiación absorbida. Este desplazamiento, conocido como

“corrimiento de Stokes”, se debe a que, en general, el mínimo de energía del pozo de potencial del estado excitado no coincide con el mínimo de energía del pozo de potencial del estado base.

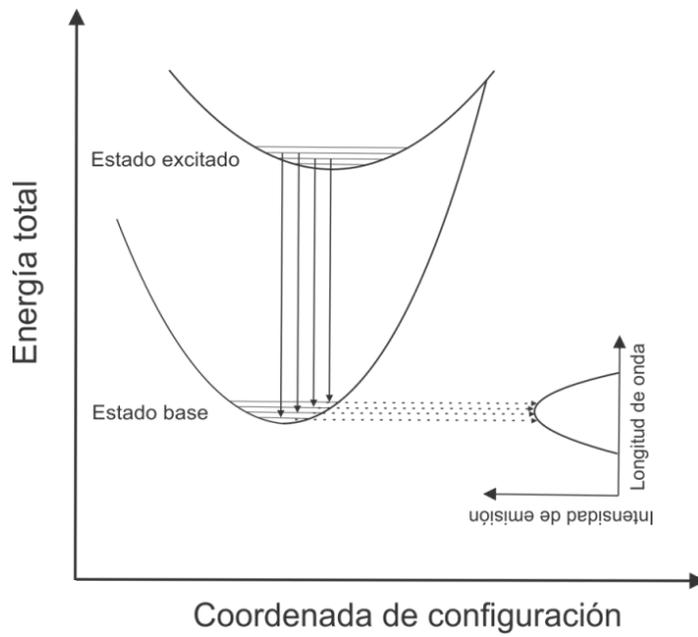


Figura VII.16

Diagrama de coordenadas de configuración en el cual se muestra el proceso de fluorescencia de un sistema luego de haber sido excitado y, la respectiva banda de emisión formada.

CAPÍTULO VIII. EXPERIMENTO Y RESULTADOS.

1. Resumen.

Se investiga la formación, por irradiación con rayos X y a temperatura ambiente, de centros F en monocristales de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ para diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} . Las curvas de coloración se dividieron en tres etapas. Una primera, que se sabe que depende fuertemente del atrapamiento en vacancias de anión, presentes por razones termodinámicas, de los electrones liberados por la irradiación. Una segunda, que se sabe que depende de la razón de agotamiento de tales vacancias y de la formación, por la irradiación, de nuevas vacancias de anión. Y, una tercera, en la que las razones de destrucción y formación de vacancias son similares debido, como se sabe, a que ya no es posible crear, por irradiación, más vacancias de anión por razones de deformaciones de la matriz, es decir, a que se alcanza el límite de solubilidad de los centros F dentro en el halogenuro alcalino. El seguimiento de la evolución de los estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , al someter la muestra a diferentes tratamientos térmicos de templado y envejecimiento, se realizó usando al ión Eu^{2+} como sonda óptica. A partir de este seguimiento, se determinaron los tiempos críticos de añejamiento en los que se obtendrían las curvas de coloración F. Estas curvas se modelaron en sus primeras etapas con rectas, en sus segundas con segmentos de círculos y en sus terceras con rectas. A partir de la comparación de los valores de los parámetros de tales rectas y círculos, para las diferentes curvas de coloración, se encontró que: durante la primera etapa, el cambio, con respecto a la dosis, en el coeficiente de absorción de centros F se mantiene constante conforme transcurre el tiempo de envejecimiento, excepto en muestras largamente añejadas (el origen de esta excepción es discutido), a partir de lo cual se infiere que durante esta etapa los diferentes estados de agregación del ión Ba^{2+} influyen de igual manera en el proceso de creación de centros F por irradiación, es decir, en la liberación de electrones de iones Cl^- o en su atrapamiento en estas vacancias o en ambos casos; durante la segunda etapa, el cambio en la razón del coeficiente de absorción de centros F con respecto a la dosis aumenta con el tiempo de añejamiento, de lo cual se infiere que el avance en la evolución de la precipitación del ión Ba^{2+} desfavorece la pérdida de electrones por los iones Cl^- y, por lo tanto, desfavorece la formación de vacancias surgidas de la formación de un centro H; y durante la tercera etapa, conforme progresa la precipitación del ión Ba^{2+} , el límite de solubilidad de centros F en la matriz cristalina decrece, a partir de lo que se infiere que, al formarse las fases químicas secundarias de Ba^{2+} , disminuye la capacidad de la matriz cristalina para hospedar centros F.

2. Introducción.

El objetivo de esta tesis es determinar la influencia que tienen los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} en la formación, por irradiación con rayos X, de centros de color tipo F en una matriz de KCl impurificado con 675 ppm de Ba^{2+} y 22 ± 2 ppm de Eu^{2+} .

Se conoce [Markham, 1966, p. 37] que cuando cristales de halogenuros alcalinos reciben radiación electromagnética ionizante se forman diferentes “centros de color”. De estos centros, el más estudiado, debido a su sencillez estructural y a que es el que se forma en mayor proporción en el cristal, es el centro F. Dicho centro, consiste [De Boer, 1937] de un electrón atrapado en una vacancia de anión. La cantidad de centros F producidos es proporcional a la cantidad de radiación absorbida por el material. De este hecho surge una importante aplicación de los halogenuros alcalinos: la dosimetría de radiación ionizante [Sibley y Pooley, 1974].

La concentración de centros F en un material puede ser determinada a través de medidas de absorción óptica. En el espectro óptico de absorción de un halogenuro alcalino que ha sido irradiado, los centros F causan [Sietz, 1946,] una banda ancha de absorción tipo gaussiana. La posición y anchura espectrales de esta banda son características de cada halogenuro alcalino [Schulman y Compton, 1962, p. 52] y, dependen de diversos factores como son: intensidad de la radiación, temperatura, fuente de irradiación, deformaciones plásticas e introducción en la matriz cristalina de impurezas catiónicas divalentes. En particular, este último factor se utiliza para controlar las propiedades dosimétricas de los halogenuros alcalinos.

A lo largo del tiempo, han sido muchos los estudios realizados para determinar la influencia de impurezas catiónicas divalentes en la formación de centros F en halogenuros alcalinos. Entre los sistemas estudiados están: $NaCl:Ca^{2+}$ y $KCl:Sr^{2+}$ [Schulman y Compton, 1962, p. 175] donde se ha encontrado que se producen, bajo irradiaciones equivalentes, mucho más centros F que en muestras sin impurificar. También, en estudios realizados en $NaCl:Pb^{2+}$ [Ramos *et al.*, 1998] y $KBr:Eu^{2+}$ [Muñoz y Rubio, 1988] se encontró que la coloración aumenta mientras mayor sea la concentración de impurezas en la matriz cristalina. Para explicar esto, se han propuesto [Aguilar *et al.*, 1982; Comins y Carraguer, 1981] mecanismos que involucran el atrapamiento del centro H, defecto complementario del centro F, en dichas impurezas por lo que la aniquilación del centro F, por su recombinación con el centro H, se ve impedida.

Conforme avanzaban las investigaciones, se encontró que la influencia que tenían las impurezas catiónicas divalentes dependía del estado de agregación o precipitación en el que éstas se encontraban

en la matriz cristalina. Entre los estudios más numerosos están aquellos que involucran impurezas divalentes ópticamente activas como lo son Pb^{2+} , Mn^{2+} y Eu^{2+} . Con estos iones resultaba relativamente sencillo correlacionar sus diferentes estados de agregación y precipitación, a partir de sus propiedades ópticas de absorción y emisión en tales estados, con la formación de centros F. De estudios en $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ se sabe [Rubio *et al.*, 1982] que cuando la impureza se encuentra formando la denominada fase de Suzuki [Suzuki, 1961] la razón de formación de centros F es ligeramente mayor que cuando se encuentra en estado dipolar o en los primeros productos de agregación, mientras que cuando se presenta en fases precipitadas estables o metaestables con estructura tipo EuCl_2 esta razón es menor. Por otro lado, a partir de estudios en $\text{NaCl}:\text{Pb}^{2+}$ se encontró [Rubio y Murrieta, 1983] que, para cualquier tiempo de irradiación, la eficiencia de coloración de la matriz cristalina es más grande cuando se tienen precipitados metaestables de plomo que cuando se tienen dipolos aislados o que cuando está presente la fase estable de PbCl_2 .

Para el estudio de la influencia que tienen los diferentes estados de agregación y precipitación de impurezas que no son ópticamente activas, como los son Sr^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} , sobre la formación de centros F, resultó necesario poder, de alguna manera, determinar la presencia y proporción de la impureza en tales estados. Este problema fue sorteado introduciendo sondas ópticas. Principalmente, se han usado como sondas ópticas los iones Eu^{2+} [Murrieta *et al.*, 1983] y Pb^{2+} [García Solé *et al.*, 1981].

En particular, no se conoce, hasta donde el autor ha investigado, la influencia de los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} en la formación de centros F en una matriz de KCl. Es por esta razón, que se decidió realizar el presente estudio. Otra razón importante fue contar con el trabajo previo de Verdigué *et al.* [1991] en el que se investiga la precipitación del ión Ba^{2+} en KCl usando Eu^{2+} como sonda óptica.

Para cumplir con el objetivo planteado se siguió la estrategia experimental descrita a continuación. (a) Inducción de los diferentes estados de agregación y precipitación, a través de tratamientos térmicos de templado y envejecimiento, del ión Ba^{2+} en la matriz de KCl. (b) Seguimiento de dichos estados, durante el envejecimiento térmico, utilizando las propiedades ópticas de absorción y emisión del ión ópticamente activo Eu^{2+} , usado como sonda óptica, ya que se sabe [Murrieta *et al.*, 1983] que sus propiedades ópticas son altamente sensibles a su entorno estructural. Esta sensibilidad permite conocer la presencia y proporción de los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} dentro de la matriz cristalina a través del conocimiento del cambio en las propiedades ópticas del ión Eu^{2+} inmerso como sonda óptica en tales estados. (c) Determinación de los puntos críticos de la

evolución del Ba^{2+} en sus diferentes estados de agregación y precipitación a partir de la elaboración de una gráfica que muestre las intensidades de emisión del ión Eu^{2+} , inmerso en cada uno de los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , como funciones del tiempo de envejecimiento térmico. Aquí, puntos críticos se entienden como: aquellos puntos de la evolución del ión Ba^{2+} en los que, durante el envejecimiento térmico: i) determinado estado predomina sobre los otros, ii) inicia el crecimiento en concentración de cierto estado y iii) termina el decrecimiento de algún estado. Analizando dicha gráfica se identificaron los tiempos de envejecimiento a los que se alcanzan los puntos críticos. (d) Utilización de estos tiempos como tiempos de envejecimiento térmico para tratar los cristales por irradiar. (e) Irradiación de cristales usando las mismas condiciones experimentales para, de esta manera, determinar únicamente la influencia que tienen los diferentes estados del ión Ba^{2+} en la coloración del cristal ya que como se ha mencionado anteriormente, en esta misma sección, factores como la intensidad de la radiación o fuente de radiación influyen considerablemente en la formación de centros F. (f) Elaboración de las curvas de coloración que permitan establecer la influencia de los diferentes estados del ión Ba^{2+} en la formación de centros F. En una curva de coloración, se grafica el coeficiente de absorción óptica de cada cristal contra el tiempo de irradiación. Y, (g) comparación de las diferentes curvas de coloración para emitir conclusiones.

3. Detalles experimentales.

3.1 Crecimiento cristalino y preparación de especímenes.

El monocristal empleado en la elaboración de esta tesis fue crecido por el Sr. Ricardo Guerrero en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la U. N. A. M., siguiendo el método de Czochralski [1918], a partir de una mezcla de: KCl, 0.6% en peso de $BaCl_2$ y 0.06% en peso de $EuCl_2$, éste último previamente reducido a partir de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ usando una técnica estándar [Cooley y Yost, 1946]. La mezcla anterior se colocó en un crisol de grafito el cual fue introducido en el horno de crecimiento. Posteriormente, se generó, dentro del horno, un vacío para evitar contaminación por OH^- , H_2O y O_2 . Enseguida, se aplicó una atmósfera de Ar, con una presión de 50 Torr, para evitar proyecciones del fundente. El crecimiento del cristal se llevó a cabo jalando una semilla de KCl (de dimensiones $6 \times 6 \times 24 \text{ mm}^3$), que previamente se puso en contacto con la mezcla fundida. El tiempo de crecimiento del monocristal fue, a una velocidad variable de jalón de la semilla, de 5 h con 21 minutos. Al final del crecimiento, se obtuvo un monocristal de 40 mm de diámetro y de 20 mm de longitud

(figura VIII.1 *a*). El cristal presentó una coloración azul al iluminarse con luz UV, hecho que indica la presencia del ión Eu^{2+} en la matriz cristalina. También, cuando el monocristal se observa a la luz de día éste presenta cierta opacidad, lo cual indica que el ión Ba^{2+} se introdujo en la matriz de KCl. Las concentraciones, tanto de Ba^{2+} como también de Eu^{2+} , se determinaron mediante retro-dispersión de Rutherford de partículas alfa. Estas concentraciones fueron de 675 ppm para Ba^{2+} y 27 ppm para Eu^{2+} . Además, la concentración de Eu^{2+} también se calculó a través de la constante de calibración de Hernández *et al.* [1979] para cristales de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, resultando de $22 \text{ ppm} \pm 2 \text{ ppm}$. Es importante aclarar que la cantidad de Eu^{2+} introducida en la matriz cristalina se tomará como la calculada por el método de Hernández y colaboradores, ya que es un método más especializado para cuantificar Eu^{2+} en halogenuros alcalinos, a diferencia de la retro-dispersión de Rutherford. Por otra parte, especímenes adecuados para los estudios de absorción y emisión óptica durante el seguimiento de envejecimiento térmico, de coloración y difracción de rayos X, se obtuvieron hendiendo el monocristal (figura VIII.1 *b*) a lo largo de su forma cristalográfica $\{100\}$. Las dimensiones, obtenidas por microscopía óptica estereoscópica, de los especímenes para los estudios fueron, en promedio, 5.5 mm de largo, 3.5 mm de ancho y 0.6 mm de espesor.

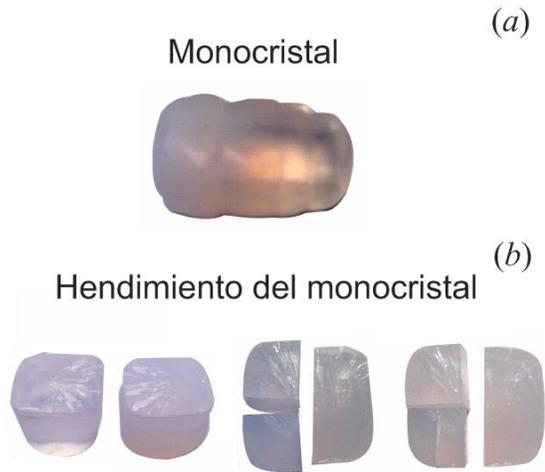


Figura VIII.1
(a) Monocristal de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}(765 \text{ ppm}):\text{Eu}^{2+}(22 \pm 2 \text{ ppm})$, crecido por el método de Czochralski, de 40 mm de largo y 20 mm de diámetro, y *(b)* el monocristal una vez hendido.

3.2 Microscopía óptica estereoscópica.

La caracterización dimensional de los especímenes se hizo por la técnica de microscopía óptica estereoscópica, utilizando un microscopio marca Iroscope modelo NZ-14T. Aunque esta caracterización se hizo para poder identificar las muestras monocristalinas, la razón principal fue

obtener su espesor y poder, posteriormente, calcular sus coeficientes de absorción (para mayores detalles referirse a la sección VII.3).

3.3 Difracción de rayos X.

Para determinar si en el crecimiento cristalino se encontraban precipitados de fases químicas secundarias de Ba^{2+} , además de confirmar la identidad de la matriz cristalina, se obtuvo un difractograma por el método de placa (referirse a la sección VII.5.5). Para esto, se utilizó un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000 (figura VIII.2 *a*). Este aparato, está equipado (figura VIII.2 *b*) con un tubo de rayos X con ánodo de cobre y un monocromador de grafito en el brazo secundario. Las condiciones de operación del difractómetro, durante la obtención del patrón de difracción de rayos X, fueron de 30 kV y 20 mA, con una rendija de divergencia fija de 1 mm y una velocidad de barrido de 5 segundos por paso de 0.02° .

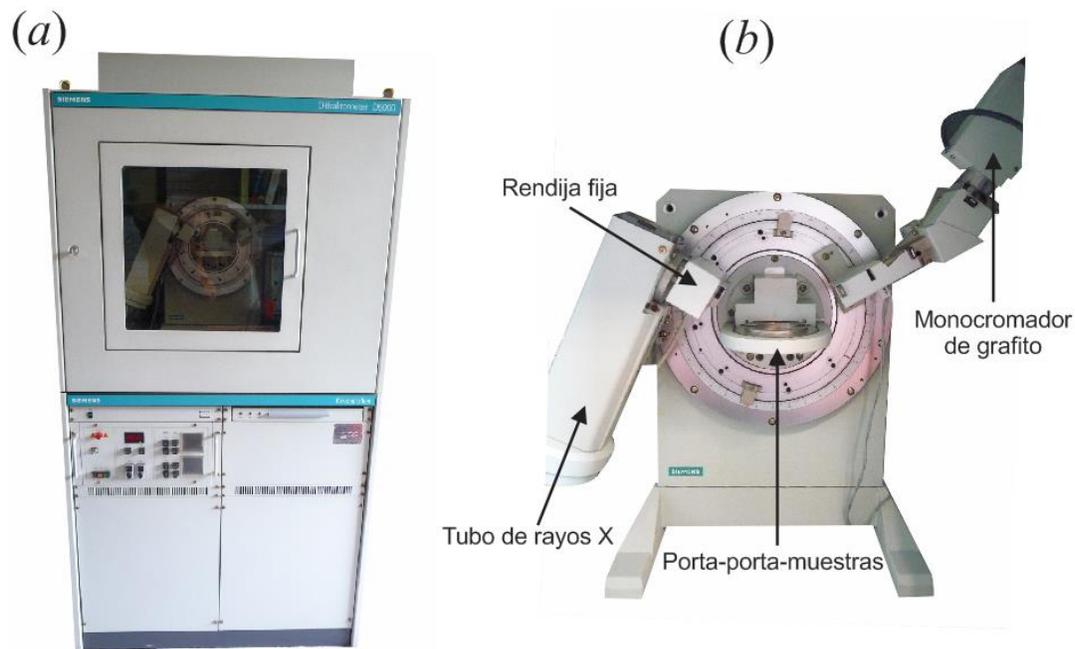


Figura VIII.2
(a) Difractómetro de rayos X D5000 y (b) algunos componentes que lo constituyen..

3.4 Templado y envejecimiento térmicos.

Para inducir los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} se realizaron tratamientos térmicos de templado y envejecimiento. El templado consistió en introducir la muestra en un horno cilíndrico de resistencia eléctrica a una temperatura de $500^\circ C$ durante 15 minutos y, posteriormente, depositarla rápidamente en un bloque de cobre a TA (figuras VIII.3 *a* y *c*). Para

transportar el cristal del horno al bloque de cobre se utilizó una chalupa de alúmina, ya que con ésta la manipulación de la muestra es más fácil, además de que se evita que el cristal se raye, lo que puede modificar los resultados de absorción y emisión óptica.



Figura VIII.3
 Imágenes de un horno cilíndrico (a), un diagrama de su constitución (b) y un bloque de cobre sobre el cual se encuentra un chalupa de alúmina (c).

El horno cilíndrico fue construido en el Instituto de Física de la U.N.A.M. Está constituido (figura VIII.3 b) de un tubo de alúmina sobre el cual se encuentra enrollada una resistencia de alambre de súper-kanthal (alcanza temperaturas de hasta 1200°C) el cual, a su vez, está cubierto de fibra de vidrio para evitar pérdidas de calor. El horno se encuentra sellado, por ambos lados, con tapones de tabique refractario los cuales evitan pérdidas de calor. Como se observa en la figura 4, el horno presenta un gradiente longitudinal de temperatura, por lo que es necesario asegurarse que la temperatura, en la posición de la muestra, sea la deseada. Para esto, se utilizó un termopar de chromel-constantan conectado a un multímetro marca Steren, modelo MUL-285, con una resolución de una centésima de milivolt.

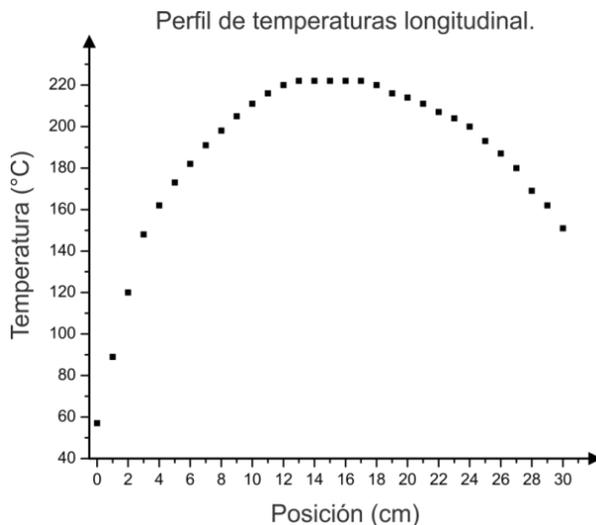


Figura VIII.4
 Perfil longitudinal de temperatura del horno cilíndrico utilizado en la elaboración de esta tesis.

En este trabajo, el envejecimiento se hizo con ayuda de una mufla marca Thermo Scientific modelo FD1500M (figura VIII.5) con reproducibilidad de $\pm 1^\circ\text{C}$. Este tratamiento térmico se realizó a 170°C , ya que específicamente a esta temperatura es posible formar [Verdiguél *et al.*, 1991] cuatro diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} . Estos estados son: la fase ortorrómbica de BaCl_2 , los dipolos I-V y sus primeros agregados, y los precipitados cúbicos de BaCl_2 , unos de naturaleza estable y otros de naturaleza metaestable. Además, consultando al Dr. Héctor Murrieta, uno de los coautores en el trabajo de Verdiguél, se aclaró que a 170°C estos estados de agregación y precipitación presentan entre sí una transformación homogénea.



Figura VIII.5

Mufla marca Thermo Scientific modelo FD1500M.

La evolución del Ba^{2+} en la matriz cristalina, durante los tratamientos térmicos de templado y envejecimiento, se monitoreó a través de las propiedades ópticas, de absorción y emisión, de la sonda Eu^{2+} tal y como se explica a continuación.

3.5 Espectrofotometría de absorción óptica.

3.5.1 Equipo y recorrido óptico.

Se utilizó un espectrofotómetro marca Varian Modelo Cary 50. La velocidad de barrido fue de 5 nm/s, en un intervalo de 200 a 500 nm, y de 70 nm/s, en el intervalo de 200 a 900 nm, para estudios de precipitación y de coloración, respectivamente. El recorrido óptico en este aparato se describe a continuación, con referencia a la figura VIII.6. Una lámpara de xenón (LXe) provee un espectro continuo, que va de 190 hasta 1100 nm, el cual se colecta en un espejo esférico (EF). Este espejo hace convergir el haz de luz y lo dirige hacia un primer espejo plano (EP1) que desvía el haz hacia un filtro (F). Este filtro sólo deja pasar hacia la rendija de entrada del monocromador (RE) la longitud de

onda deseada. Después, el haz convergente comienza a divergir y llega a un primer espejo colimador (EC1) para ser paralelizado y enviado hacia una rejilla de difracción (RD). En esta rejilla, se selecciona el intervalo de longitudes de onda con el que se desea irradiar la muestra, pero antes, el haz incide en un segundo espejo colimador (EC2) para convergir hacia la rendija de salida (RS). Después, el haz llega a un divisor de haz (DH) que manda una parte a un detector de referencia (DR) y otra a un segundo espejo plano (EP2). Este espejo, refleja el haz hacia la muestra (M). La radiación no absorbida por la muestra llega al detector (DA).

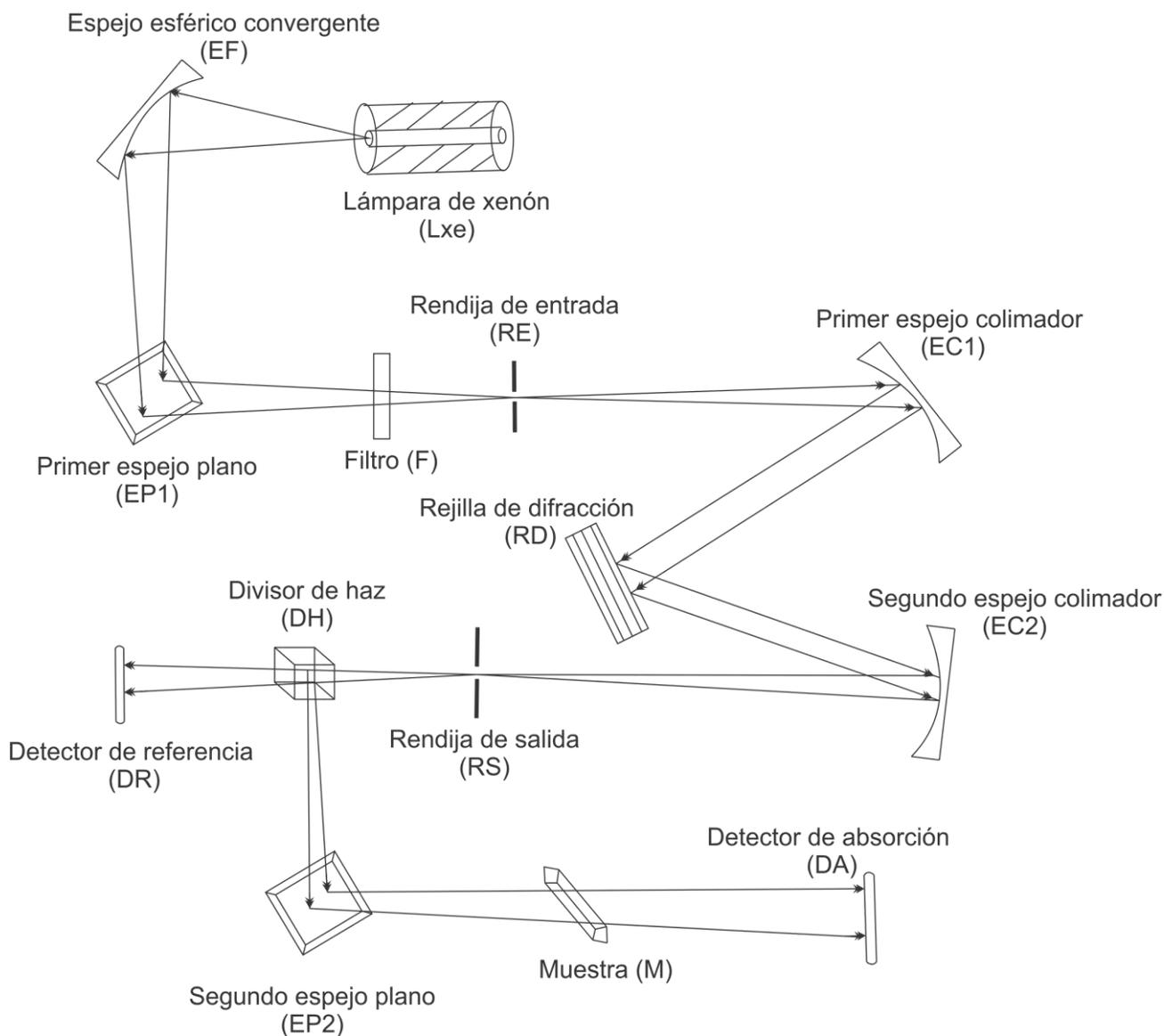


Figura VIII.6 Esquema del recorrido óptico de un haz de luz a través de un espectrofotómetro de absorción UV-visible marca Varian modelo Cary 50.

