

**Centro de Investigación en Física  
Universidad de Sonora**

BIBLIOTECA

C.I.F.-U.S.

UNIVERSIDAD DE SONORA

**“Caracterización Espectroscópica de defectos  
de impureza e inducidos por radiación UV de  
baja energía y rayos X en películas de  
KCl:Eu<sup>2+</sup>”**

**Tesis que para obtener el grado  
de Maestría en Ciencias  
(Física)**

**presenta**

**L. F. Ricardo López Esparza**

**Dirigida por: Dr. Raúl Aceves Torres**

**Hermosillo, Sonora, agosto de 2000**

7M068

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## Agradecimientos

Agradezco a mi esposa Areli por su gran apoyo durante todos estos días de trabajo en la maestría y por acompañarme muchas veces en mis desvelos. A mis hijas Heidi y Hessdin por soportar mis ausencias de sus juegos y paseos. Mil besos, morenas.

Agradezco a mi asesor de tesis, Dr. Raúl Aceves Torres por su guía y paciencia en el desarrollo de este trabajo de tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por concederme una beca durante los años 1997-1999, sin su apoyo me hubiera sido imposible realizar los estudios de maestría.

Agradezco también, a la Universidad de Sonora a través de la Dirección de Desarrollo Académico por concederme una licencia con goce de sueldo durante el semestre 2000-1 para terminar el presente trabajo de tesis. Con su apoyo pude avanzar en el conocimiento.

Agradezco a Jesús Morán y a Margarita Atondo por su asistencia técnica incondicional a un servidor.

Agradezco al Dr. Raúl García Llamas por permitirnos el uso de la evaporadora y a Carlos Luna por su asistencia técnica en la elaboración de las películas.

Agradezco a Manuel L. Quevedo y A. Mohamed del Departamento de Química de la North Texas University por el apoyo técnico en las medidas de difracción e imágenes SEM.

Un agradecimiento especial a los miembros del Comité de Tesis: Dr. Ricardo Rodríguez M., Dr. Rodrigo Meléndrez A. y Dr. Raúl Pérez S. Por su valiosas observaciones, comentarios y correcciones sugeridas para mejorar el contenido y presentación de este manuscrito.

No quiero dejar de reconocer el ejemplo de trabajo y dedicación de todos mis maestros del Depto. de Investigación en Física y del Depto. de Física de esta Universidad. Gracias por animarme.

# CONTENIDO

<b>Lista de figuras</b>	ii
<b>Lista de tablas</b>	iii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 Antecedentes y aspectos teóricos</b>	<b>4</b>
1.1 Antecedentes	4
1.2 Estructuras cristalinas	6
1.3 Estructura del cloruro de potasio (KCl) puro	6
1.4 Iones de $\text{Eu}^{2+}$ en la matriz de un HA	8
1.5 Aspectos generales de la teoría de campo cristalino	8
1.6 Centros de color	9
1.7 Algunos aspectos básicos de espectroscopía óptica de átomos en un campo de radiación	12
1.7.1 Sistemas atómicos en un medio dieléctrico	14
1.7.2 Ecuación de Smakula	15
<b>CAPÍTULO 2 Desarrollo y técnicas experimentales</b>	<b>17</b>
2.1 Elaboración de las películas	17
2.1.1 Preparación de las películas de $\text{KCl:Eu}^{2+}$	17
2.2 Preparación del sustrato	17
2.3 Técnicas y procedimiento experimental	19
2.3.1 Luminiscencia	20
2.3.2 Absorción óptica y reflectancia	20
2.3.3 Termoluminiscencia y centros de color	23
2.3.3.1 Decaimiento termoluminiscente	23
<b>CAPÍTULO 3 Resultados experimentales</b>	<b>28</b>
3.1 Experimentos de fluorescencia	29
3.2 Experimentos de absorción óptica	34
3.3 Experimentos de termoluminiscencia	35