3.5.2 Montaje de la muestra para experimentos de precipitación.

A continuación, se describirá el montaje de la muestra (figura VIII.7) en el espectrofotómetro de absorción. Cuando la muestra se lleva del horno a los espectrofotómetros y viceversa, no se debe de perder la posición relativa de incidencia del haz sobre la muestra. Para esto, se decidió diseñar una placa, delgada de Al con una rendija en su parte media, que sirviera de soporte a la muestra y permitiera manipularla directamente. Ahora, para mantener esta placa en la misma posición en relación al portamuestras durante los repetidos montajes, se colocaron sobre éste último dos guías de madera en forma de escuadra. Antes de colocar la muestra en el portamuestras se obtiene la llamada “línea base” la cual toma en cuenta todas las posibles absorciones que no sean debidas a la muestra, colocando el portamuestras (sin muestra) en el porta-portamuestras. Después, esta línea se le descuenta automáticamente al espectro de absorción obtenido, estando ya la muestra montada, con el fin de conseguir el espectro propio de dicha muestra.

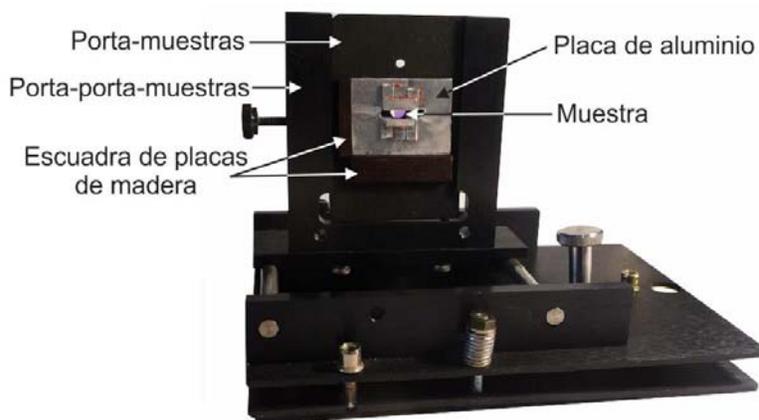


Figura VIII.7

Montaje experimental para la obtención de espectros de absorción óptica durante el tratamiento térmico de envejecimiento.

3.5.3 Montaje de la muestra para experimentos de coloración.

Los experimentos de coloración deben hacerse en la oscuridad ya que la luz visible blanquea los centros F. Debido a que es prácticamente imposible manejar directamente el espécimen en la oscuridad, éste se fijó previamente a la placa de irradiación que es más fácil de manipular. Para mantener siempre en la misma posición el haz de incidencia del espectrofotómetro sobre el espécimen se colocaron sobre el portamuestras de este aparato dos placas de madera en forma de escuadra que sirvieran como referencia para la colocación del portamuestras de irradiación. El arreglo experimental se muestra en la siguiente figura.

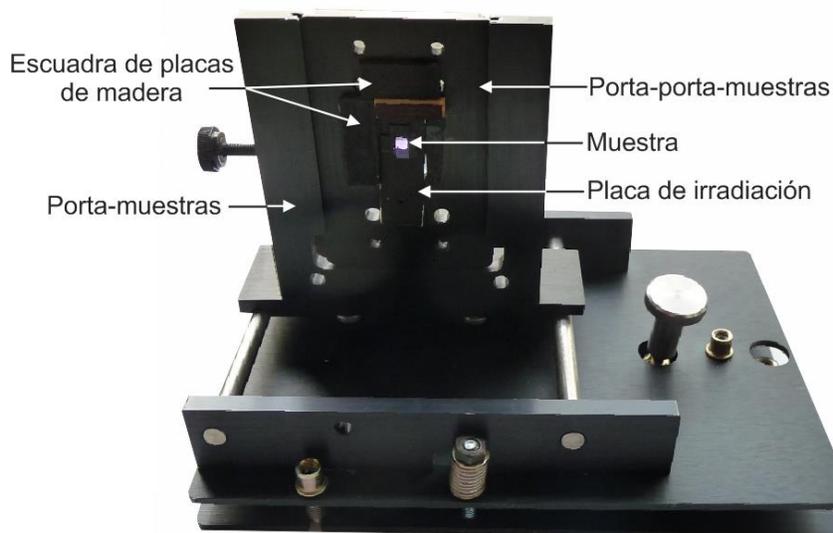


Figura VIII.8

Montaje experimental para la obtención de espectros de absorción óptica durante experimentos de coloración.

3.5.4 Metodología de obtención del valor 10Dq.

Los cambios en el campo cristalino en el sitio del Eu^{2+} , que resultan de la formación de diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , se obtienen del cambio en el valor 10Dq (sección IV.3) de los diferentes espectros de absorción. Para determinar el 10Dq, se siguió el procedimiento descrito a continuación:

Una vez que se cuenta con los datos del espectro experimental, en un archivo con extensión “csv”, y delimitados por comas, se abre este archivo con el programa “Origin Pro 8” con la finalidad de i) descontar la absorción de la matriz de KCl (llamada línea de fondo) al espectro de absorción y, ii) suavizar el espectro de absorción para suprimir el ruido que presente. En este programa, eligiendo los datos y dando clic derecho se despliega un recuadro en el que selecciona Plot>>line>>line para conseguir la gráfica del espectro de absorción. Para obtener la corrección por línea de fondo (figura VIII.9), se da clic derecho en la barra de menú, sobre la opción Analysis>>create Baseline. Aparecerá, entonces, un recuadro en el que se establecen y fijan el número y la posición de puntos con los que se trazará la línea de fondo. Para realizar esta corrección, el programa toma valores de la longitud de onda y, para cada uno de ellos, resta al coeficiente de absorción del espectro experimental el valor del coeficiente de absorción establecido por el trazo de la línea de fondo. Ya descontada esta línea, el espectro se suaviza (figura VIII.10) dando clic izquierdo en Analysis>>Smoothing. Al hacer esto, aparece un recuadro en donde se selecciona la cantidad de puntos para realizar el suavizado.

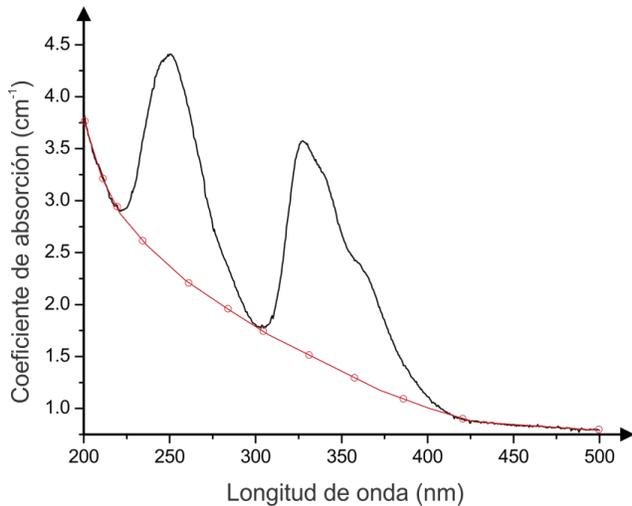


Figura VIII.9.

Espectro de absorción (línea negra) de un cristal de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ templado y añejado 244 h a 170°C , en el que se muestra el trazo de la línea de fondo (línea roja).

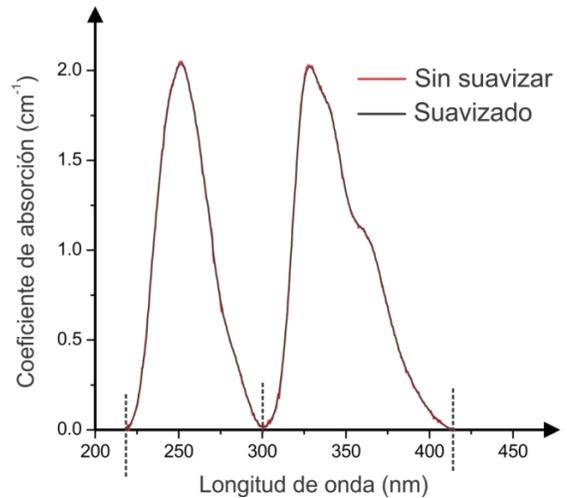


Figura VIII.10.

Espectro de absorción (línea negra) de una muestra de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$, templada y posteriormente añejada 244 h a 170°C , corregido por línea de fondo y suavizado (línea roja).

Posteriormente, una vez suavizado el espectro, se obtienen las longitudes de onda de los centros de gravedad de las bandas de alta y de baja energía. Para esto, se divide el espectro en dos intervalos (marcados con líneas punteadas en la figura VIII.10), correspondientes éstos a cada una de las bandas. Los datos de los coeficientes de absorción y de las longitudes de onda de cada banda son empleados para determinar la longitud de onda (λ_{CG}) de su centro de gravedad, empleando la siguiente fórmula [Gilat, 2006]:

$$\lambda_{CG} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i x_i}{\sum_{i=1}^n y_i} \quad (1)$$

donde y_i representa los valores de los coeficientes de absorción y x_i los valores de las longitudes de onda correspondientes.

Ya que se tienen los valores de λ_{CG} para las bandas de alta y de baja energía (λ_{CGAE} y λ_{CGBE} , respectivamente), éstos se expresan en centímetros y se obtiene la diferencia de sus inverso. Esta diferencia es el valor buscado del desdoblamiento $10Dq$ correspondiente:

$$10Dq = \frac{1}{\lambda_{CGAE}} - \frac{1}{\lambda_{CGBE}} \quad (2)$$

3.6 Espectrofotometría de fluorescencia óptica.

3.6.1 Equipo y recorrido óptico.

Para estudios de espectrofotometría de fluorescencia, durante templado y envejecimiento, se usó un espectrofotómetro marca Varian modelo Cary Eclipse trabajando a una velocidad de barrido de 2 nm/s en un intervalo de 360 a 600 nm. El recorrido óptico en este aparato se describe a continuación, con referencia a la figura VIII.11. Una lámpara de xenón (LXe) produce un espectro continuo que va desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. La luz emitida por la lámpara se colecta con un espejo cóncavo (Ecvo) el cual focaliza la luz en un punto de un espejo convexo (Ecxo). Al reflejarse en éste, el haz diverge hacia un tercer espejo (Ecte) que, a su vez, hace convergir la radiación hacia la rendija de entrada (REex) de un sistema óptico que permite seleccionar y transmitir una estrecha banda de longitudes de onda llamado “monocromador de excitación”. Tanto éste como el de emisión, son de tipo “Czerny-Turner” y están constituidos básicamente de dos rendijas, una de entrada (REex) y otra de salida (RSex), una rejilla de difracción (Rdex) y dos espejos colimadores, uno anterior (Ecex1) y el otro posterior (Ecex2) a la rejilla difracción. Cuando el haz de luz pasa por la REex del monocromador de excitación es posible controlar su intensidad variando la apertura de la misma. Posteriormente, la luz se dirige a Ecex1 que paraleliza la luz divergente y la dirige hacia Rdex la cual utiliza la Ley de Bragg para seleccionar la longitud de onda deseada. El haz, entonces, se dirige al ECex2 que converge la luz paralela y la redirige hacia RSex en donde, de la misma manera que en la REex, se puede modular la intensidad de la radiación. Luego, el haz pasa por un filtro de excitación (Fex) que impide el paso de radiación de una longitud de onda distinta a la de interés. Ya que se tiene radiación únicamente de la longitud de onda deseada, el haz de luz llega a un divisor de haz (DH) en donde 92% de la luz pasa hacia la muestra y, el 8% restante hacia la rama de referencia. En la rama de referencia, la luz pasa a un espejo colimador (ECr) donde diverge hacia un espejo plano (EPr) para, finalmente, llegar al tubo fotomultiplicador (TF). El 92% de la luz es dirigida a un espejo plano (EPex) para que sea desviada hacia un espejo cóncavo (ETex) que paraleliza la luz divergente proveniente del divisor de haz y la dirige hacia un espejo convergente que la focaliza hacia la muestra (M). La luz emitida por la muestra es colectada por un espejo toroidal (ETem1), de donde pasa a un espejo plano (EPem) para ser dirigida hacia el monocromador de emisión. Antes de llegar al monocromador de emisión el haz de luz pasa a través de un filtro de emisión (Fem) en donde, al igual que en el filtro de excitación, únicamente pasa radiación con la longitud de onda deseada. Posteriormente, el haz atraviesa la rendija de entrada

(REem) donde su intensidad luminosa es modulada y, luego, llega a un espejo colimador (ECem1) que se encarga de paralelizar la luz y dirigirla hacia una rejilla de difracción (Rfem), en donde se selecciona la longitud de onda que se desea medir. Una vez que el haz de luz sale de la rejilla de difracción llega a un segundo espejo colimador (ECem2) que converge el haz y lo dirige hacia la rendija de salida (Rsem), de donde llega a un espejo toroidal (ETem2) que condensa el haz de luz y lo envía hacia el detector (Dem).

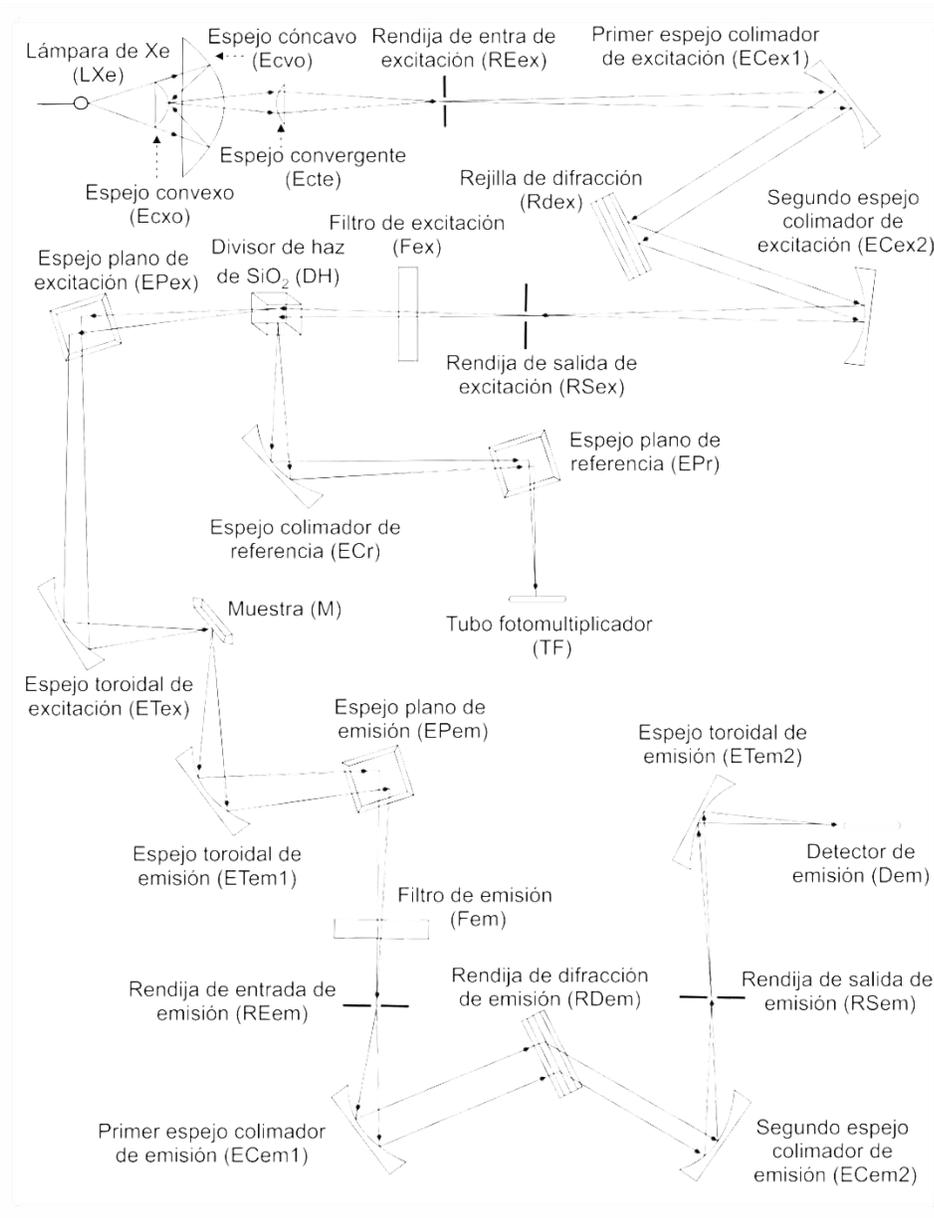


Figura VIII.11. Esquema del recorrido óptico de la luz a través de un espectrofotómetro de fluorescencia marca Varian modelo Cary Eclipse.

3.6.2 Montaje de la muestra para experimentos de precipitación.

Al igual que en absorción, en fluorescencia, es necesario mantener constante la posición de incidencia del haz de excitación sobre el espécimen; esto, para que la cantidad de iones Eu^{2+} involucrados en la emisión sea la misma y que las diferencias, si existen, en los espectros provengan de cambios en el entorno estructural de estos iones. Para que la incidencia del haz se mantuviera constante, se colocaron sobre el portamuestras dos placas de madera, en forma de escuadra. El arreglo experimental se observa en la figura VIII.12. La abertura en la placa de aluminio se hizo de tal forma que fuera más grande que el diámetro del haz para evitar que hubiera reflexiones que entraran en el detector y generaran ruido en el espectro de fluorescencia.

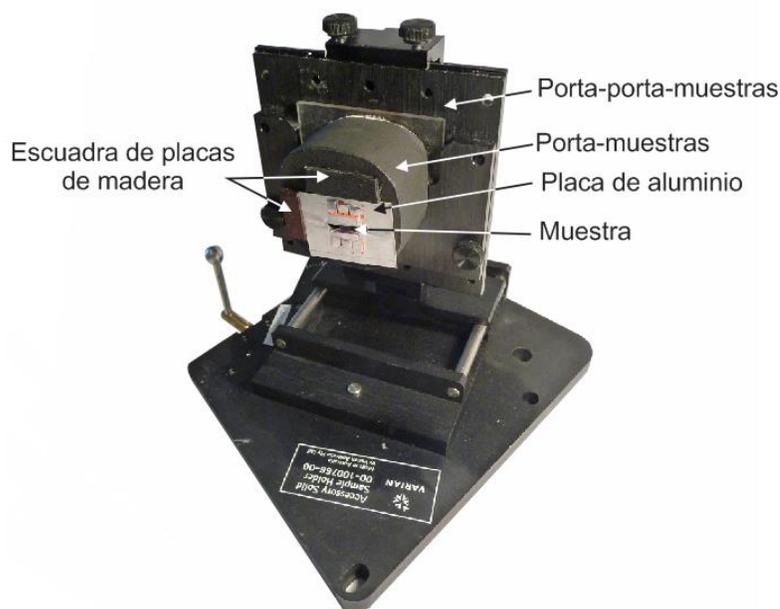


Figura VIII.12

Montaje experimental para la obtención de espectros de emisión óptica durante el tratamiento térmico de envejecimiento.

3.6.3 Metodologías para corregir los espectros de fluorescencia por línea de fondo, suavizado y normalización; y para deconvolucionar estos espectros.

A continuación, se describirá la metodología seguida en el tratamiento de los espectros de fluorescencia para obtener un grafo que muestre la evolución de los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} a partir de la emisión del ión Eu^{2+} inmerso en cada uno de estos estados. Es importante, que para esta obtención, se tengan en cuenta todos los factores espurios que modifiquen las intensidades de las bandas con las cuales se realiza la deconvolución de los espectros de fluorescencia.

En primer lugar, se hizo la corrección de los espectros por línea de fondo. Esta línea se debe a la caída del haz de excitación que se encuentra centrada en 350 nm. Los datos de la curva, en extensión “csv delimitado por comas”, se abrieron en el programa “Origin Pro 8”. Ahí, utilizando la opción “Create Baseline” se consiguió la corrección por línea de fondo (figura VIII.13). Luego, se realizó el suavizado del espectro utilizando la opción “Smoothing” (figura VIII.14). Los procedimientos para obtener el suavizado y la corrección por línea de fondo se describen en la sección VIII.3.5.4. En la ampliación de la figura VIII.13, se muestra que sí existe influencia por la línea de fondo en la intensidad del espectro de fluorescencia. Aunque, aparentemente esta contribución sea despreciable, se encontró que en el caso de la banda en 478 nm (que se mencionará en la siguiente sección) sí influye. En la figura, también se muestran barras verticales que representan la incertidumbre en el trazo de la línea de fondo. Para la determinación de esta incertidumbre, se estableció un intervalo en el que el trazo de la línea de fondo pudiera haberse considerado igual de aceptable que el trazo mostrado en la figura.

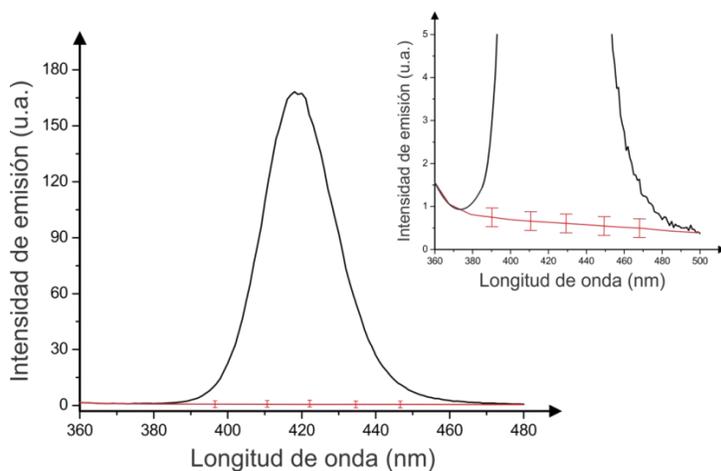


Figura VIII.13

Línea de fondo (línea roja) en un espectro de fluorescencia (línea negra) del $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ Q, donde se muestran (más claramente en la ampliación) las barras asociadas a su incertidumbre.

Por su parte, la incertidumbre asociada al proceso de suavizado se tomó como la diferencia entre el pico más alto del espectro sin suavizar y la línea del suavizado (ampliación de la figura VIII.14).

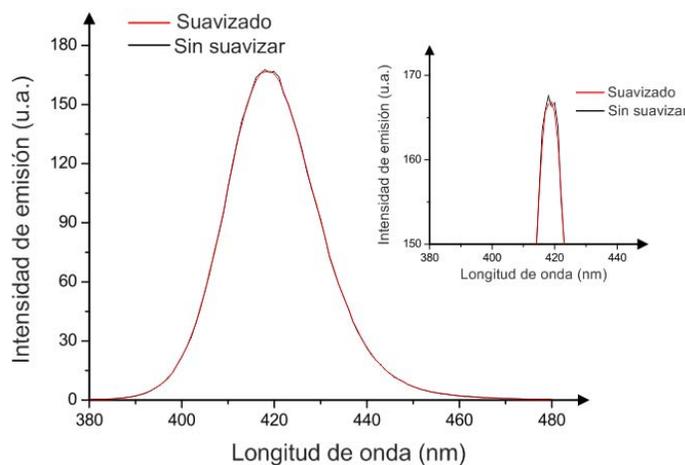


Figura VIII.14.

Trazo de la línea de suavizado en un espectro de fluorescencia del $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ Q y, ampliación de su parte superior.

Obtenidas estas correcciones, cada una de las curvas se igualó en área a las otras. Esto, para que la intensidad integrada de los diferentes espectros, durante tratamiento térmico, fuera siempre la misma y los cambios observados en la emisión del ión Eu^{2+} únicamente se debieran a la evolución del ión Ba^{2+} en la matriz cristalina y no a cambios en la incidencia del haz de excitación o a otros factores. Es importante mencionar que, para hacer esta igualdad se tomó como área de referencia el área bajo la curva del espectro de emisión de la muestra templada. Esta área (A_Q), al igual que las áreas (A_N) de las muestras envejecidas durante un cierto tiempo (t_N), se obtuvieron usando una hoja de cálculo del programa comercial “Excel”, a través de la siguiente ecuación:

$$A = \sum_{i=1}^N (\lambda_{i+1} - \lambda_i) (I_i) + (\lambda_{i+1} - \lambda_i) u_i$$

donde A es el área bajo la curva, λ_i es la i -ésima longitud de onda, I_i es la i -ésima intensidad de emisión y u_i es la incertidumbre asociada a λ_i .

Debido a que, en el intervalo de tiempo de envejecimiento que va de 1 h hasta 1020 h el experimentalista no tomó en cuenta que el ala derecha de la banda de emisión se extendía más allá de 500 nm (figura VIII.15 *a*), se tuvo que hacer una corrección que permitiera considerar el área (A_C) de la parte del ala, de 500 a 540 nm, que no se registró (figura VIII.15 *b*) para, posteriormente, igualar el área bajo la curva en todos los casos.

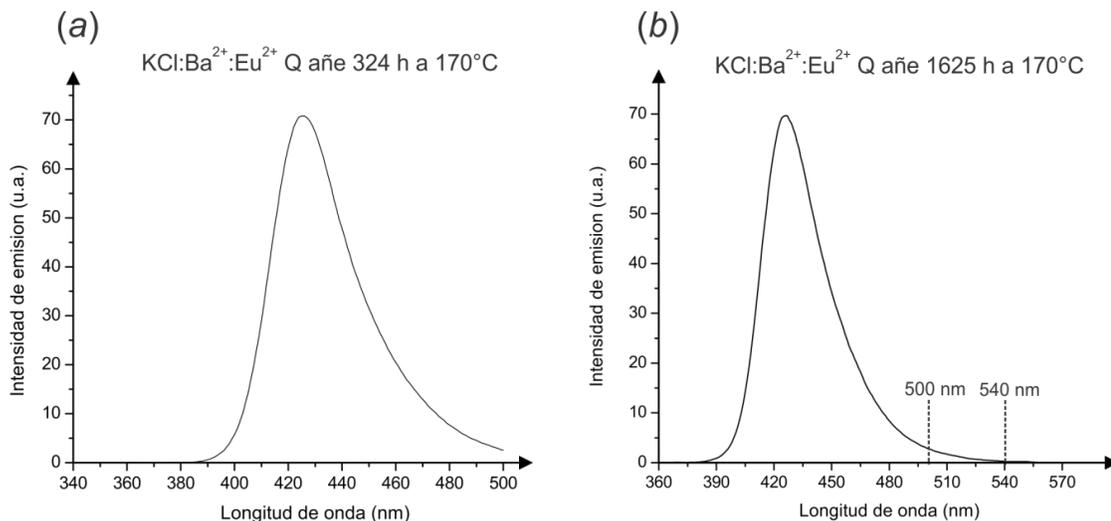


Figura VIII.15. Espectro de absorción de un espécimen de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ templado y añejado (a) 324 h y (b) 1625 h. En (a) se muestra un espectro incompleto y en (b) un espectro completo, así como un intervalo, de 500 a 540 nm, señalado.

Para obtener la igualdad de las áreas se utilizó la siguiente ecuación:

$$(A_Q \pm \Delta A_Q) = (K \pm \Delta K) \left[(A_{\bar{N}} \pm \Delta A_{\bar{N}}) + \left(\frac{A_C + \Delta A_C}{1625 h - 0.6 h} \right) (t_{\bar{N}} - 0.6 h) \right] \quad (3)$$

donde $0.6 h$ es el tiempo de envejecimiento en el que el perfil de la banda todavía no se extiende más allá de 500 nm.

La obtención de la ecuación (3) se explica a continuación. Para obtener K , se tiene que establecer una relación entre el área bajo la curva del espectro de fluorescencia que se quiere normalizar (entre corchetes en la ecuación 3) y A_Q , que es el área que se ha tomado como referencia para la normalización. Cuando se ha tenido el cuidado de registrar la banda completa, el segundo término de la parte entre corchetes, que corresponde al área no registrada del espectro, no se considera. En los otros casos, sabiendo que conforme el tiempo de envejecimiento transcurre el ala de la banda del espectro de fluorescencia crece, se planteó, a partir de un modelo lineal, una ecuación que permitiera considerar el área no registrada del espectro. Esta ecuación, es el segundo término de la parte entre corchetes. Para que el uso de la ecuación 3 quede más claro, a continuación se muestra un ejemplo en el que se calcula la constante de normalización para un tiempo de envejecimiento de 324 h

$$\begin{aligned} A_Q \pm \Delta A_Q &= (4585 \pm 167) \text{cm}^2, \quad A_{\bar{N}} \pm \Delta A_{\bar{N}} = (2935 \pm 82) \text{cm}^2 \\ A_C + \Delta A_C &= (76 \pm 32) \text{cm}^2, \quad t_{no \text{ hay cola}} = 0.6 h, \quad t_{\bar{N}} = 324 h \\ (4585 \pm 167) \text{cm}^2 &= (K \pm \Delta K) \left[(2935 \pm 82) \text{cm}^2 + \left(\frac{(76 \pm 32) \text{cm}^2}{1625 h - 0.6 h} \right) (324 h - 0.6 h) \right] \\ &= (4585 \pm 167) \text{cm}^2 = (K \pm \Delta K) \left[(2935 \pm 82) \text{cm}^2 + \left(0.05 \frac{\text{cm}^2}{h} \pm 0.02 \frac{\text{cm}^2}{h} \right) (323.40 h) \right] \\ &= (4585 \pm 167) \text{cm}^2 = K \pm \Delta K [(2935 \pm 82) \text{cm}^2 + (15 \pm 6) \text{cm}^2] \\ &= (4585 \pm 167) \text{cm}^2 = (K \pm \Delta K) (2951 \pm 89) \\ K \pm \Delta K &= 1.6 \pm 0.1 \end{aligned}$$

Finalmente, la intensidad de los espectros corregidos por suavizado y línea de fondo se multiplicaron por K para variar la intensidad, pero no la forma, de los espectros de fluorescencia y así obtener un espectro con la misma área bajo la curva que A_Q . A estos espectros fue a los que se les realizó la deconvolución, con ayuda del programa “fityk”, en diferentes bandas de emisión.

3.6.4 Criterios de descomposición, en bandas de emisión, de los espectros de fluorescencia.

Cuando impurezas catiónicas divalentes se encuentran en sus diferentes estados de agregación y precipitación, las propiedades ópticas del ión Eu^{2+} como sonda, en cada uno de estos estados, son diferentes. En particular, la suma de las contribuciones de las bandas de emisión correspondientes al Eu^{2+} en los diferentes estados de agregación y precipitación del Ba^{2+} produce un espectro de fluorescencia que consta de una sola banda ancha y asimétrica. Esta banda puede ser descompuesta, a través de una deconvolución, para obtener la contribución de la emisión del Eu^{2+} en cada uno de los distintos entornos estructurales.

En la elaboración de esta tesis, una gran ventaja fue contar con el trabajo realizado por Verdigué *et al.* [1991] en el que se determinó, utilizando como sonda óptica al ión Eu^{2+} , que el ión Ba^{2+} podía formar, en la matriz de KCl, cuatro diferentes estados de agregación y precipitación: una fase ortorrómbica de BaCl_2 , dipolos I-V y primeros agregados, una fase cúbica estable de BaCl_2 y una fase cúbica metaestable de BaCl_2 , cada una de ellos asociados a bandas de emisión del ión Eu^{2+} con máximos en 392, 417, 429 y 441 nm, respectivamente. Para la descomposición de los espectros obtenidos experimentalmente en esta tesis, y a partir de esto determinar la evolución de los estados del ión Ba^{2+} durante tratamientos térmicos de templado y envejecimiento, se utilizaron las bandas propuestas por Verdigué y coautores. Además, con base en los resultados experimentales, se propusieron nuevas bandas. Esto se explicará a continuación.

El espectro de fluorescencia, obtenido en este trabajo, de un espécimen de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ recién templado consta de una banda asimétrica que no es característica de los cristales templados. Esta asimetría, es consecuencia de que durante el tratamiento de templado no se disolvieran totalmente los precipitados de fases químicas secundarias del ión Ba^{2+} existentes en la matriz cristalina. Al respecto, en estudios de $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$ se encontró [Rubio *et al.*, 1983] que para concentraciones elevadas de impurezas (~350 ppm) las muestras templadas usualmente presentan precipitados de fases químicas secundarias. Considerando la información anterior, el autor de esta tesis propone que para concentraciones grandes, mayores a las propuestas por Rubio y colaboradores, la matriz cristalina es saturada por la impureza por lo que no es posible disolver completamente los precipitados. La concentración, en este trabajo, de Ba^{2+} en KCl es de 675 ppm, por lo que se piensa que la asimetría de la banda se debe a la presencia de fases químicas secundarias del ión Ba^{2+} . Para conocer qué fase está presente después del templado se realizó, con ayuda de un programa de cómputo llamado “fityk”, la

deconvolución de este espectro. Para esta descomposición, las dos posibles bandas útiles son la de 429 y 441 nm ya que éstas se encuentran en la posición espectrométrica correspondiente al sesgo del espectro de fluorescencia. Enseguida, se muestra la deconvolución del espectro utilizando cada una de las bandas anteriores, así como la banda en 417 nm, observada por Verdiguél y coautores inmediatamente después del templado.

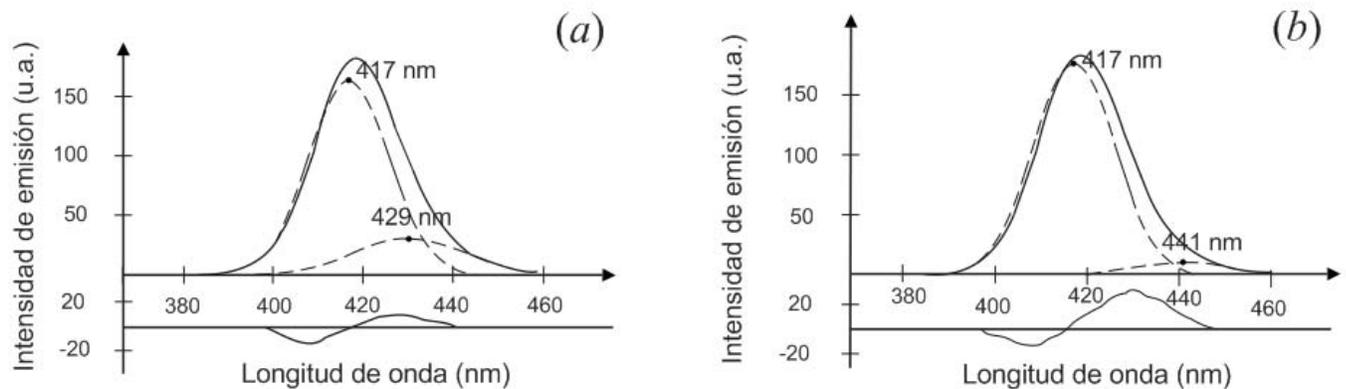


Figura VIII.16. Espectro de fluorescencia (línea continua), de una muestra templada de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$, descompuesto (líneas discontinuas) utilizando bandas de emisión del ión Eu^{2+} con máximos en 417 nm y (a) 429 nm y (b) 441 nm. La línea mostrada debajo de cada espectro representa la desviación en la descomposición.

Como se observa en la figura anterior, la deconvolución resulta mejor cuando se hace con la banda en 429 nm que cuando se hace con la banda de 441 nm lo cual sugiere que es la fase cúbica estable de BaCl_2 la que permanece después del templado. Un argumento más sólido que sustenta esto se basa en el análisis de estabilidad térmica (figura VIII.17) de las bandas de emisión, realizado por Verdiguél y colaboradores. En este análisis se observa que, al aumentar la temperatura, la intensidad de la banda en 429 nm decrece mientras que la intensidad de la banda en 441 nm aumenta. Posteriormente, la fase con emisión en 429 nm continúa disminuyendo pero ahora también lo hace la fase con emisión en 441 nm mientras que la intensidad de la banda en 417 nm comienza a aumentar. Es de esperar que cuando una fase estable se disuelve, ésta dé lugar a otra de menor estabilidad (de la cual proviene durante el proceso de crecimiento), mientras que al disolverse esta última dé paso a una fase de aún menor estabilidad, y así sucesivamente. A partir de esto, se puede esperar que después del templado sea la fase de mayor estabilidad la que permanezca sin disolverse en la matriz cristalina, es decir, la fase cúbica estable de Ba^{2+} .

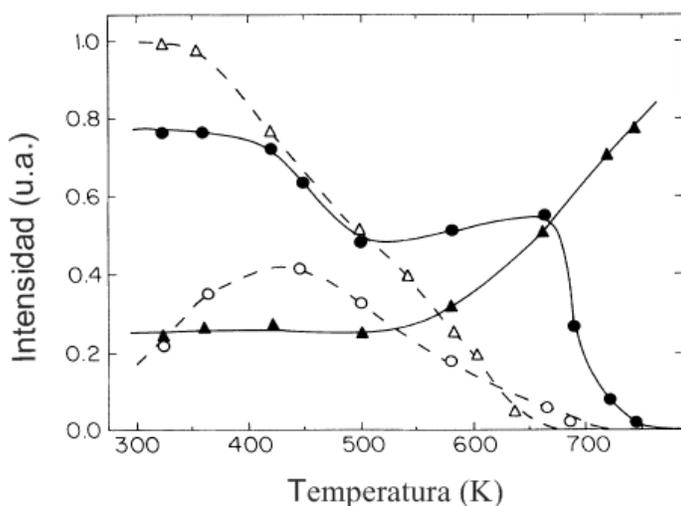


Figura VIII.17

Diagrama de estabilidad térmica de los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , con bandas de emisión centradas en 417 nm (▲), 392 nm (●), 429 nm (△), 441 nm (○), respectivamente. Modificada de Verdiguél *et al.* [1991].

Por otra parte, revisando la literatura, se descubrió un trabajo realizado por Sosa [1993] en el que se propone la descomposición de los espectros de cristales de $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ templados en dos bandas, una en 415 nm y la otra en 419 nm. En dicho trabajo, Sosa encuentra, a partir de estudios hechos en monocristales templados de $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ y $KCl:Eu^{2+}$, que la posición de la banda de emisión en el primer sistema es ligeramente diferente a la posición de la banda de emisión en el segundo sistema. A partir de esto, sugiere que esta diferencia se debe a la posibilidad de que la naturaleza del complejo que produce la emisión en 415 nm en el $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ sea diferente a la del que origina la emisión en 419 nm en $KCl:Eu^{2+}$. Generando así, una pequeña diferencia entre el campo cristalino que actúa en el sitio del Eu^{2+} en cristales doblemente impurificados y aquellos sitios ocupados por los iones de Eu^{2+} en el sistema $KCl:Eu^{2+}$. Evidencia de la diferente naturaleza de los dipolos I-V de Eu^{2+} que producen la emisión, tanto en $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ como en $KCl:Eu^{2+}$, fue obtenida por la misma autora a partir de mediciones de resonancia paramagnética electrónica de tales cristales. De estas mediciones, Sosa infiere una posible estructura en la banda de emisión de cristales de $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ templados. A partir de esto, hizo una descomposición de la banda de emisión en 417 nm en dos bandas simétricas tipo gaussianas, cuyos picos se localizaron en 415 nm y 419 nm, respectivamente. Los resultados fueron consistentes con las características de la emisión del Eu^{2+} en KCl, lo que permite identificar la banda en 419 nm [López *et al.*, 1980] como producto de la emisión de dipolos I-V de esta impureza. Así mismo, esa autora sugiere que la banda de emisión en 415 nm, en cristales templados de $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$, es el resultado de la influencia de los dipolos I-V de Ba^{2+} sobre los dipolos I-V de Eu^{2+} .

Como se observa en los espectros de la figura VIII.16, con la banda propuesta por Verdiguél y coautores en 417 nm no es posible ajustar adecuadamente el espectro experimental, aún realizando un buen ajuste con la banda en 429 nm. Es por esta razón, y tomando en cuenta el trabajo realizado por Sosa, que se decidió utilizar, para la deconvolución del espectro de fluorescencia de la muestra templada, las bandas de 415 y 419 nm. De esta manera, los espectros de fluorescencia de las muestras templadas, obtenidos experimentalmente, se descompusieron haciendo uso de tres bandas en 415, 419 y 429 nm. Un ejemplo de esta descomposición se muestra en la siguiente figura.

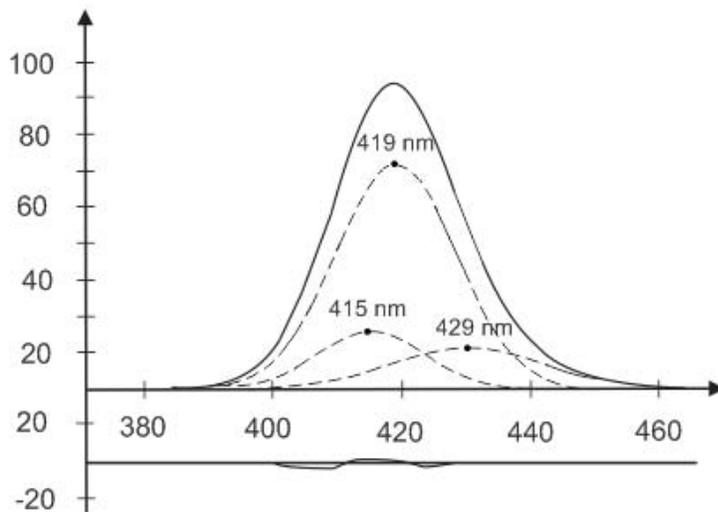


Figura VIII.18

Descomposición del espectro de fluorescencia (línea continua) de una muestra templada de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ utilizando las bandas de emisión (líneas discontinuas) del ión Eu^{2+} en 415, 419 y 429 nm.

Por otra parte, a partir de 1 h de envejecimiento térmico se observó una cola en los espectros de fluorescencia que no fue posible ajustar únicamente con las bandas en 429 y 441 nm. Para ajustar dicho sesgo, se necesitó introducir otra banda. Revisando la literatura, se encontró [Rubio *et al.*, 1981] que existía una banda asociada a precipitados metaestables tipo EuCl_2 en posición espectrométrica de 478 nm con la cual, como se observa en la figura VIII.19, fue posible ajustar adecuadamente el sesgo que presentaban los espectros de fluorescencia después de 1 h de envejecimiento térmico.

A partir de lo mencionado anteriormente se concluye que, como resultado de los tratamientos térmicos de templado y envejecimiento, se formaron estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} , en la matriz de KCl , correspondientes a: dipolos I-V de Ba^{2+} cercanos a dipolos I-V de Eu^{2+} , dipolos I-V de Ba^{2+} lejanos a dipolos I-V de Eu^{2+} , una fase cúbica estable de BaCl_2 , una fase cúbica metaestable de BaCl_2 y una fase tipo EuCl_2 , asociadas con bandas de emisión del ión Eu^{2+} en 415, 419, 429, 441 y 478 nm, respectivamente.

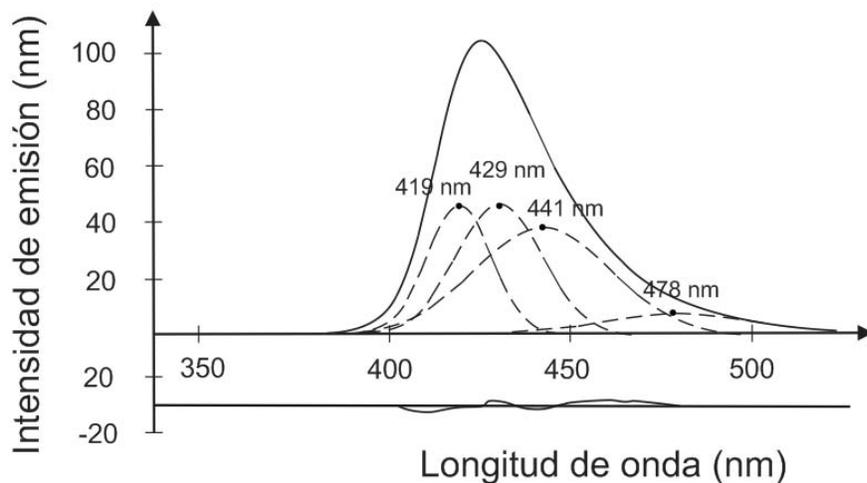


Figura VIII.19
Deconvolución del espectro de fluorescencia (línea continua) de una muestra de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$, templada y posteriormente añejada 1020 h a 170°C , utilizando las bandas de emisión (líneas discontinuas) del ión Eu^{2+} centradas en 419, 429 y 441 y 478 nm.

3.7 Irradiación con rayos X para estudios de coloración.

Para estudios de coloración se utilizó una cámara Debye-Scherrer, adaptada para irradiar cristales, montada en un generador Philips PW1729. Las condiciones de operación del generador fueron de 30 kV y 20 mA. La radiación utilizada se filtró a través de un filtro de Ni. En la siguiente figura se muestra una imagen del arreglo experimental tanto de la cámara de irradiación como también del generador que se utilizaron para irradiar las muestras.

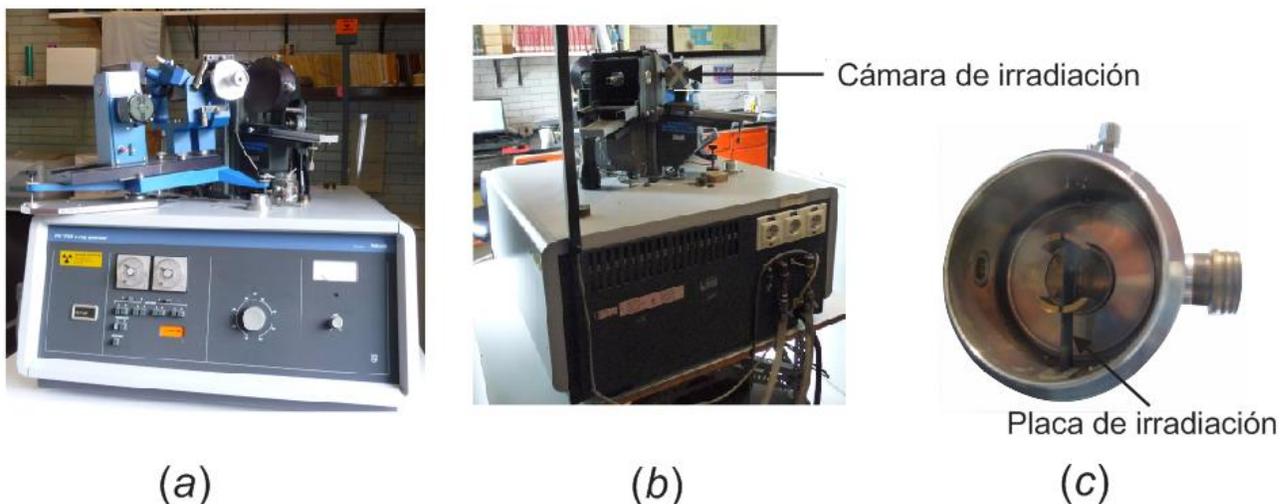


Figura VIII.20. (a) Parte frontal del generador Philips PW1729 usado para irradiación de cristales, (b) cámara de irradiación montada en el puerto dos de la torreta que contiene al tubo de rayos X, y (c) interior de la cámara de irradiación usada en este trabajo.

4. Resultados.

4.1. Difracción de rayos X.

En la figura VIII.21 se muestra el patrón de difracción de rayos X, obtenido por el método de placa, de un espécimen de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ crecido y luego añejado 30 años a temperatura ambiente. Muestras del cristal con este tratamiento térmico serán referidas en este trabajo como muestras ATA. En el patrón se observan claramente, como se esperaba, dos señales muy intensas en $2\theta=28.35^\circ$ ($d=3.146 \text{ \AA}$) y $2\theta=58.64^\circ$ (1.5730 \AA) correspondientes a las reflexiones de los planos 200 y 400, respectivamente, del KCl. Además, también se ven otras siete reflexiones de pequeñísima intensidad cuyas posiciones difractométricas se midieron. Estas medidas se compararon con patrones de línea de diferentes fases químicas de BaCl_2 reportadas en la literatura con la finalidad de saber a cuáles de estas fases químicas pudieran corresponder dichas señales difractométricas.

Tabla VIII.1. Para ocho fases químicas de cloruro de bario se indica: la marca de calidad del patrón de líneas de difracción, la fórmula estequiométrica del módulo mínimo material, las distancias interplanares en Å de las tres familias de planos que reflejan rayos X con mayores intensidades (las intensidades relativas de los picos de difracción están marcadas en subíndices) y el número de la tarjeta cristalográfica.

Marca de calidad del patrón de líneas	Formula estequiométrica del módulo mínimo material	Distancia interplanar (Å) en de las tres familias de planos que reflejaron con las mayores intensidades los rayos X			Número de tarjeta.
*	BaCl_2	2.88_x	4.05_9	3.72_7	24-94
i	BaCl_2	2.81_x	4.05_9	3.89_7	34-953
*	BaCl_2	2.97_x	4.03_9	2.29_7	45-1313
*	BaCl_2	2.59_x	4.23_7	2.21_5	24-95
	BaCl_2	2.43_x	2.30_5	1.57_5	48-1274
c	BaCl_2	2.42_x	2.43_9	2.30_7	51-326
	BaCl_2	2.41_x	2.27_5	1.55_5	48-1273
	$\beta\text{-BaCl}_2$	2.30_x	4.44_x	2.71_8	34-1147

Para el BaCl_2 , existen ocho patrones de línea los cuales se muestran en la tabla VIII.1. De estos patrones, el primero (tarjeta 24-94) corresponde a una fase ortorrómbica ($a_0=7.872 \text{ \AA}$, $b_0=9.425 \text{ \AA}$ y $c_0=4.732 \text{ \AA}$) y posee una línea 320 de intensidad 45 que coincide con una señal difractométrica en $2\theta=39.19^\circ$ ($d=2.29 \text{ \AA}$); el segundo (tarjeta 34-953), corresponde a una fase hexagonal ($a_0=8.113 \text{ \AA}$ y $c_0=4.674 \text{ \AA}$) y presenta su línea más intensa 201 que coincide con la señal difractométrica en $2\theta=31.8^\circ$ ($d=2.81 \text{ \AA}$); el tercero (tarjeta 45-1313), es hexagonal ($a_0=8.0660$ y $c_0=4.675 \text{ \AA}$) y posee su tercera línea más intensa (70) de índices 211 coincidiendo con la señal difractométrica en $2\theta=39.19^\circ$ ($d=2.29 \text{ \AA}$); el cuarto (tarjeta 24-95), corresponde a una fase cúbica ($a_0=7.311 \text{ \AA}$) $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ y estable arriba de 925°C pero persiste por horas a temperatura ambiente antes de revertirse a la forma ortorrómbica; hay coincidencia con la señal difractométrica en $2\theta=50.14^\circ$ ($d=1.82 \text{ \AA}$); el quinto (tarjeta 48-1274), es hexagonal ($a_0=7.096$ y $c_0=4.042 \text{ \AA}$) y viene de la ortorrómbica después de los 21Gpa, una reflexión de intensidad 50 del plano 210 coincide con la de $2\theta=39.19^\circ$ ($d=2.29 \text{ \AA}$); el sexto (tarjeta 51-326), corresponde a una fase monoclinica a 37GPa; el séptimo (tarjeta 48-1273), es hexagonal pero viene de la ortorrómbica a 21GPa y; el octavo (tarjeta 34-1174), corresponde a una fase cúbica ($a_0=7.60 \text{ \AA}$) y arriba de 925°C su máxima reflexión (311) coincide con la señal difractométrica a $2\theta=39.19^\circ$ ($d=2.29 \text{ \AA}$).