<b>CAPÍTULO 4 Discusión de resultados</b>	<b>42</b>
4.1 Incorporación del ion $\text{Eu}^{2+}$ en la red de $\text{KCl:Eu}^{2+}$	42
4.2 Producción de defectos	42
4.3 Caracterización de defectos	45
4.3.1 Defectos inducidos por la radiación UV	45
4.3.2 Defectos generados por rayos X	48
<b>Conclusiones</b>	<b>53</b>
<b>Referencias</b>	<b>55</b>

## Lista de figuras

- 1.1 Estructura del cloruro de sodio (NaCl). El ion negativo ( $\text{Cl}^-$ ) está representado por la esfera mayor, el ion positivo ( $\text{Na}^+$ ) por la esfera menor.
- 1.2 Representación esquemática del rompimiento de la degeneración de los niveles D del ion de  $\text{Eu}^{2+}$ .
- 1.3  $\text{Eu}^{2+}$  en la red cristalina de KCl y surgimiento de vacancias.
- 1.4 El centro F en un diagrama bidimensional.
- 1.5 Modelos para los centros M y R de agregados en KCl de acuerdo a Van Doorn y Haven [37]
- 1.6 Representación bidimensional de un centro  $F_z$  en un cristal cúbico según Seidel and Wolf [38].
- 2.1 Diagrama del sistema de evaporación utilizado para la elaboración de las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .
- 2.2 Esquema óptico a bloques del FluoroMax. 1. Monocromador de excitación, 2. Compartimento de la muestra, 3. Monocromador de emisión.
- 2.3 A) Esquema del sistema óptico del espectrómetro Perkin Elmer Lambda 19. R indica compartimento de referencia. M indica compartimento de muestra. B) Esfera de integración para medidas de reflectancia difusa y especular. CE es el puerto de la componente especular, PM es el puerto de muestra, CR es la celda de referencia y ML es el porta cubeta para muestras líquidas.
- 2.4 Diagrama esquemático de excitación y estimulación térmica en un material termoluminiscente. (Cinética de primer orden)
- 2.5 Procedimiento esquemático de generación de defectos y medidas de TL

- 3.1 Espectro de difracción de rayos X típico de las películas delgadas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ , el significado de las curvas se discute en el texto. La clasificación de planos fueron obtenidos de [6].
- 3.2 Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película.
- 3.3 Espectro de excitación de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película con longitud de onda de emisión en 418 nm.
- 3.4 Espectro de emisión de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película con longitud de onda de excitación en 360 nm.
- 3.5  $10Dq$  a RT para diferentes películas.
- 3.6 Estructura vibrónica para  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película
- 3.7 Absorción óptica de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película delgada.
- 3.8 Espectro TL de una película irradiada con luz UV de 250 nm. El tiempo de irradiación se indica en la figura en unidades de minutos.
- 3.9 Espectro de TL obtenido excitando con rayos X a diferentes tiempos. El número en las diferentes curvas indica el tiempo de irradiación en minutos.
- 3.10 Variación del área bajo la curva de TL contra tiempo de irradiación con rayos X (cuadros) y UV de 250 nm (círculos abiertos).
- 3.11 Espectros de TL de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película obtenidos al irradiar con rayos X y UV de 250 nm a los tiempos indicados.
- 3.12 Curvas de TL después de un minuto de irradiación con rayos X. Curvas llena y segmentadas son los ajustes, círculos abiertos son datos experimentales.
- 3.13 Curvas de TL después de irradiación con UV de 250 nm durante 10 minutos. Curvas llena y segmentadas son ajustes, círculos abiertos son datos experimentales