A partir de las coincidencias observadas entre la señales difractométricas con los patrones de líneas de algunas fases de BaCl_2 , se infiere que en la matriz de KCl del cristal ATA es posible que existan precipitados secundarios del ión Ba^{2+} . Para afirmar o descartar la presencia de estos precipitados se tendría que realizar un estudio más detallado, por ejemplo, de monocristal por el método de Weissenberg.

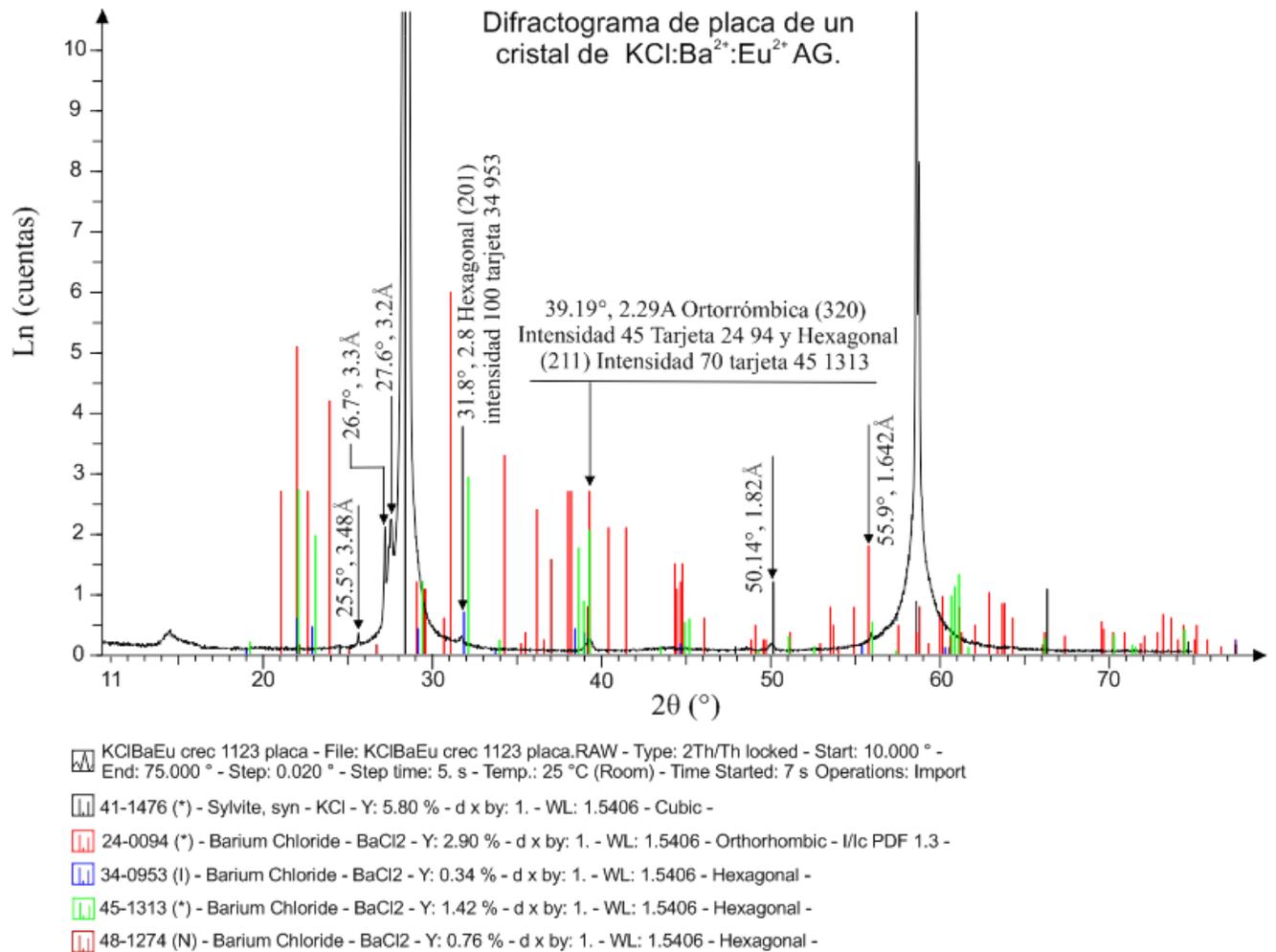


Figura VIII.21. Difractograma, obtenido por el método de placa, de un espécimen de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ ATA, en el que se señalan algunos picos de pequeña intensidad que pueden corresponder a distintas fases de BaCl_2

4.2 Propiedades de absorción óptica de la sonda Eu^{2+} .

4.2.1 Efecto del templado en el espectro de absorción.

En la figura VIII.22 *a*, se muestran los espectros de absorción de un espécimen ATA de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ y, de este mismo espécimen luego de haber sido templado de 500°C a TA. En este escrito, una muestra del cristal templado de 500°C a TA será referida como muestra templada o muestra Q. Aunque a simple vista la única diferencia entre los espectros ATA y Q sea su intensidad, haciendo un análisis detallado se encontró que los centros de gravedad de las bandas de alta y de baja

energía se encuentran en posiciones espectrales diferentes. Los centros de gravedad de las bandas de alta y de baja energía del espécimen ATA están ubicados en 249 y 350 nm, respectivamente. La separación calculada entre estas bandas (10Dq) es de 11589 cm^{-1} . Para el cristal Q, los centros de gravedad de las bandas de alta y baja energía se ubican en 246 y 346 nm, respectivamente, mientras que el 10Dq calculado es de 11749 cm^{-1} . Aunque los valores de 10Dq son parecidos, el desplazamiento de las bandas indica una modificación en el campo cristalino en el sitio del Eu^{2+} . Tal modificación, es resultado de la disolución, por el tratamiento térmico de templado, de la mayoría de las fases químicas secundarias de Ba^{2+} presentes en el cristal ATA. Se aclara que con el templado se disolvieron la mayoría y no todas las fases químicas secundarias del ión Ba^{2+} ya que como se verá en la parte de emisión, la banda del espectro de fluorescencia del espécimen templado no es completamente simétrica lo cual indica la presencia de precipitados secundarios.

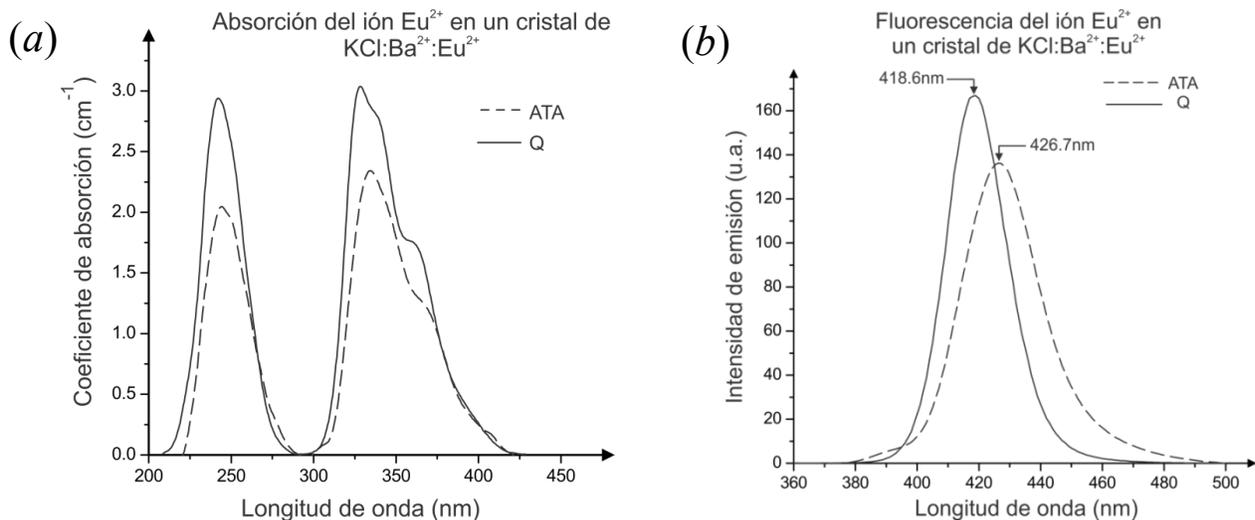


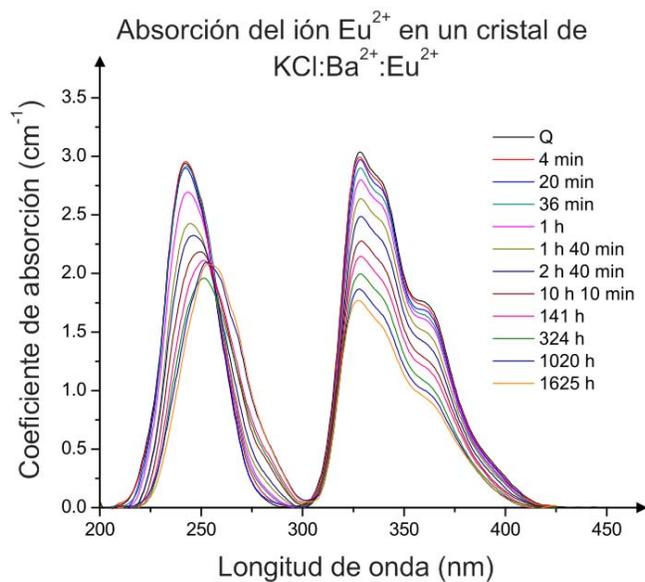
Figura VIII.22. Espectros de (a) absorción y (b) fluorescencia una muestra de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ ATA y, posteriormente, templada (Q).

4.2.2 Efecto del envejecimiento térmico en el espectro de absorción.

El conjunto de espectros de absorción obtenidos, para diferentes tiempos de envejecimiento térmico en un intervalo desde 0 hasta 1625 h, se muestra en la figura VIII.23 a. En este conjunto, se observa que conforme el tiempo de envejecimiento aumenta las bandas de alta y de baja energía se desplazan cada vez más, una hacia la otra. Esto indica una disminución en la intensidad del campo cristalino local en el sitio del Eu^{2+} como resultado de la formación de los diferentes precipitados del ión Ba^{2+} en la matriz de KCl. Por lo tanto, el ión Ba^{2+} en estado dipolar genera un mayor desdoblamiento,

entre los niveles T_{2g} y E_g del ión Eu^{2+} , que en sus diferentes estados de fases químicas secundarias. Una representación más clara del cambio en la intensidad del campo cristalino en el sitio del ión Eu^{2+} , como función del tiempo de envejecimiento térmico, se muestra en la figura VIII.23 *b*. En esta figura, se observa que entre 0 y 1625 h de envejecimiento el valor del desdoblamiento $10Dq$ disminuye en aproximadamente 2000 cm^{-1} . Algo importante de mencionar es que el proceso de precipitación se efectúa rápidamente durante las primeras 10 h 10 minutos de envejecimiento, mientras que después de este tiempo se lleva a cabo de una manera más lenta lo cual queda claro a partir de la observación del cambio en el valor del $10Dq$. Esto es consistente con los resultados obtenidos mediante la técnica de fluorescencia como se verá más adelante (sección VIII.4.3.2).

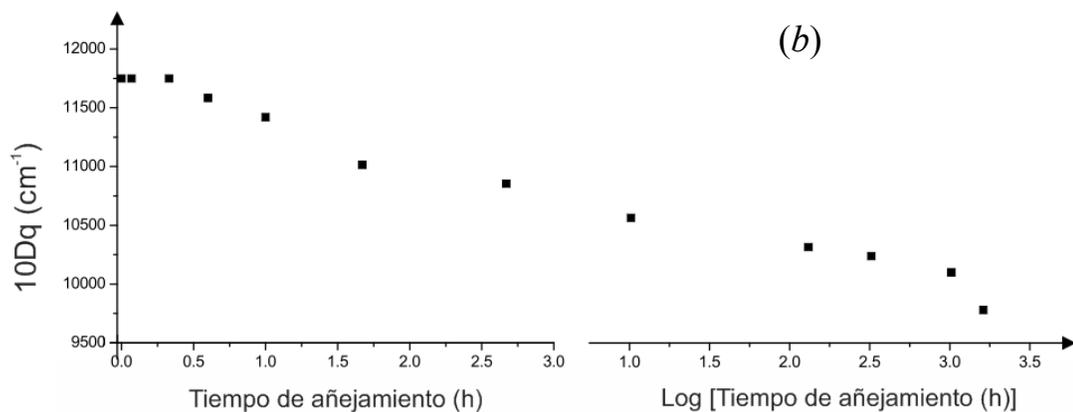
A partir de los espectros de absorción no es posible identificar los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} formados durante el envejecimiento térmico. Si se desea identificar estos estados, es necesario analizar los espectros de fluorescencia.



(a)

Figura VIII.23

En (a) se muestra el conjunto de espectros de absorción de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ durante tratamiento térmico de envejecimiento y, en (b) la variación del $10Dq$ de estos espectros.



(b)

4.3 Propiedades de fluorescencia del ión Eu^{2+} .

4.3.1 Efecto del templado en el espectro de fluorescencia.

En la figura VIII.22 *b* se muestran los espectros de fluorescencia de un espécimen de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ ATA y, de este espécimen luego de haber sido templado. Las diferencias, en posición y forma, observadas entre estos espectros son resultado del cambio que el campo cristalino sufre en el sitio del Eu^{2+} debido a que durante el templado se disuelven en dipolos I-V de Ba^{2+} , y sus primeros agregados, las diferentes fases químicas secundarias de Ba^{2+} presentes en el cristal ATA. A través de la descomposición (figura VIII.24 *a*) del espectro de fluorescencia de la muestra ATA, en bandas de emisión tipo Gauss correspondientes al ión Eu^{2+} inmerso en los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} se determinó, siguiendo los lineamientos expuestos en la sección VIII.3.6.4, que estos estados son: dipolos y sus primeros estados de agregación, una fase ortorrómbica, una fase cúbica estable y una fase cúbica metaestable, correspondientes a bandas de emisión centradas en 419, 392, 429 y 441 nm, respectivamente. Por otra parte, de la deconvolución (figura VIII.24 *b*) del espectro de fluorescencia del cristal Q, en sus respectivas bandas de emisión del ión Eu^{2+} , se determinó que el ión Ba^{2+} se encuentra formando dipolos I-V tanto cercanos (banda en 415 nm) como lejanos (banda en 419 nm) a dipolos I-V de Eu^{2+} . También, se estableció, por varios criterios que se muestran en la sección VIII.3.6.4, que el ala derecha que presenta el espectro Q se debe a la presencia de la recién mencionada fase cúbica estable de BaCl_2 .

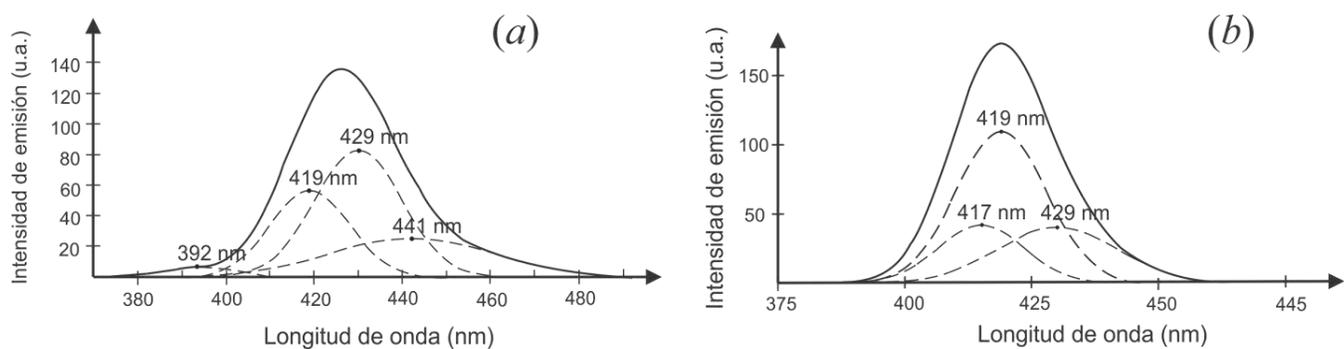


Figura VIII.24. Descomposición, en sus respectivas bandas de emisión del ión Eu^{2+} (líneas discontinuas), de los espectros de fluorescencia (línea continua) de (a) una muestra ATA y (b) una muestra Q de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$.

4.3.2 Efecto del envejecimiento térmico en el espectro de fluorescencia.

Conforme el cristal es envejecido a 170°C, la banda de fluorescencia se desplaza hacia longitudes de onda más grandes, además de que su ala derecha, presente desde el templado, se hace cada vez más pronunciada. Para ilustrar estos cambios, en la figura VIII.25, se incluyen los espectros de envejecimiento representativos, correspondientes éstos a tiempos de añejamiento de 0 h, 1 h, 1 h 40 minutos, 2 h 40 minutos, 4 h 10 minutos, 10 h 10 minutos, 324 h y 1625 h. Se ve, en esta figura, que la razón de cambio del ión Ba^{2+} , en sus diferentes estados de agregación y precipitación, es muy grande durante las primeras 10 h y 10 minutos de envejecimiento térmico. Posteriormente, prácticamente no hay cambios desde 10 h 10 min hasta 324 h. De 324 h a 1625 h de envejecimiento, el espectro vuelve a cambiar, pero ahora muy poco teniendo en cuenta el gran intervalo de tiempo transcurrido. La evolución del espectro durante el envejecimiento indica la formación de precipitados de diferentes fases químicas del ión Ba^{2+} . En la sección VIII.3.6.4, a partir de ciertos criterios, se estableció cuáles son los diferentes estados del ión Ba^{2+} que se forman por el envejecimiento. Las descomposiciones, en sus diferentes contribuciones tipo Gauss, de los espectros mostrados en la figura VIII.25 se pueden ver en la figura VIII.26.

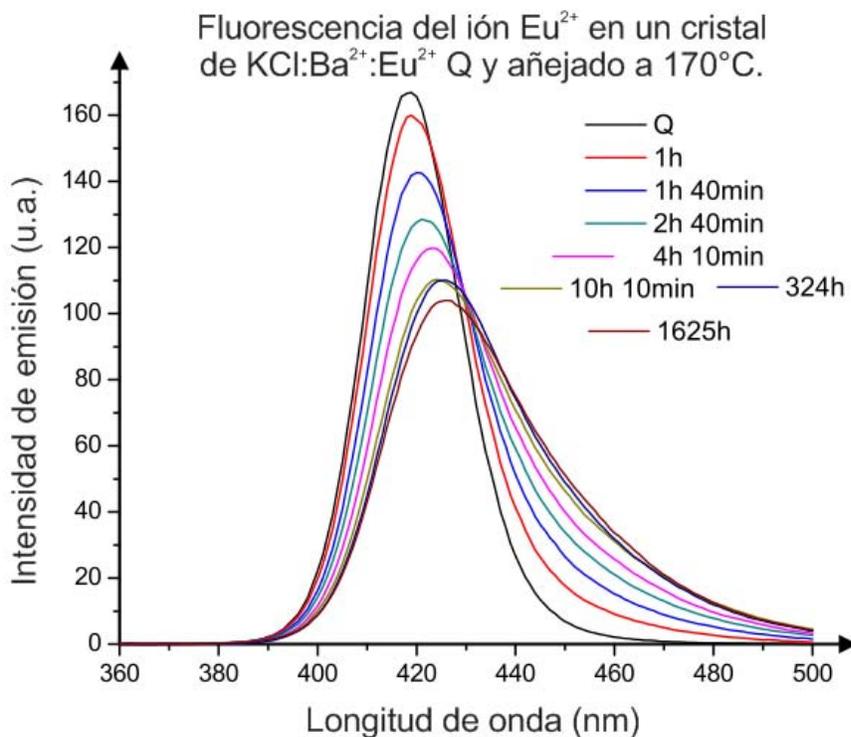


Figura VIII.25

Espectros de fluorescencia de un cristal templado de 500°C a TA y, posteriormente envejecido térmicamente a 170°C durante diversos periodos de tiempo.

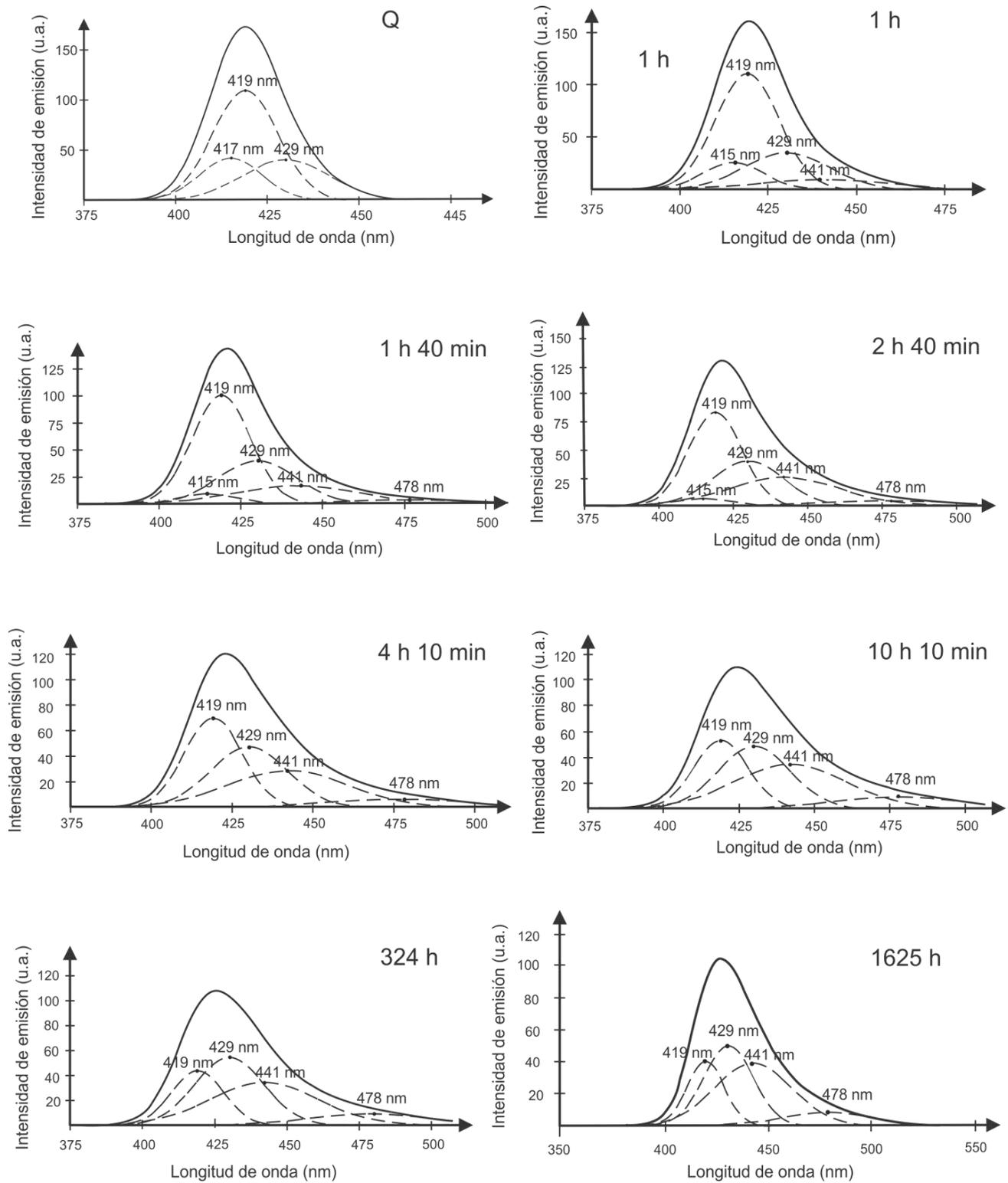


Figura VIII.26. Descomposición, en sus respectivas bandas de emisión del ión Eu^{2+} , de los espectros de fluorescencia mostrados en la figura VIII.25.

A partir de las intensidades de las diferentes bandas ajustadas a los espectros mostrados en la figura VIII.26, se elaboró la figura VIII.27. Esta figura, muestra la evolución temporal, durante el envejecimiento a 170°C, de las intensidades de las bandas de emisión correspondientes al ión Eu^{2+} : en su forma dipolar cuando este dipolo está lejano (●) y cercano (■) a dipolos de Ba^{2+} , inmerso en las fases químicas secundarias cúbicas estable (▲) y metaestable (▼) de Ba^{2+} , y formando una fase química secundaria metaestable tipo EuCl_2 (◆).