- 3.14** Espectro de excitación de creación de defectos por luz UV en  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película.
- 4.1** Espectros típicos normalizados de TL para películas y cristales en bulk de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . La irradiación en ambos casos es con rayos X de 20 kV durante 1 minuto.
- 4.2** Espectros típicos normalizados de TL para películas y monocristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . La irradiación fue con UV de 250 nm durante 10 minutos para la película y 30 segundos para el monocristal.
- 4.3** Barrido térmico hasta 150 °C (curva llena) y fotoestimulación con luz de 550 nm (puntos) durante 15 minutos.
- 4.4** Barrido térmico hasta 150 °C (curva llena) y fotoestimulación con luz de 650 nm (puntos) durante 15 minutos.
- 4.5** Barrido térmico hasta 150 °C (curva llena) y fotoestimulación con luz de 730 nm (puntos) durante 15 minutos.
- 4.6** Irradiación durante un minuto con rayos X y posterior barrido térmico hasta 150 °C (curva llena). Fotoestimulación con luz de 550 nm durante 15 minutos (círculos unidos).
- 4.7** Irradiación durante un minuto con rayos X y posterior barrido térmico hasta 150 °C (curva llena). Fotoestimulación con luz de 650 nm durante 15 minutos (círculos unidos).
- 4.8** Irradiación durante un minuto con rayos X y posterior barrido térmico hasta 150 °C (curva llena). Fotoestimulación con luz de 730 nm durante 15 minutos (círculos unidos).
- 4.9** Espectro de TL para sustrato de cuarzo sometido a irradiación con rayos X, barrido térmico hasta 150 °C y fotoestimulación con luz de 650 nm.



## Lista de tablas

- 3.1** Valores para la posición del centro de gravedad de las bandas de alta y baja energía del espectro de excitación, así como la división  $10Dq$  y el corrimiento de Stokes a RT.
- 3.2** Temperatura del pico de TL, energía de activación y factor de frecuencia de  $KCl:Eu^{2+}$  en película irradiada con rayos X y con UV de 250 nm.

## INTRODUCCIÓN

Los sólidos cristalinos del tipo de los halogenuros alcalinos (NaCl, KCl, KBr, RbBr, etc.) son sin duda, sistemas cuya estructura es relativamente simple (cúbica). Esta sencillez ha permitido desarrollar modelos teóricos que complementados con medidas experimentales explican una gran cantidad de procesos y fenómenos físicos. Es posible entonces, comparar las predicciones teóricas con esos resultados experimentales y establecer el alcance de los modelos propuestos. Desafortunadamente, esta correlación es difícil para muchos sistemas sólidos, debido en parte a la complejidad de su estructura cristalina y el tipo de interacción atómica. Sin embargo, la experiencia e información que se obtenga de los halogenuros alcalinos (HA), puros o dopados con impurezas, han sido y son de gran utilidad para comprender las propiedades físicas de sólidos más complicados y aún de nuevos materiales que se requieren para diversas aplicaciones tecnológicas.

El interés en el estudio de estos materiales en las últimas décadas disminuyó apreciablemente debido a las pocas expectativas de aplicaciones que los investigadores de la época percibían en los HA. Actualmente su estudio ha recobrado un renovado interés debido al espectro tan amplio de aplicaciones en los que estos materiales pueden ser utilizados. En particular, este interés se ha presentado para HA tanto monocristalinos [1-5] como policristalinos [6] dopados con impurezas de europio, y se ha extendido también al estudio de diversos materiales iónicos (BaFX, [X=Br, Cl]) dopados con la misma impureza [5,7].

Las aplicaciones para monocristales varían desde dosímetros personales para detección de bajas dosis de radiación ionizante y no ionizante [2], así como radiación en la región actínica del espectro electromagnético [3], pasando por las memorias ópticas utilizando luminiscencia fotoestimulada [4,5] y placas bidimensionales de rayos X [6,7].

Las diferentes técnicas empleadas en las diversas aplicaciones tecnológicas, tienen en común que los procesos responsables de las propiedades foto- o termo estimuladas se basan en la generación previa de defectos (centros de color [F, F<sup>+</sup>, F<sub>2</sub>, etc.], V<sub>k</sub>, H, etc.) producidos durante la irradiación (rayos X, β, UV, etc.) de los materiales bajo estudio.