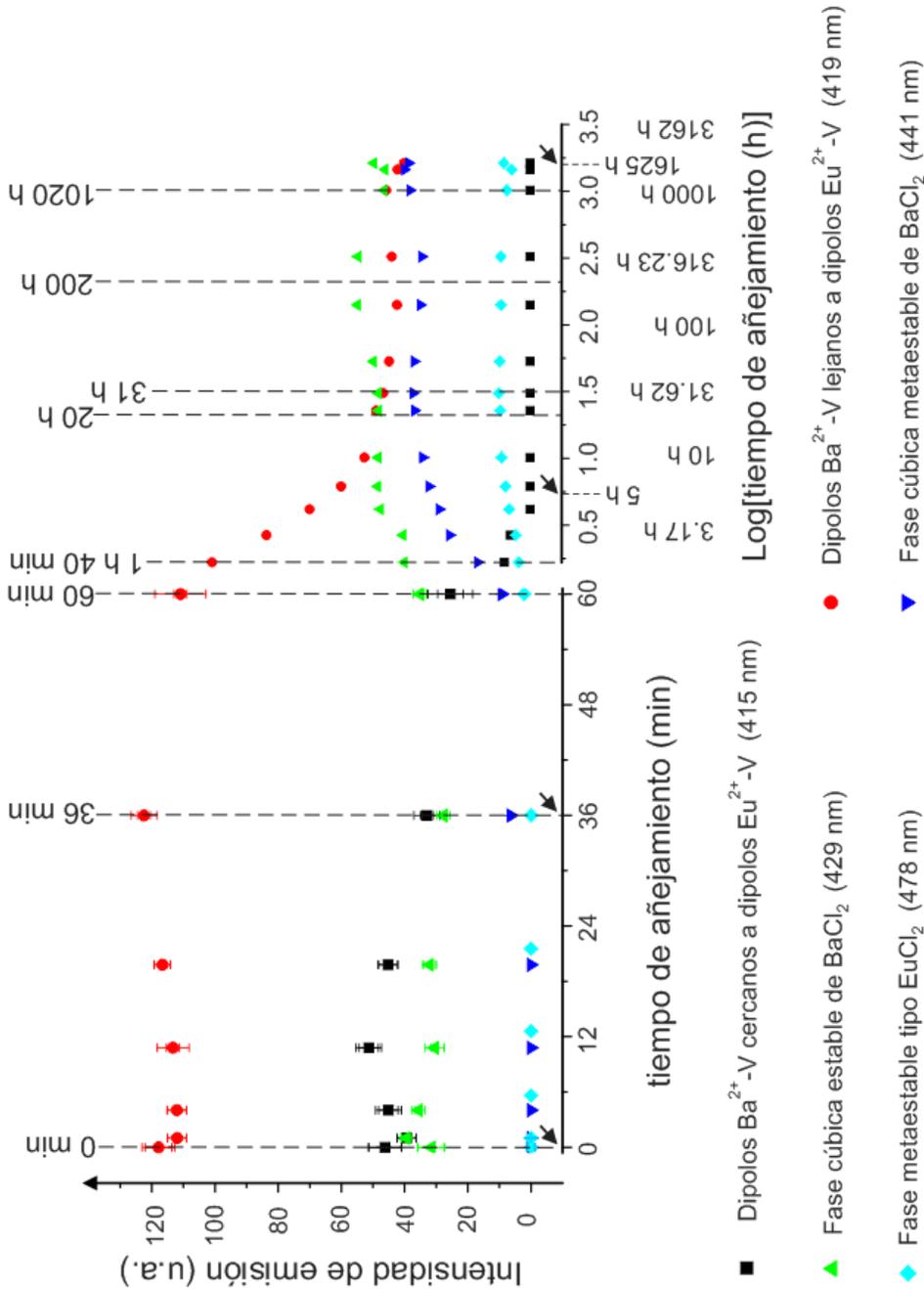


Figura VIII.27. Evolución temporal de los diferentes estados de agregación y precipitación de Ba^{2+} , utilizando como sonda óptica al ión Eu^{2+} , luego de tratamientos térmicos de templado de 500°C a TA y envejecimiento a 170°C por diversos tiempos (las líneas discontinuas representan los intervalos de tiempo en los que se dividió el grafo para su análisis). Con flechas, se marcan los puntos críticos en los que se decidió realizar curvas de coloración F.

Bajo la interpretación de que los llamados dipolos de Eu^{2+} cercanos a dipolos de Ba^{2+} son aquellos dipolos que están en regiones del cristal donde se tiene un número considerable de dipolos de Ba^{2+} , y los llamados dipolos de Eu^{2+} lejanos a dipolos de Ba^{2+} son aquellos dipolos que están en regiones del cristal donde se tienen pocos dipolos de Ba^{2+} , se puede analizar la figura VIII.27:

a) de 0 a 36 minutos, la cantidad de dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí decrece, mientras que la cantidad de dipolos de Ba^{2+} lejanos entre sí se incrementa ligeramente. Entonces, se puede esperar que durante las primeras etapas de envejecimiento a 170°C , exista una probabilidad importante de que los dipolos de Ba^{2+} inmersos en regiones donde su número es considerable se encuentren unos con otros, dando lugar a otra fase o estado de agregación y así, se explicaría la disminución observada; ahora, en regiones del cristal donde se tienen pocos dipolos de Ba^{2+} se esperará una baja probabilidad de que esto suceda, por lo que no se tendría una disminución en su cantidad, pero sí se esperaría el incremento observado ya que parte de los dipolos de Ba^{2+} que se encuentran en la superficie de las zonas correspondientes a la presencia de muchos de estos dipolos pasarían a formar parte de las regiones del cristal donde tales dipolos son escasos. Se sugiere, que parte de los dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí también se integran a la fase metaestable de Ba^{2+} con máximo en 441 nm, ya que durante este intervalo de tiempo también se incrementa esta fase. Como complemento, es importante mencionar que la mayor proporción de Ba^{2+} se tiene a un tiempo de envejecimiento térmico de 0 minutos, es decir, en el cristal recién templado. También, se observa que a 0 minutos de envejecimiento, no todo el Ba^{2+} se encuentra formando dipolos y primeros estados de agregación, sino que también se encuentra formando la fase cúbica estable con máximo en 429 nm, como se mencionó en las secciones VIII.3.6.4 y VIII.4.3.1. Mientras tanto, en 36 minutos de envejecimiento térmico, en relación a 0 minutos, los cambios más notables en la proporción de los diferentes estados del ión Ba^{2+} son el decremento de la cantidad de dipolos cercanos entre sí y el incremento de la fase cúbica metaestable. A su vez, el incremento proporcional de la fase cúbica metaestable es mayor que el incremento proporcional de los dipolos de Ba^{2+} lejanos entre sí.

b) de 36 a 60 minutos, se observa un crecimiento en la fase metaestable de EuCl_2 que está asociada a la banda con máximo en 478 nm. Es muy probable que este crecimiento se dé a expensas de los dipolos de Eu^{2+} que están presentes en las regiones donde los dipolos de Ba^{2+} son escasos y no necesariamente a expensas de los dipolos de Eu^{2+} que están presentes en regiones donde los dipolos de Ba^{2+} son abundantes, ya que de lo contrario la fase de Eu^{2+} comenzaría a crecer desde que los dipolos de Eu^{2+} , en esta última región, empezaron a disminuir. Esto confirma que la fase asociada a la banda en

478 nm es de Eu^{2+} . Evidencia adicional de esta confirmación es el hecho de que, hasta 36 minutos de añejamiento, la cantidad de dipolos de Eu^{2+} en zonas de escasos dipolos de Ba^{2+} se hace más grande, con lo que la probabilidad de que los dipolos de Eu^{2+} se unan entre sí, para formar fases químicas secundarias, se incrementa. En este intervalo de tiempo también se ve que, mientras los dipolos de Ba^{2+} en estas regiones disminuyen, se estabiliza la fase metaestable de Ba^{2+} asociada a la banda en 441 nm mientras que la fase estable de Ba^{2+} asociada a la banda en 429 nm comienza a aumentar. Esto puede sugerir dos situaciones: la primera, que la fase estable crece a partir de la metaestable y, la segunda, que la fase estable crece directamente a partir de los dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí. En favor de la primera situación, están los hechos de que si no fuera así, se observaría un crecimiento de la fase metaestable con velocidad igual a la observada en el intervalo de 20 a 36 minutos, en lugar de su estabilización, y de que la fase estable sí es evidente, en el intervalo de alrededor de 100 a 200 h en la figura VIII.27, que crece a expensas de la metaestable.

c) de 1 h 40 minutos hasta aproximadamente 20 h, aunque los dipolos de Eu^{2+} dispersos siguen formando la fase metaestable de EuCl_2 (y ahora, posiblemente también se forme a partir de los dipolos cercanos entre sí), pueden suceder dos posibilidades: una, que los dipolos de Ba^{2+} dispersos se incorporen, además de la incorporación que ya se venía observando de los dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí, tanto a la fase metaestable de Ba^{2+} como a la fase estable de Ba^{2+} , y dos, que el crecimiento de la fase metaestable debido a tal incorporación se vea disminuido por la transformación de esta fase en la fase estable. En la primera posibilidad, la incorporación a la fase metaestable de los dipolos de Ba^{2+} dispersos se apoya en el hecho de que a partir de 4 h 10 minutos la fase metaestable continua creciendo a pesar de que los dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí prácticamente ya no existen como tales.

d) aproximadamente desde 20 hasta 31 h, se observa una estabilización temporal de las fases estable y metaestable, así como de los dipolos de Ba^{2+} dispersos. Posteriormente, aproximadamente desde 31 hasta 200 h, existe un incremento en la fase estable con un máximo en alrededor de 200 h. En este mismo intervalo, también se observa un decremento en la fase metaestable, con mínimo en alrededor de 200 h. Además de la coincidencia en el tiempo del máximo y del mínimo de las fases estable y metaestable, respectivamente, también existe una coincidencia simétrica en la forma de las curvas de intensidad de emisión de dichas fases. Esto confirma la relación entre la fase estable y la fase metaestable que se planteó en el análisis del intervalo de añejamiento de 36 min a 60 minutos. Posteriormente, de 200 a 1020 h, mientras se estabiliza la cantidad de dipolos, se observa un incremento de la fase metaestable y un decremento de la fase estable, que al igual que en el intervalo de

31 a 200 h presentan una coincidencia simétrica. Esto puede sugerir que la fase metaestable también puede crecer de la estable. A partir de lo anterior, se puede plantear la idea de que en el intervalo que va de 31 h hasta 1020 h existe particularidades estructurales en la matriz cristalina que ocasionan un equilibrio dinámico de formación entre las fases estable y metaestable.

Los puntos críticos (marcados con flechas en la figura VIII.27), a partir del análisis anterior, en los que se decidió realizar curvas de coloración son los siguientes:

- i) 0 minutos de envejecimiento a 170°C, es decir, la muestra recién templada. En esta etapa, se pretende determinar cuál es la influencia del Ba^{2+} en estado dipolar, y primeros estados de agregación, sobre la razón de formación de centros F. Si se determina esta razón a tiempos de envejecimiento mayores a 0 minutos, en los que se tengan diversos precipitados (y por tanto la cantidad de dipolos haya disminuido), y si se compara tal razón con la de la curva de coloración del cristal Q, se puede entonces hacer una correlación que muestre la influencia del Ba^{2+} en estado dipolar sobre la producción de centros F.
- ii) 36 minutos de añejamiento. Se pretende determinar la influencia, en la formación de centros F, de la fase cúbica metaestable de Ba^{2+} y de los dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí, ya que, como se mencionó en el análisis de la figura VIII.27, los cambios más considerables en el estado de agregación y precipitación del Ba^{2+} , que se tienen en 36 minutos, en relación a 0 minutos, son el decremento en la proporción de los dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí y el incremento en la proporción de la fase cúbica metaestable, por lo que se espera que la modificación en la dinámica de formación de centros F sea debida a estos cambios.
- iii) 5 h de añejamiento. Se decidió elaborar una curva de coloración a este tiempo de envejecimiento con la finalidad de comparar sus parámetros con los parámetros de la curva de coloración obtenida a un tiempo de envejecimiento mayor a 5 h (en el que las fases estable y metaestable se hayan estabilizado) y, así, determinar, por una parte, la influencia de la fase estable y, por otra, corroborar la influencia, a partir del planteamiento mencionado en el paréntesis anterior, de la fase metaestable en la formación de centros F. Esta decisión se justifica en el hecho de que a 5 h de envejecimiento, como se menciona en el análisis de la figura VIII.27, las fases estable y metaestable siguen aumentando su proporción, a expensas de los dipolos de Ba^{2+} dispersos, mientras que estos dipolos y la fase metaestable tipo $EuCl_2$ cambian muy poco su proporción luego de 5 h de envejecimiento. De esta manera, si se compara la curva de coloración a 5 h con la de un tiempo de envejecimiento mayor, es posible establecer la influencia de las fases estable y

metaestable en la razón de formación de centros F, ya que los cambios en la curva de coloración se podrían atribuir a los cambios en dichas fases.

iv) 1625 h de añejamiento. A este tiempo, se han estabilizado prácticamente todos los estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} . Si se compara esta curva de coloración con la de 5 h es posible establecer, como se ha mencionado en el inciso anterior, la influencia de las fases estable y metaestable en la dinámica de formación de centros F. Además, si se compara la curva de coloración de 1625 h con la del cristal templado, se puede determinar la influencia de la disminución dipolar (o dicho de otra manera, la formación en conjunto de precipitados de fases químicas secundarias, aunque no se pueda establecer claramente cuál es la influencia de cada fase química secundaria) en la razón de formación de centros F.

También, como complemento de este trabajo de tesis, se obtuvieron curvas de coloración de una muestra KCl sin tratamiento térmico y una muestra de $KCl:Eu^{2+}$ templada de $500^{\circ}C$ a TA con la finalidad de poder, a través de una comparación con la muestra templada de $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$, establecer una hipótesis adecuada referente a la influencia de los dipolos de Ba^{2+} en la razón de formación de centros F.

4.4 Absorción óptica de los centros F.

4.4.1 Origen de las bandas de absorción generadas por irradiación.

En los espectros de absorción de los distintos especímenes sometidos a irradiación se observaron otras bandas de absorción, aparte de las típicas bandas de alta y de baja energía correspondientes al ión Eu^{2+} . Para explicar el origen de estas bandas, se tomará como ejemplo el espectro de absorción (figura VIII.28) de un espécimen de $KCl:Ba^{2+}:Eu^{2+}$ añejado 1625 h y posteriormente irradiado con rayos X durante 45 h. Las bandas de absorción que se observaron son: la V_3 , en 217 nm, asociada a la absorción de un defecto formado por dos vacancias de catión y un agujero en posiciones adyacentes; las de alta y baja energía del ión Eu^{2+} , en 251 y 330 nm, respectivamente, cuyo origen se ha explicado en la sección IV.2.1; la K, en 465 nm, debida a transiciones electrónicas, en el centro F, del estado basal $1s$ a estados excitados superiores al primer estado de excitación $2p$; la F, en 560 nm, debida a transiciones electrónicas, en el centro F, del estado base $1s$ al primer estado excitado $2p$; las R_1 y R_2 , en 668 y 739 nm, respectivamente, asociadas a transiciones electrónicas en dos configuraciones diferentes de tres centros F ubicados en posiciones adyacentes y; la M, en 825 nm, debida a la absorción de un complejo

formado por dos centros F adyacentes. Para mayor información acerca de los defectos expuestos anteriormente véase de la sección III.2.8 a la sección III.2.11

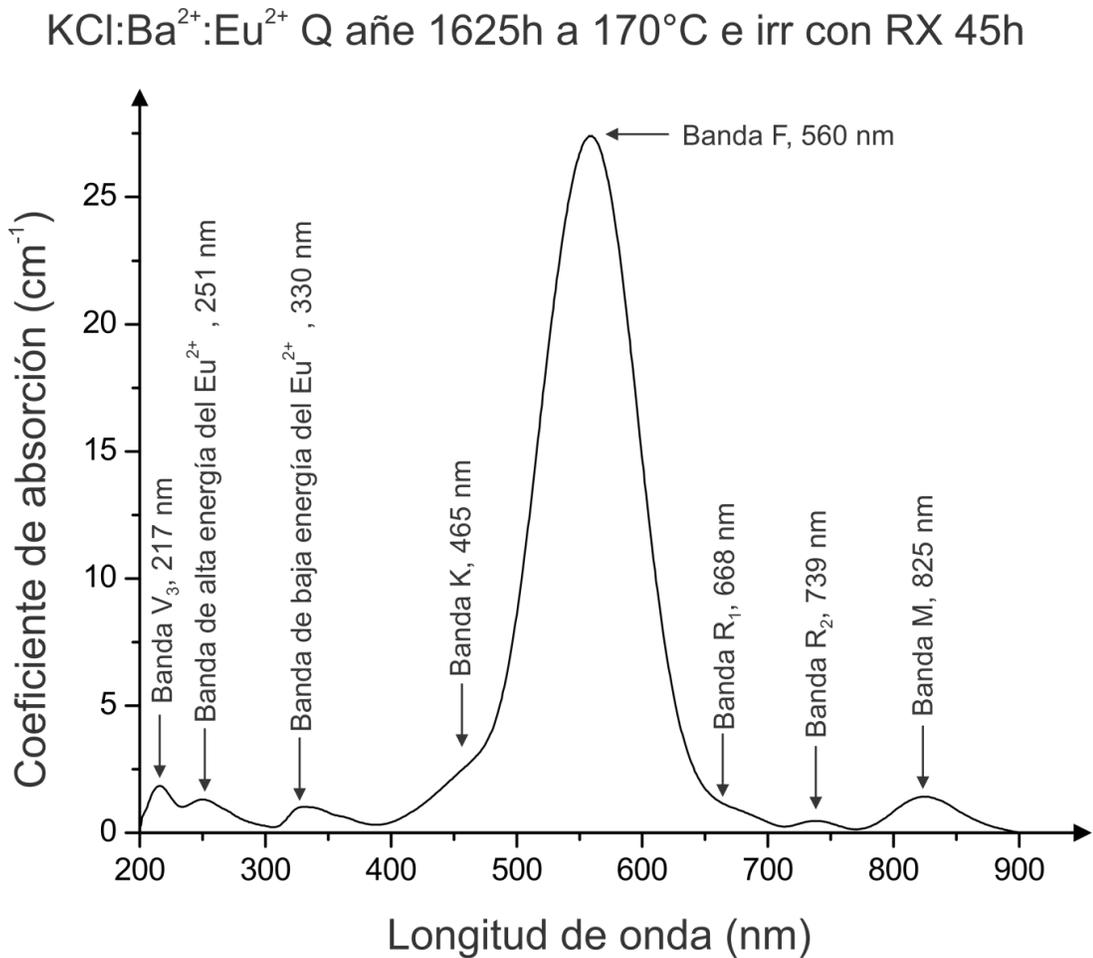


Figura VIII.28. Espectro de absorción de un espécimen de KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ templado, posteriormente añejado 1625 h a 170°C y, finalmente irradiado con rayos X durante 45 h. En él, se observan diferentes bandas de absorción y su respectiva posición espectral.

4.4.2 Dinámica de la formación de centros F durante las etapas de la curva de coloración.

La explicación de los resultados obtenidos en este trabajo está enfocada, exclusivamente, en la dinámica de formación de los centros F, por irradiación con rayos X, en especímenes bajo diferentes tratamientos térmicos. Para comprender mejor en qué consiste esta dinámica, y su evolución en el tiempo, se tomará como modelo la formación observada de centros F, durante irradiación, en un cristal de KCl.

En la figura VIII.29, se muestra un grafo del conjunto de espectros de absorción correspondientes a diferentes tiempos de irradiación del KCl. En este grafo, se observa que tanto la banda V_3 como la F incrementan rápidamente su intensidad para pequeños tiempos de irradiación y, lentamente, para grandes tiempos de irradiación.

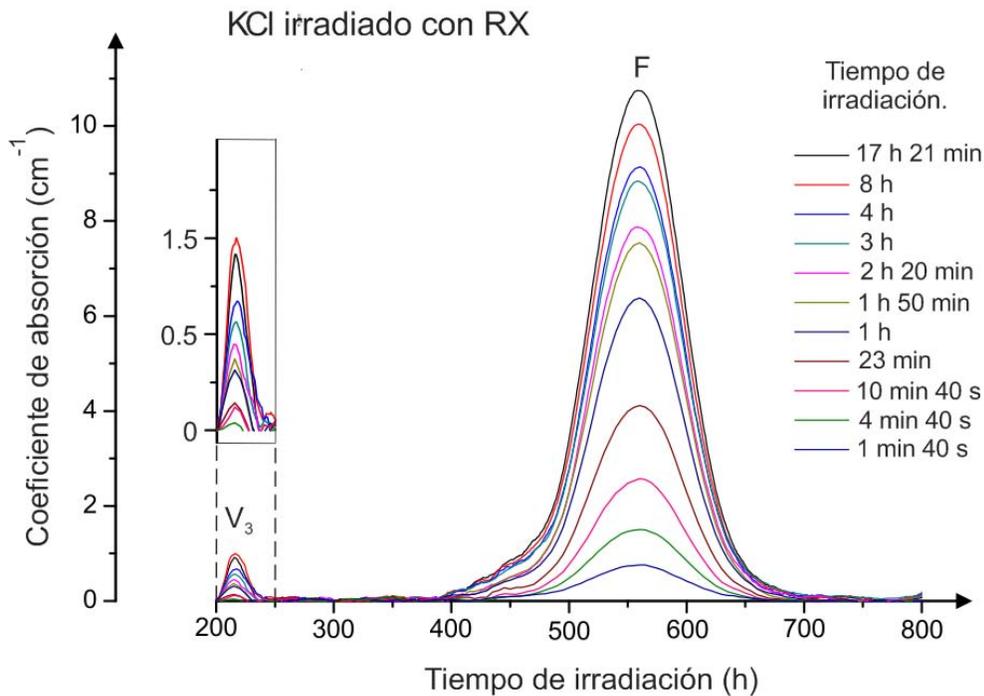


Figura VIII.29
Grafo en el que se muestra el conjunto de espectros de absorción de un cristal de KCl irradiada con rayos X durante diversos tiempos.

Una manera conveniente de estudiar la dinámica de formación de centros F, durante irradiación, es graficar, para cada tiempo de irradiación, el valor del coeficiente de absorción en el máximo de la banda F. A la gráfica que resulta se le conoce como curva de coloración (cuadros negros en la figura VIII.30). A temperatura ambiente, las curvas de coloración indican que la producción de centros F consiste de al menos dos etapas. La primera, que es conocida por ser altamente sensible a la estructura del cristal, es generalmente asociada con el rápido llenado de las vacancias de anión presentes, por razones termodinámicas, en dicho cristal. En la segunda, hay una estabilización del número de centros F como consecuencia de que los procesos de formación y destrucción de estos centros se efectúan a velocidades muy similares. En este trabajo, se propone, para un mejor estudio, que la primera etapa de coloración puede ser dividida en dos sub-etapas: una primera, en la que existe una gran razón de formación de centros F y, una segunda, en la que la razón de formación de centros F comienza a decrecer, y que puede ser vista como la transición entre la primer sub-etapa y la segunda etapa de coloración. En este texto, la primer sub-etapa será referida como primera etapa, la segunda sub-etapa

como segunda etapa y, la segunda etapa como tercera etapa. Para caracterizar cada una de las etapas de coloración se propone modelar la curva de coloración (figura VIII.30) mediante una recta (de pendiente m_1 y ordenada al origen b_1) que describa la primer etapa, un círculo (de radio de curvatura R) que describa la segunda etapa y, finalmente, una recta (de pendiente m_2 y ordenada al origen b_2) para la tercera etapa.

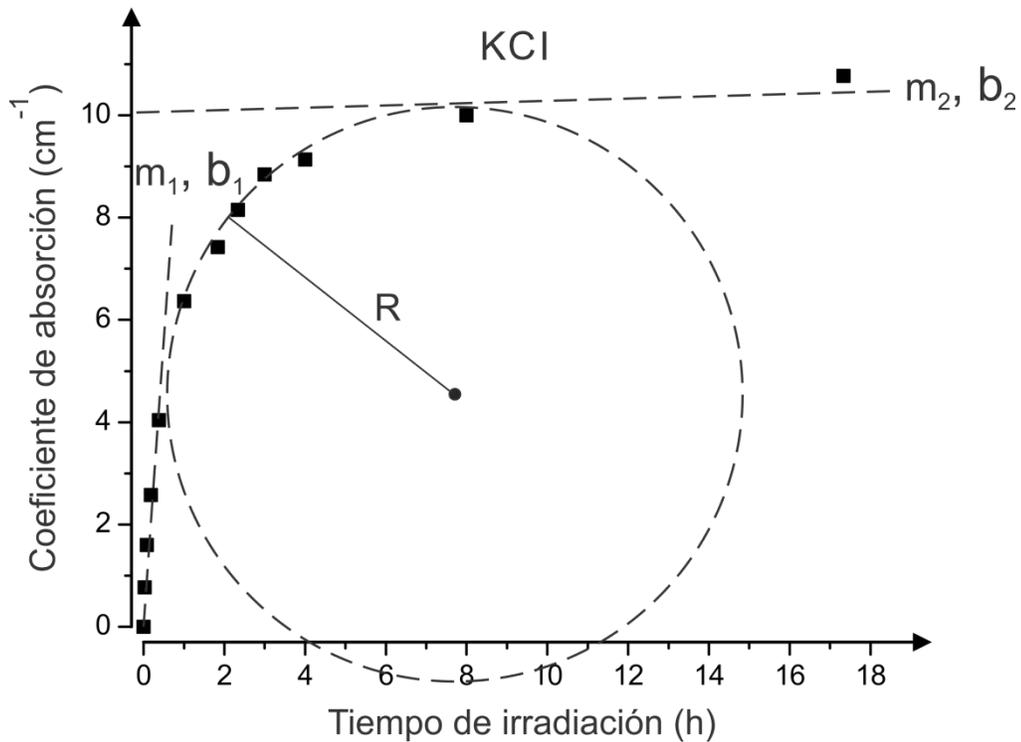


Figura VIII.30 Curva de coloración F, obtenida de los valores máximos de los coeficientes de absorción de los espectros de absorción de la figura VIII.29. La curva se puede modelar a través de una recta (de pendiente m_1 y ordenada al origen b_1) que describa la primera etapa, un círculo (de radio de curvatura R) que describa la segunda etapa y una recta (de pendiente m_2 y ordenada al origen b_2) que describa la tercera etapa.

Físicamente, la división de la primera etapa, en dos sub-etapas, puede entenderse de la siguiente manera. Durante la primera etapa, la gran razón de crecimiento de centros F se debe a que, además de las vacancias de anión existentes por razones termodinámicas, se cuenta con las creadas por irradiación, lo que favorece que el proceso de formación de centros F se efectúe a una mayor velocidad que su destrucción, facilitando que los electrones liberados de los iones halógeno, como consecuencia de la irradiación, tengan mayor probabilidad de caer en una vacancia de anión. Durante la segunda etapa, la cantidad de vacancias de anión intrínsecas al cristal disminuye, por haberse ocupado en la formación de

centros F durante la primera etapa, lo mismo que la razón de formación de vacancias de anión formadas por radiación. Esto es resultado de que, conforme el tiempo de irradiación aumenta, el cristal se acerca cada vez más a su límite de solubilidad de vacancias de anión o, dicho de otra manera, se acerca a un punto en el que no soporta más deformaciones. Como consecuencia, la probabilidad de que los electrones de los iones halógeno, liberados por irradiación, caigan en vacancias de anión se hace menor, ocasionando que la velocidad del proceso de formación de centros F disminuya.

Para la curva mostrada en la figura VIII.30, los valores encontrados de m_1 , b_1 , R , m_2 , b_2 se muestran en la siguiente tabla. El método para calcular las incertidumbres de las rectas asociadas a la primera y tercera etapas de la curva de coloración se muestra en el anexo I.

Tabla VIII.2 Valores de las pendientes, ordenadas al origen y radio de curvatura de las diferentes etapas de la curva de coloración mostrada en la figura VIII.30.

Etapas	Pendiente (cm^{-1}/h)	Ordenada al origen (cm^{-1})	Radio de curvatura (cm)
1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 10 \pm 1$	$b_1 = 0.48 \pm 0.08$	-----
2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 2.5 \pm 0.1$
3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.0 \pm 0.1$	$b_2 = 9 \pm 1$	-----

Nótese en la figura VIII.30 que, como se mencionó anteriormente, el valor de la pendiente de la recta es mayor en la primera etapa de coloración que en la tercera etapa, indicando que, a bajos tiempos de irradiación, los centros F se forman a gran velocidad. Las pendientes de la primera etapa y de la tercera etapa representan los cambios constantes que sufre el coeficiente de absorción de centros F, y por lo tanto la formación neta de estos centros, conforme transcurre el tiempo en cada una de estas etapas. Por formación neta se entiende la resultante de la formación y destrucción dinámicas de centros F. El radio de curvatura de la segunda etapa representa el cambio que sufre, con el tiempo, la razón de formación de centros F durante dosis intermedias. La ordenada al origen de la recta de la tercera etapa representa el nivel de saturación de centros F al término de la segunda etapa de coloración.

4.4.3 Influencia de los iones Ba^{2+} y Eu^{2+} , en estado dipolar I-V, en la formación de centros F.

Antes de determinar cuál es la influencia de los diferentes estados de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} en la formación de centros F se establecerá, a partir de la curva de coloración anterior y la

siguientes dos curvas de coloración correspondientes a cristales de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ (ambos templados), cuál es la influencia que tienen las impurezas en estado dipolar en la formación de estos centros. Además, se tratará de determinar la influencia, por separado, de los dipolos de Ba^{2+} y los dipolos de Eu^{2+} en la razón de formación de centros F. Para esto, primero se analizarán los grafos que muestran el conjunto de espectros de absorción, obtenidos para diferentes tiempos de irradiación, de cada uno de los cristales y sus respectivas curvas de coloración.

En la figura VIII.31 se muestra un grafo que contiene los espectros de absorción de un espécimen de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ($32 \text{ ppm} \pm 3 \text{ ppm}$) templado, de 500°C a TA, y posteriormente irradiado con rayos X durante diversos tiempos. Además de la banda F, en estos espectros aparecen otras bandas como consecuencia de la irradiación: la K y la M. La pequeña protuberancia en aproximadamente 740 nm , que se observa más claramente en el recuadro, pudiera ser debida a la presencia de centros R_2 (sección VIII.4.4.1). Se observa en dicha figura que, conforme el tiempo de irradiación aumenta, la intensidad de las bandas se hace cada vez mayor, hasta cierto punto en el que prácticamente se mantiene constante. En particular, esto se hace más evidente en el caso de la banda F.

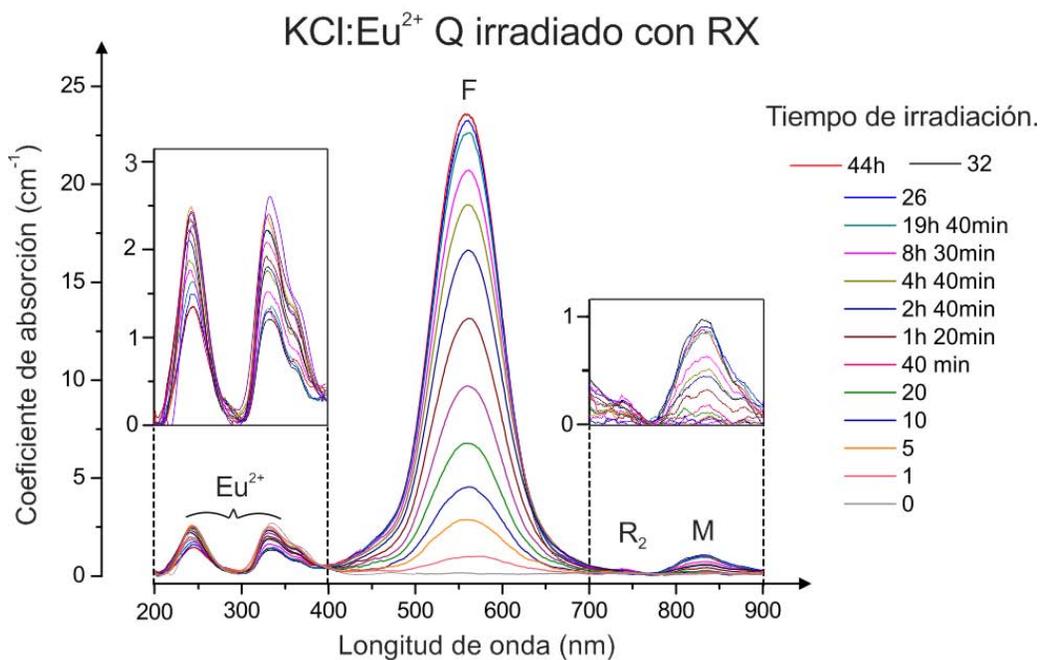


Figura VIII.31. Conjunto de espectros de absorción de una muestra de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ($32 \pm 3 \text{ ppm}$) templada de 500°C a TA y posteriormente irradiada con rayos X durante diversos tiempos.

La evolución en intensidad de la banda F se ve mejor en su curva de coloración (figura VIII.32). A partir de la aproximación planteada anteriormente en esta misma sección, para modelar las curvas de coloración F, los valores correspondientes de m_1 , b_1 , R , m_2 y b_2 se muestran en la tabla VIII.3.

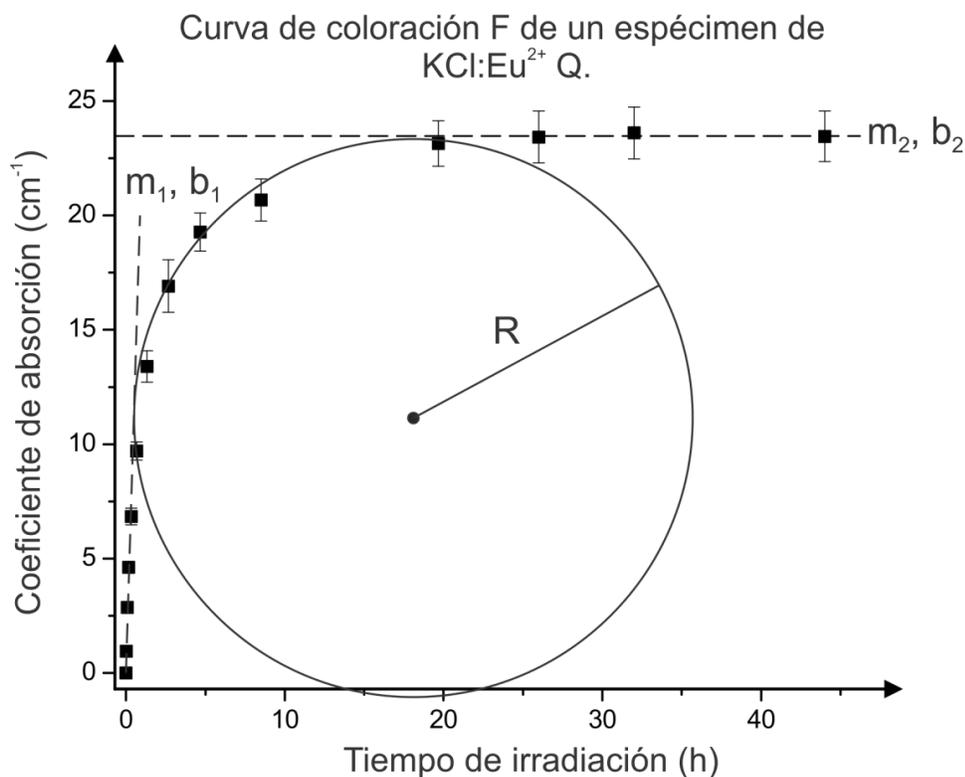


Figura VIII.32
Curva de coloración F
obtenida de los valores
máximos de los
coeficientes de absorción
de los espectros de
absorción de la figura
VIII.31.

Tabla VIII.3 Valores de las pendientes, ordenadas al origen y radio de curvatura de la curva de coloración de la figura VIII.32.

Etapa	Pendiente (cm ⁻¹ /h)	Ordenada al origen (cm ⁻¹)	Radio de curvatura (cm)
1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 14 \pm 1$	$b_1 = 1.2 \pm 0.1$	-----
2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 6.0 \pm 0.1$
3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.0 \pm 0.1$	$b_2 = 23 \pm 1$	-----

La figura VIII.33, muestra los espectros de absorción de un espécimen de KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ templado y posteriormente irradiado con rayos X durante diversos tiempos. Estos espectros consisten de las bandas K, F, M y, aparentemente, R₂. También, se observa que, conforme el tiempo de irradiación aumenta, la intensidad de las bandas de absorción, que aparecen como consecuencia de la irradiación, se hace más grande. En particular, se ve (figura VIII.34).que en los primeros tiempos de irradiación la intensidad de la banda F crece mucho, y a tiempos de irradiación prolongados su intensidad prácticamente se mantiene constante.

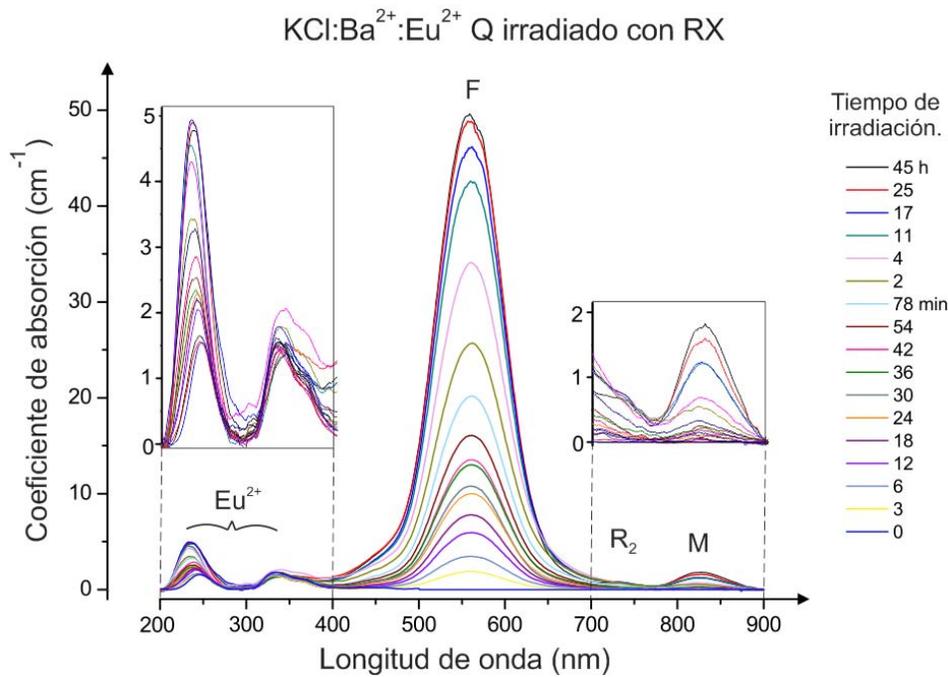


Figura VIII.33
 Grafos en el que se muestra el conjunto de espectros de absorción de un cristal templado de KCl:Ba²⁺(765 ppm):Eu²⁺(22 ± 2 ppm) y posteriormente irradiado con rayos X durante diversos tiempos.

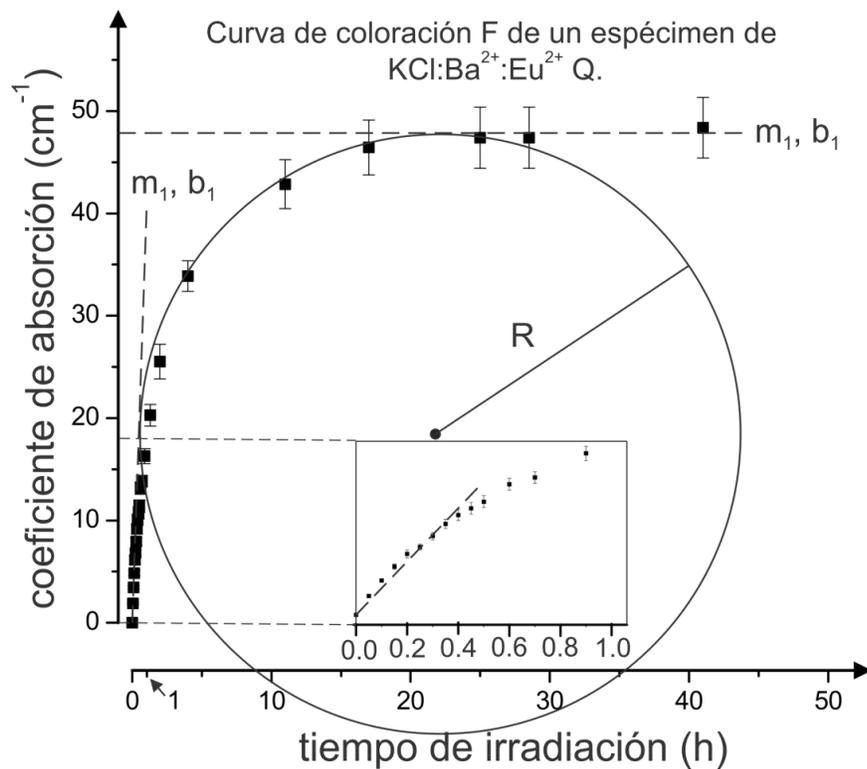


Figura VIII.34
 Curva de coloración F obtenida de los valores máximos de los coeficientes de absorción de los espectros de la figura VIII.33.

Los valores de m_1 , b_1 , R , m_2 y b_2 , correspondientes a la figura VIII.34 se muestran en la siguiente tabla.

Tabla VIII.4 Valores de las pendientes, ordenadas al origen y radio de curvatura de la curva F de la figura VIII.34.

Etapa	Pendiente (cm ⁻¹ /h)	Ordenada al origen (cm ⁻¹)	Radio de curvatura (cm)
1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 21 \begin{smallmatrix} +1 \\ -2 \end{smallmatrix}$	$b_1 = 1.2 \pm 0.1$	-----
2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 8.8 \pm 0.1$
3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0 \begin{smallmatrix} +0.2 \\ -0.1 \end{smallmatrix}$	$b_2 = 47 \begin{smallmatrix} +4 \\ -2 \end{smallmatrix}$	-----

Para considerar por separado la influencia de los dipolos de Ba²⁺ y Eu²⁺ en la formación de centros F, a partir de los resultados mostrados anteriormente, se realizó el siguiente análisis.

De la observación de la figura VIII.35, en la que se muestran las tres curvas de coloración de las figuras VIII.30, 32 y 34, queda claro que el efecto general, en la formación de centros F, de las impurezas en su forma dipolar es incrementar tanto la razón de formación de estos centros durante la primera y segunda etapas así como su concentración de saturación en la matriz cristalina. Lo anterior queda claro si se comparan los parámetros mostrados en la tabla VIII.5.

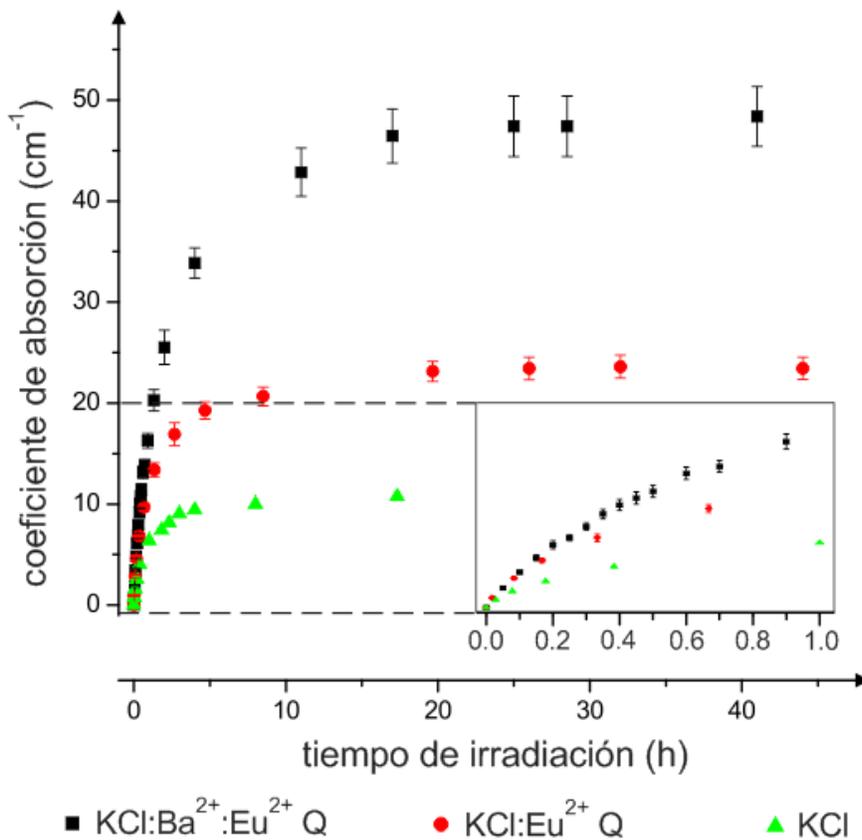


Figura VIII.35

Curvas de coloración F de tres especímenes: uno de KCl, otro de KCl:Eu²⁺ (32 ± 3 ppm) templado y uno más de KCl:Ba²⁺ (765 ppm):Eu²⁺ (22 ± 2 ppm) templado.

Considerando los datos de la tabla VIII.5 y asumiendo ciertas suposiciones por explicar más adelante podemos determinar, en primera aproximación, cuál es la influencia de los dipolos de Eu^{2+} en la formación de centros F en una matriz de KCl y, también, cuál es la influencia de los dipolos de Ba^{2+} en un cristal de KCl impurificado con Eu^{2+} . Esta determinación se explica a continuación.

Tabla VIII.5. Valores de m_1 , b_1 , R , m_2 y b_2 de las curvas de coloración mostradas en la figura VIII.35 correspondientes a especímenes de KCl, KCl:Eu²⁺ Q y KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ Q.

Especímen	Etapa	Pendiente (cm ⁻¹ /h)	Ordenada al origen (cm ⁻¹)	Radio de curvatura (cm)
KCl	1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 10 \pm 1$	$b_1 = 0.48 \pm 0.08$	-----
	2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 2.5 \pm 0.1$
	3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.0 \pm 0.1$	$b_2 = 9 \pm 1$	-----
KCl:Eu ²⁺ Q	1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 14 \pm 1$	$b_1 = 1.2 \pm 0.1$	-----
	2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 6.0 \pm 0.1$
	3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.0 \pm 0.1$	$b_2 = 23 \pm 1$	-----
KCl:Ba ²⁺ :Eu ²⁺ Q	1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 21^{+1}_{-2}$	$b_1 = 1.2 \pm 0.1$	-----
	2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 8.8 \pm 0.1$
	3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0^{+0.2}_{-0.1}$	$b_2 = 47^{+4}_{-2}$	-----

En la tabla VIII.5, se muestran los valores de m_1 , b_1 , R , m_2 y b_2 encontrados para la curva de coloración de un cristal de KCl sin impurificar y sin templar. Ahora, si suponemos que se puede despreciar el efecto de recristalización por templado en la formación de centros F entonces es posible comparar esta curva con la curva de coloración correspondiente al cristal de KCl:Eu²⁺ Q mostrada en la figura VIII.35. De tal comparación, resulta que la pendiente y radio de curvatura de la primera y segunda etapas, respectivamente, tienen valores más grandes en el cristal de KCl:Eu²⁺ Q que en el cristal de KCl sin impurificar. De aquí, se infiere que el efecto en la formación de centros F del ión Eu^{2+} , en estado dipolar y sus primeros estados de agregación, consiste en incrementar la razón de formación de centros F durante la primera y segunda etapas de coloración. Ahora, comparando los valores de las ordenadas al origen de las rectas de la tercera etapa de coloración, mostrados en la tabla

VIII.5, de estas dos curvas, se encuentra que el nivel de saturación de centros F es mayor en el cristal de KCl:Eu²⁺ Q que en el cristal de KCl sin impurificar. De esto, se infiere que el efecto de los dipolos I-V de Eu²⁺ y de sus primeros estados de agregación, es incrementar el límite de solubilidad de centros F en el solvente de KCl. Dichos incrementos, en cada una de las etapas de coloración, pueden ser debidos a que los dipolos de Eu²⁺ actúan como trampas dominantes (se dice que son dominantes porque otros defectos como las vacancias de catión también actúan como trampas, pero en menor medida) de los centros H, impidiendo la recombinación de estos centros con los centros F y, de esta manera, favoreciendo el proceso de formación de estos últimos centros. En el caso particular del incremento observado en el nivel de saturación, en presencia de los dipolos I-V de Eu²⁺, el autor de esta tesis cree que no únicamente se debe al mecanismo de atrapamiento de centros H por los dipolos de impurezas, sino que también es consecuencia de que la introducción de impurezas deforma de tal manera la red cristalina de la matriz que esta deformación contribuye a incrementar el límite de solubilidad de centros F en el cristal.

Ahora, comparando las curvas de coloración de los cristales de KCl:Eu²⁺ (32 ppm ± 3 ppm) y de KCl:Ba²⁺ (675 ppm): Eu²⁺ (22 ppm ± 2 ppm), mostradas en la figura VIII.35, y asumiendo que la diferencia en concentración de ~10 ppm de Eu²⁺ es despreciable, se puede determinar la influencia de la introducción de 675 ppm de Ba²⁺ en un cristal de KCl:Eu²⁺ (32 ppm ± 3 ppm). Tal influencia se manifiesta, como se puede ver en la tabla VIII.5, como un incremento de aproximadamente 50%, 50% y 100% en m_1 , R y b_2 , respectivamente. Aunque se podría pensar que tales incrementos se deben exclusivamente a que la cantidad de dipolos que estabilizan estos centros, al actuar como trampas de centros H, se incrementa, los dipolos de diferentes impurezas, en una misma matriz cristalina, bajo las mismas condiciones, influyen de diferente manera en la formación de centros F. Así, los incrementos generados en los valores de m_1 , R y b_2 al introducir iones I-V de Ba²⁺ en estado dipolar, y en sus primeros estados de agregación pueden ser debidos, tanto al incremento en la concentración de impurezas que estabilizan los centros F como también a la propia naturaleza de la impureza de Ba²⁺.

4.4.4 Influencia de los diferentes estados de precipitación del Ba²⁺ en la formación de centros F.

Para explicar la influencia de los diferentes estados de precipitación del ión Ba²⁺ en la dinámica de formación de centros F se utiliza en este trabajo el modelo del círculo y las rectas introducido en la sección VIII.4.4.2. Para esta explicación, primero se presentarán, y se hará un breve análisis, de los

conjuntos de espectros de absorción (así como de sus respectivas curvas de coloración), de especímenes de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ sometidos a diferentes tratamientos térmicos de envejecimiento.

En la figura VIII.36 se muestran, en particular, los espectros de absorción correspondientes a distintos tiempos de irradiación, que van desde 1 minuto hasta 49 horas, de un espécimen de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ templado y posteriormente añejado 36 minutos a 170°C . En esta figura, se aprecia que, conforme el tiempo de irradiación aumenta, las bandas de absorción K, F, M, R_1 y R_2 , que constituyen los espectros, aumentan en intensidad. La R_1 , a diferencia de las otras bandas, no se observa claramente pero, sí se ve un cambio de pendiente de la banda F, en aproximadamente 670 nm, la cual es la posición esperada para R_1 . Este cambio de pendiente pudiera indicar la presencia de dicha banda con intensidad creciente. En particular, la F sufre un crecimiento rápido que es el típico de esta banda durante pequeñas dosis de irradiación el cual comienza a hacerse cada vez menor conforme la dosis de rayos X se incrementa (figura VIII.37). Los valores de m_1 , b_1 , R , m_2 y b_2 , que caracterizan esta curva de coloración se observan en la tabla VIII.6.

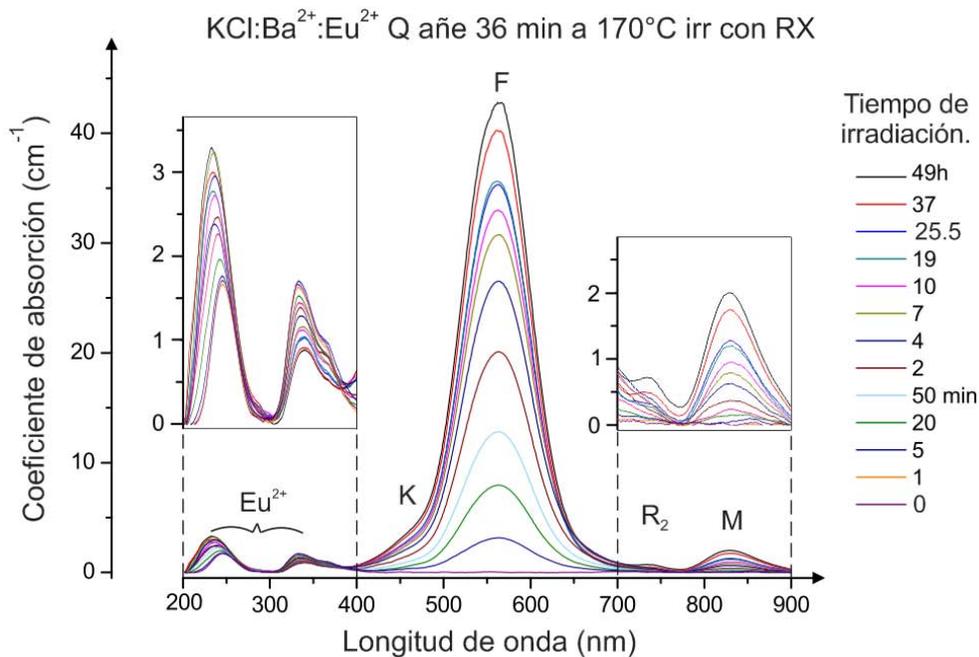


Figura VIII.36
Espectros de absorción obtenidos, durante diversos tiempos de irradiación con rayos X, de un cristal de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ templado de 500°C a TA y posteriormente envejecido 36 minutos a 170°C .