El proceso de generación de defectos puede separarse en dos etapas, dependiendo de la energía de la fuente de radiación: los que son generados por radiación ionizante (rayos X, rayos  $\gamma$ , haz de electrones, haz de neutrones, etc.) y aquellos que son generados por radiación no ionizante, como la radiación ultravioleta (UV). Se acepta que el fenómeno de creación de defectos por la radiación ionizante en HA involucra la formación primaria de pares electrón-hueco, surgiendo así centros F y H en HA puros y centros  $F_z$  debidos a la presencia de impurezas en muestras dopadas [8]. En el caso particular de radiación no-ionizante, los estudios recientes de luminiscencia térmica (TL) [8-11] y ópticamente estimulada (OSL) [12] en cristales halogenuros alcalinos puros y dopados con iones de europio e irradiados con luz UV, han mostrado la existencia de centros de color (centros F,  $F_z$ , etc.) a pesar de que la energía asociada a esta radiación se encuentra por debajo de la región de excitón del material. En este caso, el mecanismo de formación de los centros generados por la radiación no es del todo comprendido y a la fecha no hay un acuerdo general sobre el proceso que lleva a la formación de centros tipo F por la radiación UV de baja energía.

El creciente interés de la microelectrónica y de la óptica integrada en miniaturizar los diseños ha estimulado la investigación de los HA en forma de películas delgadas [13 – 17]. Este aspecto ha recibido poca atención a pesar de las ventajas que ofrece la preparación, el estudio y las aplicaciones tecnológicas que las películas tienen sobre los materiales monocristalinos.

En una película muy delgada las dos superficies están tan cercanas una a la otra que pueden tener una influencia decisiva en las propiedades y procesos físicos del material. Estas propiedades difieren de las correspondientes del “bulk”. La disminución de la separación entre las superficies, y su interacción mutua, puede resultar en la aparición y/o modificación de un nuevo fenómeno. Por otro lado, la reducción de una dimensión de un material en un orden de solo varias capas atómicas crea un sistema intermedio entre macrosistema y sistema molecular, aportando así un método de investigación de la naturaleza microfísica de diversos procesos.

Siguiendo la metodología aplicada en el estudio de los HA tridimensionales y para conocer el efecto que sobre la formación de defectos puntuales por radiación se produce en las películas delgadas, en este trabajo de tesis estudiaremos las características espectroscópicas de películas delgadas de  $KCl: Eu^{2+}$  irradiados con luz UV y rayos X, utilizando técnicas experimentales como la TL integrada, así como la fluorescencia y la absorción óptica a diferentes temperaturas, con el objeto de conocer el efecto de la radiación ionizante y no ionizante sobre las películas, los procesos de formación de

defectos y comparar y correlacionar estos procesos con aquellos correspondientes con los monocristales.

El presente trabajo es un estudio experimental y está estructurado procurando la comprensión y significado de las cantidades físicas y de los experimentos realizados, sin caer en complejidades matemáticas. En el capítulo uno se presentan algunos antecedentes y aspectos teóricos tales como estructuras cristalinas, el campo cristalino, una revisión sencilla de los tipos de centros que se pueden formar en los HA y absorción óptica. El equipo experimental utilizado y las condiciones de medida son delineados en el capítulo dos. En el capítulo tres se presentan y describen los resultados experimentales que se obtuvieron de las medidas de fluorescencia, absorción óptica y termoluminiscencia (TL), tanto para irradiación con rayos X como para UV. En el capítulo cuatro se analizan estos resultados y se discute una posible interpretación en términos de generación de centros tipo F por radiación. Al final, se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación, la posibilidad de mejorar este tipo de películas y las perspectivas de investigación que se generan de este trabajo de tesis.

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES Y ASPECTOS TEORICOS

### 1.1 Antecedentes

Los iones de tierras raras tienen en común que la capa electrónica  $4f$ , es incompleta. Esta configuración electrónica produce un gran número de niveles y la transición entre ellos da un espectro de muchas líneas distribuidas en una región amplia del espectro electromagnético. En particular, el ion europio divalente tiene una capa  $4f$  medio llena que da lugar a un estado base  $^8S_{7/2}$ . El espectro de absorción del ion  $\text{Eu}^{2+}$  en cristales HA consiste generalmente de dos bandas anchas que se extienden desde el visible hasta la región UV del espectro electromagnético. La excitación del ion  $\text{Eu}^{2+}$  con luz de cualesquiera de las dos bandas de absorción produce una banda ancha de emisión cuyo pico depende fuertemente del tipo de cristal huésped en el que el ion  $\text{Eu}^{2+}$  ha sido incorporado. Esta luminiscencia es la misma si la longitud de onda de la radiación de excitación está en la región de alta energía o en la región de baja energía [18]. Debido a este hecho, existe bastante interés en europio divalente en varios huéspedes para ser usado como un material fósforo, ya que este tipo de sistemas pueden utilizarse como dispositivos ópticos para convertir luz UV (no visible) en visible, con una eficiencia muy cercana al 100%. Los huéspedes más utilizados para incorporar este ion son los HA [18] debido en parte a su sencilla estructura cristalográfica.

Existen varias desventajas en determinadas aplicaciones empleando materiales en "bulk", tales como: el tamaño y limitaciones de forma, dificultad de crecimiento, funcionamiento dependiendo de la orientación, alto precio, etc. Estas desventajas pueden ser superadas usando la correspondiente película análoga. Adicionalmente, se tiene la posibilidad de sistemas de multicapas que permiten materiales que no pueden existir en "bulk".

La mayoría de las propiedades físicas de películas delgadas utilizadas en la práctica dependen en un grado considerable de la estructura de la misma. Las películas pueden tener varias estructuras cristalográficas dependiendo de las condiciones bajo las que se crecieron. Actualmente se sabe que el crecimiento de una película por evaporación puede ser dividido en varias etapas:

- (1) Nucleación, durante la cual se forman pequeños núcleos que están estadísticamente distribuidos sobre la superficie del sustrato.
- (2) Crecimiento del núcleo y formación de mayores islas, que muchas veces tienen la forma de pequeños cristales (microcristales).
- (3) Unión de las islas y formación de una red más o menos conectada conteniendo canales vacíos.
- (4) Llenado de los canales.

El crecimiento de los microcristales puede estar orientado en diferentes formas. Se puede tener una película en la que los ejes individuales de los microcristales están distribuidos aleatoriamente. Otra posibilidad es que un eje particular de todos los cristallitos esté orientado aproximadamente en la misma dirección. En el caso de sustratos monocristalinos la película se forma siguiendo el mismo patrón. Este fenómeno se le llama "epitaxia". Si la epitaxia se da en sustrato monocristalino de la misma sustancia se denomina "autoepitaxia"; si el sustrato es otra sustancia diferente (digamos Ag en NaCl) el fenómeno se llama "hetero-epitaxia".

Recientemente, se han realizado diversos estudios para caracterizar películas de HA puros y dopados así como de materiales iónicos obtenidas por diferentes técnicas; Rubo y colaboradores [19] han estudiado las bandas de absorción óptica en películas de KCl dopadas con  $\text{In}^{2+}$  y  $\text{Tl}^{2+}$ . De estos estudios se observa que las bandas de absorción son similares a las correspondientes en cristales simples. Por su parte, Baluka, M. and Wyrostek, A. [20] observan que en el espectro de reflectividad de películas delgadas de KCl dopadas con iones de Ag y Cu, el borde de la absorción se desplaza en dirección de menores energías a medida que se incrementa el contenido del metal. En películas de KCl y NaCl se han estudiado el tipo de defectos inducidos por bombardeo de electrones [16, 21]. En estos estudios se han identificado centros F y M. Por otro lado, en bicapas KCl:LiF irradiadas con electrones de baja energía se presenta una gran concentración de centros de color inducidos por la radiación. En KCl se han logrado identificar centros F,  $F_2$  y  $F_3$  mientras que en LiF se identifican centros  $F_2$  y  $F_3^+$  [22]. La fabricación y caracterización por diversas técnicas de películas epitaxiales y heteroepitaxiales de materiales iónicos y HA [23-25] han sido estudiados sobre diferentes sustratos. En estos trabajos se estudia la configuración atómica más estable y se encuentra un modo de crecimiento en capas más favorable que en islas. La eficiencia de formación de centros en el caso de KCl:LiF depende al parecer de la temperatura del sustrato durante el crecimiento de la película [16]. El comportamiento de centros H no relajados producidos durante el decaimiento de excitón y su posterior decaimiento y