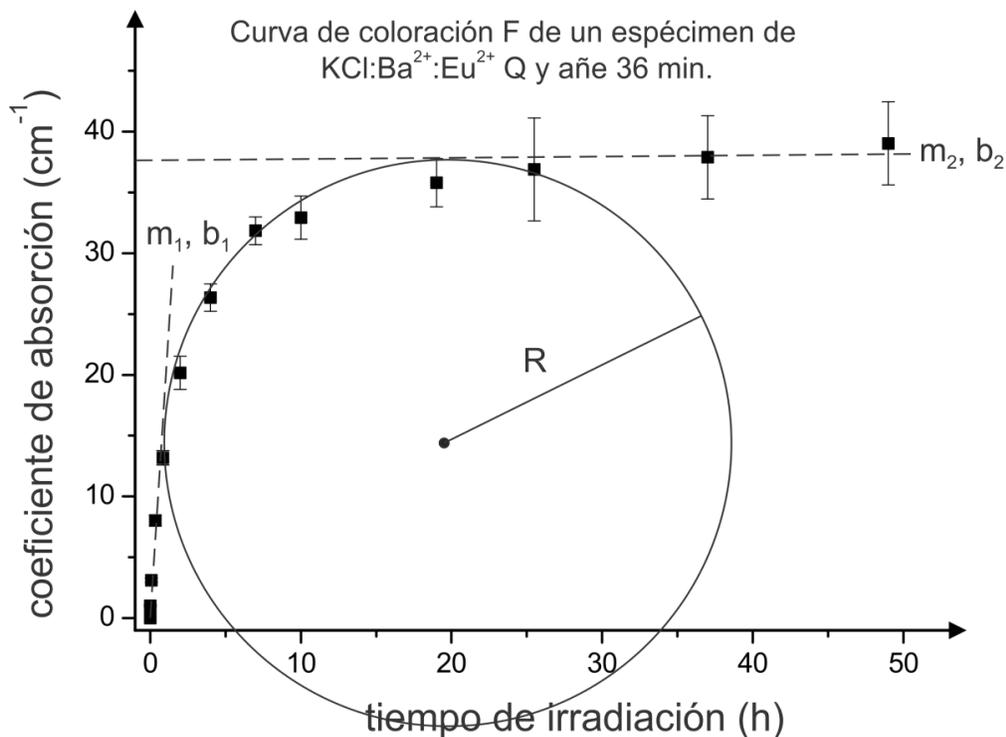


Figura VIII.37
Curva de coloración F obtenida a partir de los espectros de absorción mostrados en la figura VIII.36.

Tabla VIII.6 Valores de las pendientes, ordenadas al origen y radio de curvatura de las diferentes etapas de la curva de coloración F mostrada en la figura VIII.37.

Etapa	Pendiente (cm^{-1}/h)	Ordenada al origen (cm^{-1})	Radio de curvatura (cm)
1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 23 \begin{smallmatrix} +1 \\ -2 \end{smallmatrix}$	$b_1 = 0.56 \pm 0.04$	-----
2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 6.7 \pm 0.1$
3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.0 \begin{smallmatrix} +0.2 \\ -0.1 \end{smallmatrix}$	$b_2 = 37 \pm 3$	-----

En la figura VIII.38, se muestra el conjunto de espectros de absorción de un espécimen de $\text{KCl:Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$, templado y envejecido por 5 h a 170°C , correspondiente a diversos tiempos de irradiación. Estos espectros consisten de las bandas, además de las de alta y baja energía del Eu^{2+} , K, F, M y R_2 . Estas bandas, al igual que en los grafos anteriores, crecen conforme la dosis de irradiación se incrementa, y este crecimiento se hace más lento conforme esta dosis se hace más grande. En el caso particular de la banda F, este comportamiento ve claramente en la curva de coloración, mostrada en la figura VIII.39, construida a partir de los coeficientes de absorción máximos de esta banda en la figura VIII.38. Los valores de m_1 , b_1 , R , m_2 y b_2 , correspondientes a esta curva se muestran en la tabla VIII.7.

KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ Q a ñe 5 h a 170°C irr con RX

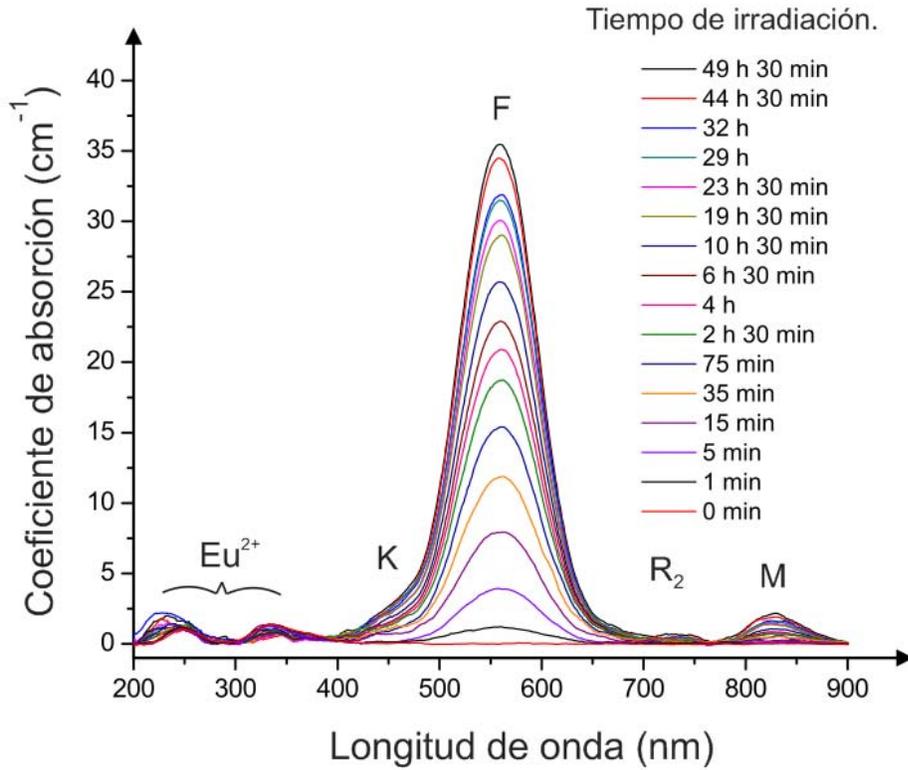


Figura VIII.38

Conjunto de espectros de absorción de un cristal de KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ templado de 500°C a TA, posteriormente envejecido 5 h a 170°C y, finalmente, irradiado con rayos X durante diversos tiempos.

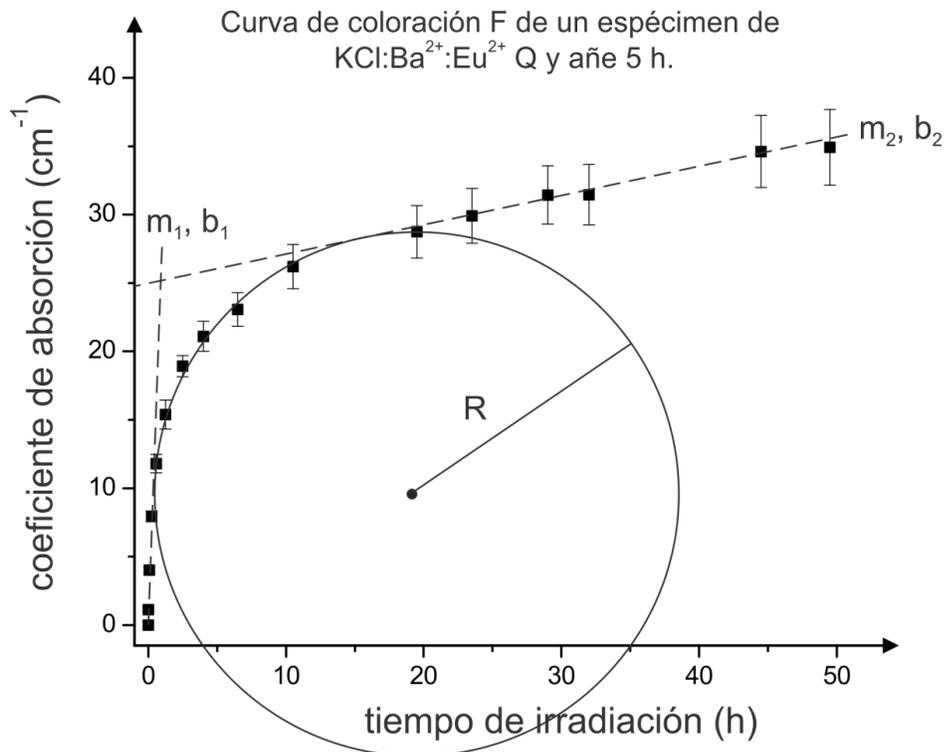


Figura VIII.39

Curva de coloración F, obtenida a partir de los coeficientes de absorción máximos de los espectros de absorción de la figura VIII.38.

Tabla VIII.7. Valores de las pendientes, ordenadas al origen y radio de curvatura de la curva de coloración F mostrada en la figura VIII.39.

Etapa	Pendiente (cm ⁻¹ /h)	Ordenada al origen (cm ⁻¹)	Radio de curvatura (cm)
1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 19 \pm 1$	$b_1 = 1.4 \pm 0.1$	-----
2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 6.0 \pm 0.1$
3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.19^{+0.05}_{-0.03}$	$b_2 = 25 \pm 1$	-----

Por último, en la figura VIII.40, se muestran los espectros de absorción de un espécimen de KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ Q, envejecido térmicamente a 170°C durante 1625 h, e irradiado con rayos X durante diversos periodos de tiempo. En esta figura se observan las bandas V₃, K, F, R₁ y R₂. Queda claro que al aumentar la dosis de irradiación, la intensidad de estas bandas se incrementa pero cada vez más lentamente. En el caso de la banda F, este comportamiento es evidente observando la curva de coloración, que se muestra en la figura VIII.41, construida a partir de los coeficientes de absorción máximos de estas bandas en los espectros de absorción correspondientes. Los valores de m_1 , b_1 , R , m_2 y b_2 de esta curva se enlistan en la tabla VIII.8.

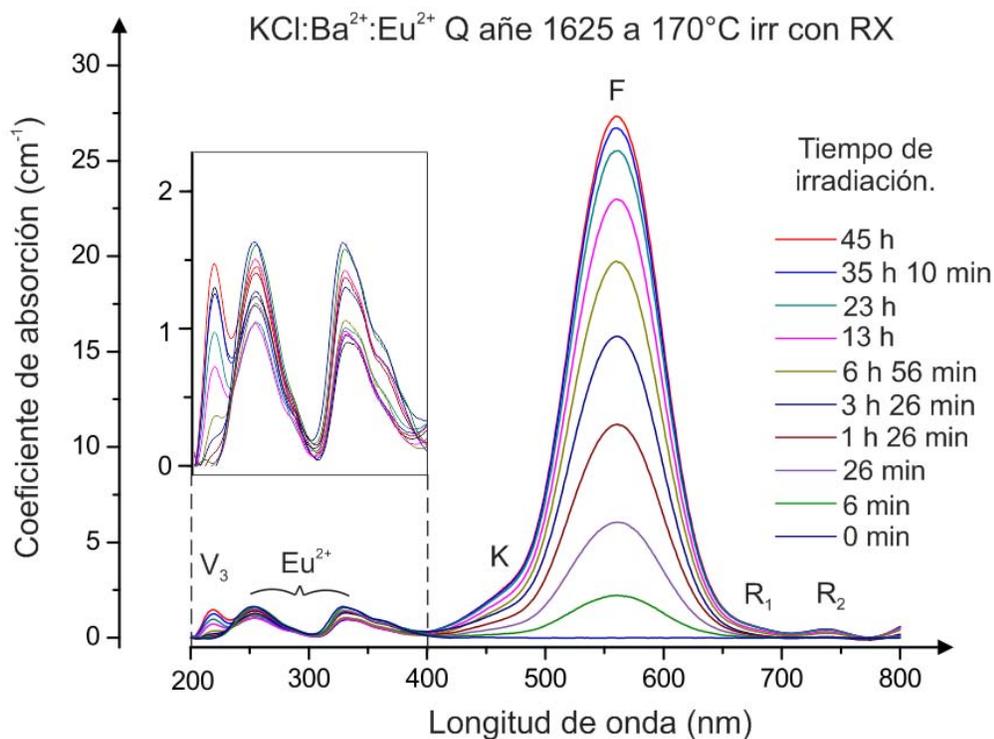


Figura VIII.40. Conjunto de espectros de absorción de una muestra de KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ templada de 500°C a TA, posteriormente envejecida térmicamente 1625 h y, finalmente irradiada con rayos X durante diversos tiempos.

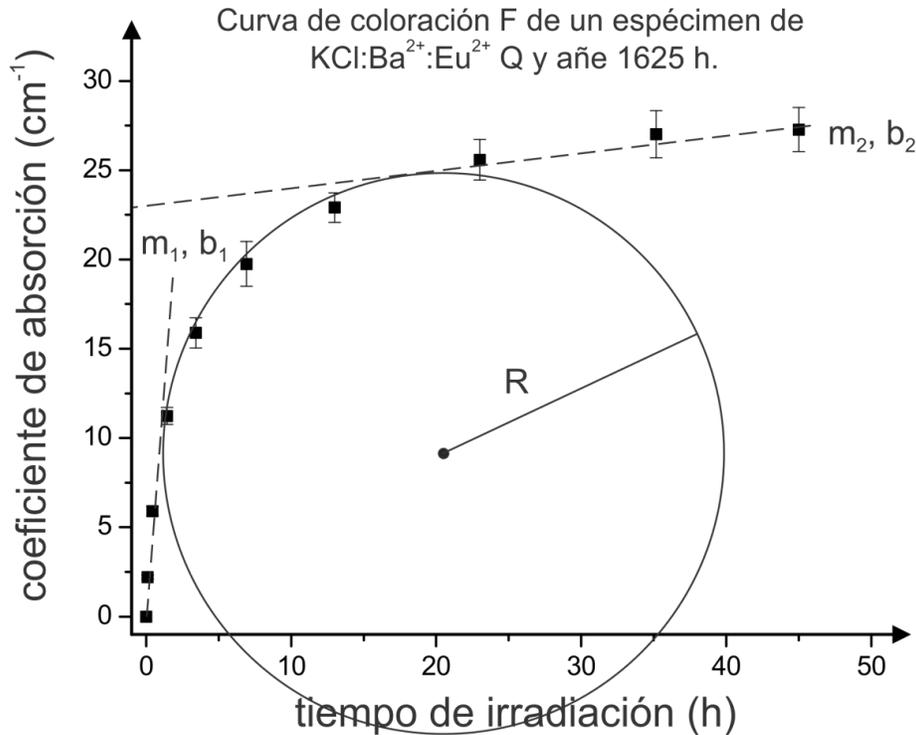


Figura VIII.41. Curva de coloración F construida a partir de los coeficientes de absorción máximos de los espectros de absorción de la figura VIII.40.

Tabla VIII.8. Valores de las pendientes y del radio de curvatura de las diferentes etapas de la curva de coloración F mostrada en la figura VIII.41.

Etapas	Pendiente (cm ⁻¹ /h)	Ordenada al origen (cm ⁻¹)	Radio de curvatura (cm)
1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 13.0^{+0.4}_{-0.9}$	$b_1 = 0.40 \pm 0.02$	-----
2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 5.3 \pm 0.1$
3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.09^{+0.05}_{-0.04}$	$b_2 = 23^{+1}_{-2}$	-----

Para comparar el comportamiento de las curvas de coloración de especímenes de KCl:Ba²⁺:Eu²⁺ sometidos por 0 minutos, 36 minutos, 5 horas y 1625 horas a tratamiento térmico de envejecimiento a 170°C (figuras VIII.34, 37, 39 y 41, respectivamente), se elaboró un grafos (figura VIII.42) que incluye estas curvas. En éste se puede observar, entre otras cosas, lo siguiente: i) durante el periodo de 0 a 40 minutos (recuadro de la figura), los comportamientos de las curvas correspondientes a los tres menores tiempos de añejamiento son muy parecidos, lo que se refleja en los valores similares de las pendientes (m_1), esto sucede en contraste con el comportamiento de la curva correspondiente al cristal envejecido por 1625 h; y ii) los valores del radio de curvatura (R) de la segunda etapa y de la ordenada al origen

(b_2) de la tercera etapa disminuyen conforme el tiempo de añejamiento aumenta. Las observaciones anteriores se cuantificaron (tabla VIII.9) determinando, para cada curva, los valores de la pendiente (m_1) y ordenada al origen (b_1) de la recta que modela la primera etapa, el radio de curvatura (R) del círculo que modela la segunda etapa y la pendiente (m_2) y ordenada al origen (b_2) de la recta que modela la tercera etapa. Comparando los valores de m_1 se observa una disminución de aproximadamente 60% en la curva F del cristal añejado por 1625 h en relación al valor de la curva correspondiente al cristal templado. Por otro lado, cuando el cristal es envejecido de 0 a 36 minutos, de 36 minutos a 5 h y de 5 a 1625 h, el valor de R disminuye aproximadamente 20 %, 10% y 10%, respectivamente, resultando que, cuando el cristal es envejecido desde 0 hasta 1625 h, se presenta un decremento en el valor de este parámetro de aproximadamente 40%, y, también, el valor de b_2 disminuye en aproximadamente 20% en todos los casos, por lo que el límite de solubilidad de centros F en la matriz de KCl decrece en un 60% cuando el cristal Q es añejado por 1625 h.

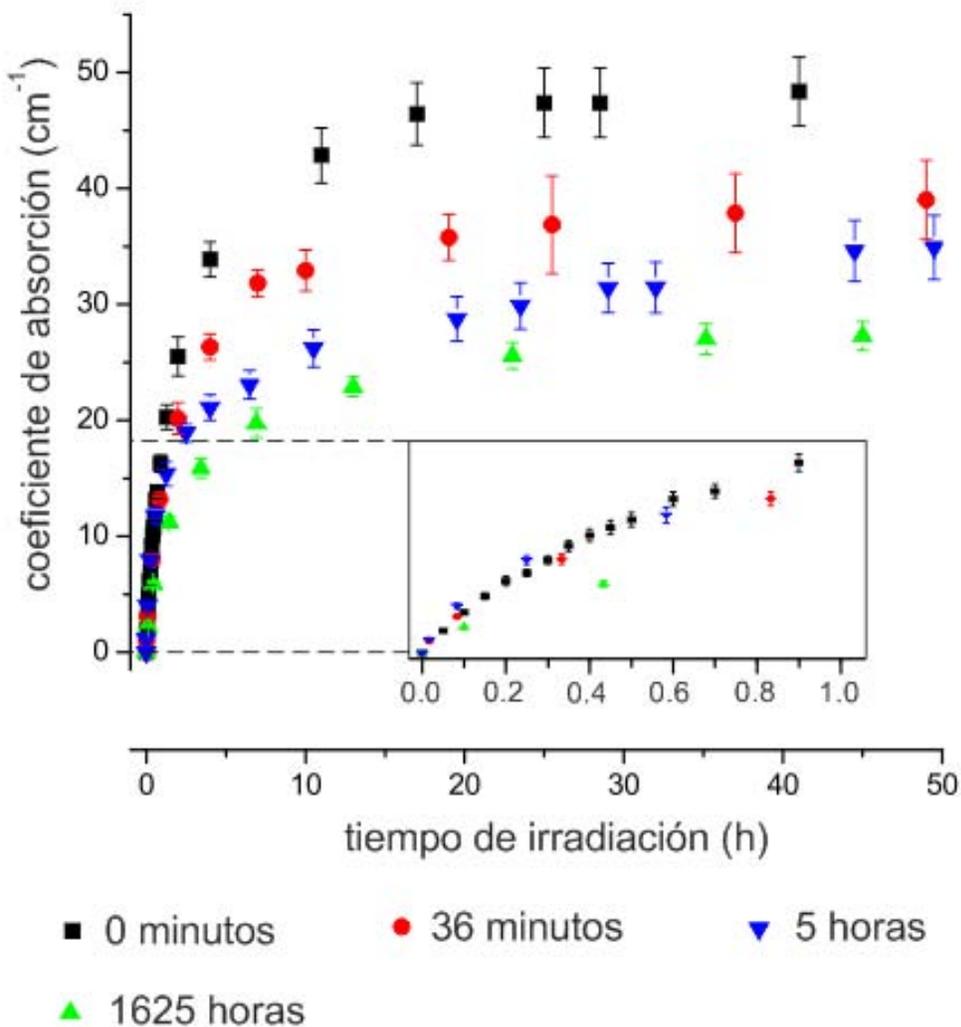


Figura VIII.42
 Grafo que muestra las curvas de coloración F, obtenidas por irradiación con rayos X, de especímenes de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ envejecidos térmicamente a 170°C durante 0 minutos, 36 minutos, 5 h y 1625 h.

Tabla VIII.9. Parámetros de las curvas de coloración de especímenes de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ envejecidos térmicamente durante 0 minutos, 36 minutos, 5 h y 1625 h.

Especímen	Etapa	Pendiente (cm^{-1}/h)	Ordenada al origen (cm^{-1})	Radio de curvatura (cm)
$\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ Q	1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 21^{+1}_{-2}$	$b_1 = 1.2 \pm 0.1$	-----
	2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 8.8 \pm 0.1$
	3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0^{+0.2}_{-0.1}$	$b_2 = 47^{+4}_{-2}$	-----
$\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ año 36 min	1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 23^{+1}_{-2}$	$b_1 = 0.56 \pm 0.04$	-----
	2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 6.7 \pm 0.1$
	3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.0^{+0.2}_{-0.1}$	$b_2 = 37 \pm 3$	-----
$\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ año 5 h	1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 19 \pm 1$	$b_1 = 1.4 \pm 0.1$	-----
	2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 6.0 \pm 0.1$
	3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.19^{+0.05}_{-0.03}$	$b_2 = 25 \pm 1$	-----
$\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ año 1625 h	1 ^{ra} etapa.	$m_1 = 13.0^{+0.4}_{-0.9}$	$b_1 = 0.40 \pm 0.02$	-----
	2 ^{da} etapa	-----	-----	$R = 5.3 \pm 0.1$
	3 ^{ra} etapa	$m_2 = 0.09^{+0.05}_{-0.04}$	$b_2 = 23^{+1}_{-2}$	-----

Ahora, explicaremos los comportamientos observados con base en argumentos físicos. Para esto, primero se presentará un resumen del análisis de la figura VIII.27 que muestra la evolución del ión Ba^{2+} en sus diferentes estados de agregación y precipitación a partir del cambio en la intensidad de emisión del ión Eu^{2+} inmerso en cada uno de estos estados y, luego, se pasará a la explicación. Durante el análisis de esta figura, se estableció que: i) entre 0 y 36 minutos, la cantidad de dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí disminuye en alrededor de 25%, la cantidad de dipolos de Ba^{2+} dispersos sufre un ligero incremento menor al 5%, y aparece la fase cúbica metaestable de Ba^{2+} hasta alcanzar aproximadamente 10 u. a.; ii) entre 36 minutos y 5 h, los dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí disminuyen hasta agotarse, los dipolos de Ba^{2+} dispersos disminuyen en prácticamente el 50%, las fases cúbicas estable y metaestable de Ba^{2+} se incrementan casi al triple y en una mitad, respectivamente, y surge una fase metaestable tipo EuCl_2 que alcanza una intensidad de aproximadamente 10 u. a.; iii) de 5 a 1625 h,

las fases cúbicas estable y metaestable de Ba^{2+} siguen incrementándose hasta, en general, estabilizarse a partir de alrededor de 20 h, los dipolos de Ba^{2+} dispersos continúan disminuyendo hasta alcanzar un valor del 60% en relación a su valor en 5 h y de 30% en relación a su valor en 36 minutos, y se da un pequeño incremento en la proporción de la fase de $EuCl_2$ estabilizándose en alrededor de 20 h. De lo anterior, es posible inferir que el ión Ba^{2+} se encuentra en un estado de agregación y precipitación considerablemente distinto en los especímenes con los cuales se elaboraron las diferentes curvas de coloración. De este análisis, se concluye que; a 0 minutos de envejecimiento, el ión Ba^{2+} , aunque también constituye la fase cúbica estable, se encuentra principalmente en forma dipolar, tanto de dipolos lejanos como cercanos entre sí; a 36 minutos de añejamiento, al igual que a 0 minutos, si bien ya se encuentra presente la fase cúbica metaestable y se sigue observando la presencia de la fase cúbica estable, el ión Ba^{2+} se encuentra fundamentalmente también en estado dipolar; a 5 h de añejamiento predominan, sobre los dipolos dispersos y la fase tipo $EuCl_2$, las fases cúbicas metaestable y estable, ésta última en mayor cantidad que la primera, las cuales están a punto de estabilizarse (esto sucede a 10 h aproximadamente); a 1625 h, siguen predominando, pero en una cantidad un poco mayor que a 5 h, las fases cúbicas estable y metaestable.

A continuación, con ayuda del análisis anterior, se explicará el comportamiento de las curvas de coloración de la figura VIII.42.

Primera etapa. De la comparación de los valores de m_1 , mostrado en la tabla VIII.9, de los tres especímenes con menor tiempo de envejecimiento, y dado que el ión Ba^{2+} se encuentra en diferentes estados, es posible establecer que el hecho de que no exista un cambio aparente en la razón de formación de centros F, conforme el tiempo de añejamiento aumenta, se puede deber a que durante esta etapa de coloración la formación de estos centros está determinada principalmente por un mecanismo que no involucra su estabilización, mediante el atrapamiento de centros H, por el ión Ba^{2+} en sus diferentes estados de agregación y precipitación. Así, el autor de esta tesis propone que durante la primera etapa de coloración, la razón de formación de centros F está principalmente determinada por el atrapamiento, de los electrones generados por la irradiación, en vacancias de anión intrínsecas al cristal. Por otra parte, el hecho de que en el cristal envejecido térmicamente durante 1625 h se tenga una pendiente considerablemente menor siendo que, como se ha mencionado anteriormente, las impurezas, en cualquiera de sus estados, aún no juegan un papel determinante en la formación de centros F, puede ser explicado asumiendo que durante el tratamiento térmico de envejecimiento gran cantidad de las

vacancias de anión, presentes en el cristal por termodinámica, se pierden. Esto se explica más adecuadamente en la siguiente sección.

Segunda etapa. Comparando los valores de R de los diferentes especímenes estudiados, mostrados en la tabla VIII.9, se observa que son notablemente diferentes. De esto, es posible inferir que durante esta etapa del proceso de formación de centros F el estado de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} juega un papel determinante en la dinámica de formación de estos centros. Una tendencia observada, a partir de esta comparación, es que conforme el tiempo de envejecimiento térmico se hace más grande, el valor de R disminuye. Con base en el análisis de la evolución del estado del ión Ba^{2+} (realizado en la sección VIII.4.3.2 y resumido líneas arriba) la disminución en alrededor del 20% del valor de R del espécimen envejecido 36 minutos, en relación al valor de R del espécimen Q, puede ser atribuida tanto al decremento en la cantidad de dipolos de Ba^{2+} cercanos entre sí como también a la aparición de la fase cúbica metaestable de Ba^{2+} . De lo anterior, y sabiendo, como se ha mencionado en la sección VIII.4.4.3, que el ión Ba^{2+} en estado dipolar incrementa el valor de R (dicho de otro modo, la disminución en la cantidad de dipolos de Ba^{2+} ocasiona una disminución en el valor de R), se puede inferir que la fase cúbica metaestable estabiliza menos eficientemente, en relación a los dipolos, la formación de centros F mediante el atrapamiento de centros H. Por otro lado, si se compara el valor de R de las curvas correspondientes a 36 minutos y 5 h, se observa una disminución del 10% en el valor de R de la muestra más envejecida. Dicha disminución puede ser atribuida al incremento observado en la cantidad de las fases cúbicas estable y metaestable y a la disminución asociada de los dipolos de Ba^{2+} . Finalmente, el decremento en alrededor del 10% en el valor de R de la curva F del cristal envejecido 1625 h, en relación al valor de R de la curva F del cristal añejado 5 h, también puede atribuirse al ligero incremento observado de las fases cúbicas estable y metaestable así como a la disminución de la cantidad de los dipolos I-V de Ba^{2+} dispersos. De estas comparaciones, se podría inferir que la disminución en el valor de R es debida a que la cantidad de dipolos disponibles para favorecer la formación de centros F, por atrapamiento de centros H, decrece. En particular, se piensa que las fases químicas secundarias no juegan un papel importante en la conservación, por atrapamiento de centros H, de centros F. Sin embargo, es posible que en la superficie de estas fases se lleve a cabo el atrapamiento de centros H y que las deformaciones en la red cristalina creadas por estas fases incrementen la formación de centros F al requerirse menos trabajo para sacar un electrón del ión halógeno.

Tercera etapa. A partir de la comparación de los valores de las ordenadas al origen (b_2), que se muestran en la tabla VIII.9, se observa claramente que conforme el tiempo de irradiación aumenta el

límite de saturación de centros F, en la matriz de KCl, se hace menor. Si se considera, como ya se ha mencionado anteriormente en la sección VIII.4.4.3, que las impurezas en estado dipolar deforman localmente la red cristalina de tal manera que el límite de solubilidad de centros F se incrementa, entonces es posible que cuando estos dipolos se agreguen, disminuyendo las deformaciones locales en el cristal, el límite de solubilidad decrezca. Además de esto, en la tabla VIII.9 se ve que para las curvas de 0 y 36 minutos los valores de m_2 son prácticamente cero lo cual es consistente con el hecho de que en esta etapa de coloración la formación y destrucción de centros F se efectúan a casi la misma velocidad. Por otra parte, las pendientes m_2 de las curvas de 5 y 1625 h presentan un valor positivo considerable lo que indica que el proceso de formación de centros F se lleva a cabo a una velocidad mayor que su proceso de destrucción. La principal diferencia que existe en el estado de agregación y precipitación del ión Ba^{2+} entre los cristales añejados 0 y 36 minutos y los añejados 5 y 1625 h es que en los dos últimos la impureza se encuentra principalmente formando las fases cúbicas estable y metaestable. Considerando esta diferencia y, como se explicará en la siguiente sección, que las fases estables y metaestable constituyen precipitados en forma de partícula, se puede establecer lo siguiente: cuando se forma una fase química secundaria se crea una frontera de grano entre la red cristalina huésped y el precipitado secundario. Si la red de este precipitado es espacialmente incoherente con la red de la matriz, como pudiera pensarse que es el caso de las fases estable y metaestable a 5 h de añejamiento por la razones expuestas unos renglones más abajo, entonces existiría un gran desorden en esta frontera. En este trabajo, se piensa que este desorden ocasiona que en tales regiones la formación de vacancias por irradiación se efectúe de una manera más fácil que en otras regiones del cristal y, por lo tanto, se incremente la formación de centros F. La disminución en el valor de m_2 de la curva de 1625 h, en relación a la curva de 5 h, puede ser explicada considerando que como resultado del largo tratamiento térmico de envejecimiento las fases químicas estable y metaestable se vuelven coherentes respecto a la matriz. Con esto, el desorden en la interfase que forman estas fases con la red cristalina huésped se reduce y, como consecuencia de esto, decrece, en relación a 5 h, la razón de formación de centros F.

5. Conclusiones y discusión.

- i. Se observó similitud entre los valores de m_1 de las curvas F de los especímenes con tiempos de envejecimiento de 0 minutos, 36 minutos y 5 h. A partir de esto, se concluye que durante la primera etapa de coloración la razón de formación de centros F está determinada principalmente por el

atrapamiento de electrones, producidos por irradiación, en vacancias de anión intrínsecas termodinámicamente al cristal.

- ii. Se encontró una disminución en el valor de m_1 de la curva de coloración del cristal añejado por 1625 h, en relación a los valores de m_1 medidos para los tres cristales con menor tiempo de envejecimiento. De aquí, se puede proponer que el número de vacancias de anión intrínsecas al cristal, que están disponibles para la formación de centros F, ha disminuido después de tan largo tiempo de envejecimiento. Estas vacancias pueden desaparecer a través de su migración a la superficie del cristal o a sus fronteras de grano. Para corroborar o descartar esta proposición se sugieren dos experimentos futuros: i) obtener, a diferentes tiempos de envejecimiento térmico entre 0 y 1625 h, curvas de coloración F de un cristal de KCl sin impurificar y comparar sus valores de m_1 ; y ii) envejecer a 170°C, en un intervalo de 0 a 1625 h, un cristal de KCl sin impurificar y medir su densidad durante el envejecimiento.
- iii. Se observó una disminución en los valores de R de las curvas F conforme el cristal se añejaba. De esta disminución, se concluye que la desaparición de dipolos I-V, para formar parte de los precipitados de Ba^{2+} , origina un menor atrapamiento de centros H y, por lo tanto, una mayor recombinación de estos centros con los centros F. En otras palabras, el proceso de formación de las fases estable y metaestable sí influye en el cambio temporal observado en la razón de formación de centros F.
- iv. Se encontró una disminución, en relación a la curva de coloración del cristal templado, en los valores de R de los cristales añejados por 5 y 1625 h. Sabiendo que a estos tiempos, el ión Ba^{2+} se encuentra predominantemente formando las fases estable y metaestable se puede proponer que estas fases ya formadas no juegan un papel relevante en el atrapamiento de centros H y, por lo tanto, en la conservación de centros F. Por otro lado, también se puede proponer que los centros H sí se atrapen en la superficie de los precipitados formados por tales fases o en sus cercanías. Este atrapamiento sería facilitado por el desorden estructural relativo existente en las fronteras de grano entre los precipitados y la matriz y, también, por las deformaciones producidas en la red cristalina de la matriz cerca de estas fronteras. Este desorden y esta deformación ocasionarían que se requiriese menos trabajo para sacar un electrón del ión halógeno en la segunda etapa de la curva de coloración F.
- v. Se encontró que los valores de b_2 disminuyen conforme el tiempo de añejamiento aumenta, es decir, que el límite de saturación de centros F disminuye con el añejamiento. A partir de esto, se puede

proponer que las impurezas en estado dipolar, mayoritariamente existentes en el cristal recién templado, deforman localmente la red cristalina de tal manera que se necesita menos trabajo para sacar electrones de los iones Cl^- facilitándose, así, la formación de más centros F y, por ende, incrementándose el límite de solubilidad de estos centros. Conforme estos dipolos se agregan, como resultado del envejecimiento térmico, disminuyen las deformaciones locales en el cristal y, como consecuencia, el límite de solubilidad decrece.

- vi. Se observó que, a diferencia de las curvas de coloración correspondientes a los cristales envejecidos por 0 y 36 minutos, los valores de m_2 medidos para los cristales envejecidos por 5 y 1625 h no son nulos. También, se observó, que el valor de m_2 es mayor en el cristal envejecido por 5 h que en el cristal envejecido por 1625 h. La primera observación puede explicarse si se considera que los precipitados constituidos por las fases químicas secundarias estable y metaestable, y la matriz, son incoherentes espacialmente, ya que, en tal caso, las fronteras de grano correspondientes están desordenadas estructuralmente y, entonces, este desorden ocasionaría que, en dichas fronteras, la formación de vacancias por irradiación se efectúe de una manera más fácil que en otras regiones del cristal incrementándose, así, la formación de centros F. Ahora bien, la segunda observación se podría explicar aduciendo una transición, entre estados de incoherencia y coherencia espacial, debida al tratamiento térmico de envejecimiento.

Agradecimientos.

Agradezco, al Sr. Ricardo Guerrero por proporcionar el monocristal estudiado en este trabajo, a los Dres. Eduardo Andrade Ibarra, Oscar de Lucio Morales y Carlos Canto Escamilla por la determinación de las concentraciones de Ba^{2+} y Eu^{2+} y, a los Dres. Héctor Murrieta y José Manuel Hernández por la disposición a la discusión de este trabajo.

Anexo I.

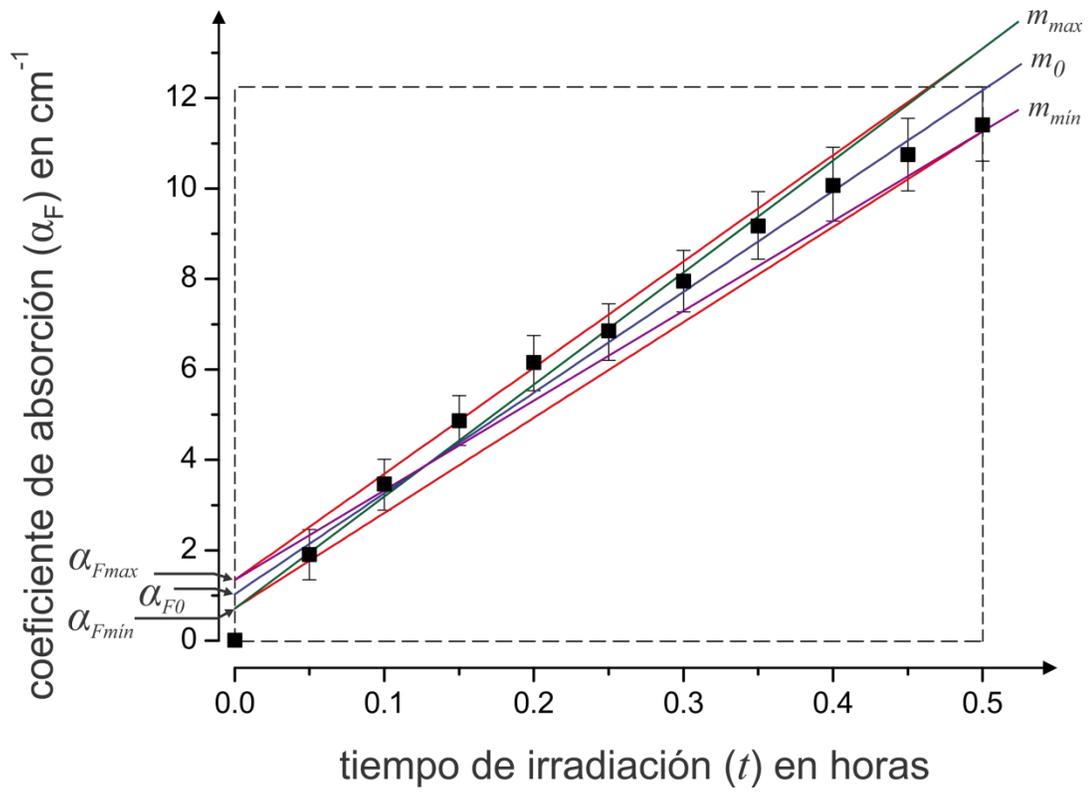
Obtención de las incertidumbres de las rectas de la primera y tercera etapa de las curvas de coloración F.

Para determinar las incertidumbres asociadas a los parámetros de cada una de las rectas con las que se modelaron las etapas primera y tercera de las curvas de coloración se utilizó el método (manual de IME, 1976) descrito a continuación.

Una vez que se cuenta con los datos experimentales, de los tiempos de irradiación (t) y de sus correspondientes coeficientes de absorción (α_F), se elabora una gráfica de α_F contra t . Una gráfica típica de la primera etapa de coloración se muestra en la única figura de este anexo. Nótese, en esta gráfica, las barras de incertidumbre que representan, en ella, los puntos experimentales. Cada una de estas barras consiste de un centro (cuadros negros) y de una “cota superior” y “una cota inferior”. Posteriormente, se hacen tres regresiones lineales. Una que se ajuste a los centros de las barras de incertidumbre (línea azul) la cual se caracterizará por su ordenada al origen α_{F0} y su pendiente m_0 otra, que se ajuste a las cotas superiores de las barras de incertidumbre y una más, a las cotas inferiores de estas barras (líneas rojas). A continuación, se marcan sobre la gráfica las intersecciones de estas dos últimas líneas con los límites (línea discontinua) de la región experimental, y se utilizan estas intersecciones para trazar dos rectas más (líneas verde y morada) tales que representen las líneas de pendiente máxima (m_M) y mínima (m_m) que son susceptibles de ser trazadas en el espacio definido por las rectas ajustadas a las cotas superiores e inferiores de las barras de incertidumbre y los límites de la región experimental. Estas líneas se extrapolan, en seguida, hasta que corten con el eje de α_F y se leen los valores de α_F correspondientes (α_{Fmax} y $\alpha_{Fmín}$). Luego, quedan determinados los valores experimentales de la ordenada al origen y la pendiente de la relación lineal que existe entre α_F y t , así:

$$\text{Ordenada al origen} = \alpha_{F0} \begin{matrix} +\alpha_{Fmax}-\alpha_{F0} \\ -\alpha_{F0}-\alpha_{Fmín} \end{matrix}$$

$$\text{Pendiente} = m_0 \begin{matrix} +m_{max}-m_0 \\ -m_0-m_{mín} \end{matrix}$$



Gráfica típica de la primera etapa de una curva de coloración F. Para mayor información véase el texto.

Referencias.

- Aguilar, M.G., García Solé, G.J., Murrieta, S.H. y Rubio, O. (1982) Effect of X-irradiation on the precipitated phases of Eu^{2+} in monocrystalline NaCl, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 68, 2, 63-67.
- Aguilar, M.G., Rubio, O., López, F.J., García Solé, J. y Murrieta, S.H. (1982) Optical absorption and fluorescence investigation of the precipitated phases of Eu^{2+} in KBr single crystals, *Solid State Comm.*, 44, 2, 141-144.
- Agulló López, F, López, F.J. y Jaque, F. (1982) Role of cation impurities on radiation-induced processes in alkali halides, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, 9, 227-252.
- Arizmendi, L., y Cabrera, J.M. (1979) Crecimiento de Monocristales de LiNbO_3 , *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 18, 6, 397-401.
- Blasse, G. (1973) *Phys. Stat. Sol.* 55b, K131.
- Brixner, L.H. y Ferretti, A. (1976) Eu^{2+} Fluorescence in BaCl_2 , *Journal of Solid State Chemistry*, 189, 111-116.
- Carrillo, E.H., Carrillo A H. y Rubio O. (1987) A Simple Geometric Model for Predicting Coherence between Matrix and Precipitated Phases in Alkali Halides Doped with Divalent Impurities, *Phys. Stat. Sol.*, 101, 315, 315-327.
- Comins, J.D. y Carragher B. O. (1981) Model of first stage F center production in alkali halides containing divalent cation impurities, *Phys Rev. B*, 24, 1, 283-294.
- Cooley, R.A. y Yost D.M. (1946) *Inorg. Synth.*, 271.
- Cotton, F.A. y Wilkinson, F.R.S. (1976) *Química Inorgánica Avanzada*. 5^{ta} reimpresión de la 2^{da} edición (LIMUSA, México D.F.).
- Cordero Borboa, A.E., Cano Corona, O., Clavel Hernández, A. y Orozco, E. (1986) X-ray diffraction study of the origin of the 410 nm emission band in Eu-doped NaCl, *J. Phys. C: Solid State phys.*, 19, 36, 7113-71120.
- Cordero Borboa A.E., Clavel Hernández A., Orozco E. y Cano Corona O. (1987) X-ray diffraction identification of the secondary phase responsible for the 407 nm emission band in $\text{NaCl}:\text{Sr}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20, 10, 1377-1383.
- Cordero-Borboa, A. E. y Unda-Ángeles, R. (2015) Epifluorescence microscopy: a sensitive tool for the studying the morphology and oriented growth of europium precipitates in KI single-crystal hosts, *Journal of microscopy* DOI: 10.1111/jmi. 12229.

- Cullity, B.D. (1978) *Elements of X-Ray Diffraction*, Second edition (ADDISON-WESLEY, EUA).
- Cusso, F., Murrieta S.H., Rubio, O. y López, F.J., (1983) Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. (In press).
- Czochralski, J., Z. Phys. Chem. (1918), 92, 219-221.
- De Boer J. H. (1937) Sobre la naturaleza de los centros de color en cristales de halogenuros alcalinos, Recuel des travaux chimiques des Pays Bas, 56, 301-309.
- Deshpande, A., Chandratillake, M., Hamblett, I., Newton, W., Patil, S., y Robinson, V. (1980) Bleaching of F-type centres in alkali halides (part. I: photobleaching in KCl at room temperature), J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 77, 135-142.
- Douglas, B.E., McDaniel, D.H. y Alexander J.J. (1994) *Conceptos y Modelos de Química Inorgánica*, Segunda edición (Reverté, España), p. 187.
- García Macedo, J.A. (1983) Efecto de la irradiación X en halogenuros alcalinos con impurezas divalentes. Tesis (Dr. en Física), Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, 122 páginas.
- García Solé, J., Zaldo, C. y Agulló López, F. (1981) Pb^{2+} as an optical probe to investigate clustering processes of M^{++} in alkali halides, Journal of Luminiscence, 24, 25, pp. 193-196.
- Gilat A. (2006) *Matlab Una introducción con ejemplos prácticos*, 3^{ra} edición (Reverté, Barcelona), p. 98.
- Glaser, G. y Lehfeldt, W. (1936) Gottinger Nachrichten 2, 91; (1937) G. Glaser, ibid 3, 31.
- Gueguzin, Y.E. (1983) *El Cristal Vivo* (Mir, Moscú), pp. 62-63.
- Hernández, A.J., Cory, W.K. y Rubio, O., (1979) A non-destructive method for determining the Eu^{2+} concentration in the alkali chlorides, Japanese Journal of Applied Physics, 18, 3, 533-538.
- Hewes, R.A. y Hoffman M.V. (1971) $4f^7-4f^7$ emission from Eu^{2+} in the system $MF_2 \cdot AlF_3$, J. Lumin., 3, 4, 261-280.
- Kao, K.J., Perlman, M.M. (1979) X-ray effects on cation impurity-vacancy pairs in $KCl:Eu^{2+}$, Phys. Rev. B, 19, 1196.
- Kittel, C. (1995) *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Tercera edición (Reverté, Barcelona), p. 191.
- Knox, R. (1959) Inversion symmetry of the M center, Phys. Rev. Lett., 2, 3, p. 87.
- Levine, I.N. (2001) *Química cuántica*, Quinta edición (Prentice Hall, Madrid) pp. 22-25.

- López, F.J., Murrieta, S.H., Hernández, A.J. y Rubio, O. (1980) Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu^{2+} in NaCl and KCl single crystals, *Phys. Rev. B*, 22, 12, 6428.
- Manual de IME (ed. 1976, Impreso en el Taller de Reproducciones de la Facultad de Ciencias, U.N.A.M.), pp. 27-31.
- Markham, J.J. (1966) *F centers in alkali halides*, First edition (Academic Press Inc., EUA).
- Medrano Pérez, C. (1983) Estudio de las fases precipitadas de Eu^{2+} en monocristales de RbCl y RbBr utilizando las técnicas de absorción óptica y fotoluminiscencia. Tesis (Dr. en Física), Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, 126 páginas.
- Merkle, L.D., Powell, R.C. y Wilson, T.M. (1978) Radiationless processes in $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 11, 3103-3119.
- Mollwo, E. (1935) *Nachr. Akad. Wiss. Gottingen*, 215; *Ann. Physik*, 29, 394.
- Muñoz, G. y Rubio, O. (1988) Radiation Damage in Europium Doped KBr, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, 847-861.
- Murrieta, S.H., Hernández, J.A. y Rubio, O. (1983) About the optical properties of the Eu-ion as an impurity in non-metallic crystals, A review *Kinam*, 5, 75-121.
- Owen, T. (2000) *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*, First edition (Agilent Technologies, German).
- Pauling, L. (1959) *General Chemistry*, Second edition (W. H. Freeman & Co., San Francisco), pp. 234, 640.
- Ramos, B., Cruz, E., Hernández, J.A. y Murrieta, S.H. (1998) Room temperature F coloring of lead doped NaCl as a function of radiation intensity and impurity concentration, *Radiat. Phys. Chem.*, 5, 6, 643-648.
- Rayner Canham, G. (2000) *Química Inorgánica Descriptiva*. Segunda edición (Pearson Educación, México D.F.).
- Rodríguez, R. y Muñoz E. (1991) El centro F como tema útil en las cursos de física moderna, *Revista Mexicana de Física*, 37, 4, 784-795.
- Rubio, O., Flores, C., Murrieta, S.H. y Hernández, A.J. (1982) Influence of concentration and aggregation-precipitation state of divalent europium in the room-temperature coloring of KCl, *Phys. Rev. B*, 26, 4, 2199-2207.

- Rubio, O. y Murrieta, S.H., (1983) On the effect of X-irradiation on impurity vacancy dipoles and the influence of their aggregation precipitation state in the room temperature coloring of the alkali halides, *Revista Mexicana de Física*, 1, 1-39.
- Rubio, O., Murrieta, S.H., Hernández, A.J. y López, F. (1981) Addendum to optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu^{2+} in NaCl and KCl single crystals", *Phys. Rev. B*, 24, 8, 4847-4851.
- Rubio, O., Murrieta, S.H., Powell R.C. y. Sibley W.A. (1985) $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ energy transfer in NaCl, *Phys. Rev. B*, 31, 1, 59-67.
- Rubio, O. Ruíz Mejía, C., Oseguera, U.V. y Murrieta S.H. (1980) *J. Chem. Phys.*, 73, 53.
- Pascual, J.L. y Agulló López, F. (1977) Influence of concentration and aggregation state of lead on the room-temperature coloring of NaCl and KCl, *Cryst. Latt. Def.*, 7, 161, pp. 161-175.
- Schulman, J.H. y Dale Compton, W. (1962) *Color Centers in Solids* in International Series of Monographs in Solid State Physics, (eds. Smoluchowski, R. y Kurti, N., Macmillan Co., New York).
- Seitz, F. (1946) Color centers in alkali halides crystals, *Rev. of Modern Physics*, 18, 3, 384-408.
- Seitz, F. (1954) Color centers in alkali halides crystals. II, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1, 7-93.
- Sibley, W. A., Pooley, D. (1974) Radiation studies of materials using color centers, Reprinted form *Treatise on Materials Science and Technology*, 5, Academic Press, Inc. New York, 46-128.
- Siemens D5000 Diffractometer Manual (1989). Siemens AG (Publisher). Printed in Karlsruhe, Federal Republic of Germany, pp. 2-1, 3-1.
- Sonder, E. y Sibley, W. (1972) Point defects in solids (edited by J. H. Crawford Jr. and L. M. Slifkin); Plenum New York.
- Sosa Fonseca, Rebeca (1993) Estudio de las propiedades ópticas de iones de Eu^{2+} en monocristales de $\text{KCl}:\text{Ba}^{2+}:\text{Eu}^{2+}$ por medio de la técnica de espectroscopia laser en tiempos resueltos. Tesis (maestro en Física), Universidad Autónoma Metropolitana, Instituto de Física, 109 páginas.
- Sugar, J. y Spector, N. J. (1974) *Opt. Soc. Am.*, 64, 1484.
- Suzuki, K. (1955) X-ray studies on the structures of solid solutions NaCl-CaCl₂, *Journal of the Physical Society of Japan*, 10, 9, 794-804.
- Suzuki, K. (1961) X-ray studies on precipitation of metaestable centers in mixed crystals NaCl-CdCl₂, *Journal of the Physical Society of Japan*, 16, 1, 67-76.

- Swamy Rao, K. N. y Parasnis, A. S. (1977) Oriented growth of BaCl₂-phases in crystals of NaCl-1% BaCl₂, *Philosophical Magazine*, 36, 2, 265-278.
- Townsend, P.D. y Kelly, J.C. (1973) *Colour centres and imperfections in insulators and semiconductors* (eds. Douglas F. Brewer & M.A., D. Phil., Sussex University Press, UK).
- Van Doorn C. Z. (1957) Philips Research Rept., 12, 309.
- Van Doorn, C. (1960) Thermal equilibrium between F and M centers in potassium chloride, *Phys Rev. Lett.*, 4, 5, 236.
- Van Doorn, C. Z. and Y. Haven (1956) Philips Research Rept., 11, 479.
- Verdigué, H., Hernández, J. M., Flores, C., Murrieta, H. (1991) Precipitation of Ba²⁺ ions in KCl using Eu²⁺ as an optical probe, *Phys. Rev. B.*, 43, 2, 1781-1786.
- Yacamán, M.J. y Basset, G.A. (1976) *J. Appl. Phys.*, 47, 2313.