formación de centros F en las fronteras de los policristales de una película de nanoestructuras de HA dopadas es estudiado mediante luminiscencia fotoestimulada [26].

En la búsqueda de posibles aplicaciones como nuevos materiales optoelectrónicos, se han producido HA en multicapas de LiF/NaF e irradiados con electrones para obtener profundidad de perfiles de centros de color [27]. También se han estudiado películas delgadas de HA dopadas como posibles medios activos para almacenamiento y lectura de información [28]. Así mismo, se ha explorado la probabilidad de usar películas de fluoruros alcalinos como guías de onda activas [29], y se han estudiado aspectos de eficiencia cuántica de fotoemisión en fotocátodos recubiertos con películas de HA, óxidos y compuestos inorgánicos [30].

Las propiedades básicas de cristales en películas delgadas son muchas veces las mismas del material en bulk. Por tal motivo, en este capítulo discutiremos brevemente algunos detalles de la teoría de estructuras cristalinas infinitas, la forma en que la impureza divalente  $\text{Eu}^{2+}$  se integra en la estructura de un HA, aspectos generales de campo cristalino, algunos defectos puntuales y varios aspectos de interacción radiación-materia, los cuales serán utilizados en este trabajo de tesis.

## 1.2 Estructuras cristalinas.

Si los átomos constituyentes de un material sólido se organizan en un patrón ordenado periódico se dice que es cristalino.

La distribución de átomos en un cristal ideal –uno sin defectos estructurales tales como vacancias, impurezas, o fronteras de grano, puede ser representada por una red de puntos en el espacio, definida por un conjunto infinito de vectores de red

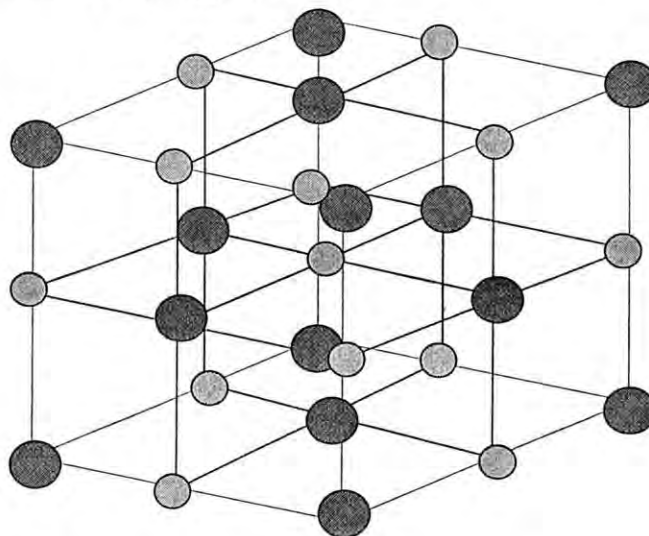
$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

donde  $n_1, n_2, n_3$  son enteros (positivos, negativos o cero). Los tres vectores primitivos  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , definen un paralelepípedo denominado celda unitaria, la repetición de la cual a través de todo el espacio genera la red periódica. Los planos que forma la red cristalina se pueden identificar mediante los *índices de Miller* ( $hkl$ ). Para un cristal cúbico,  $1/h, 1/k, 1/l$ , son los interceptos del plano ( $hkl$ ) con los ejes  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  respectivamente, así que la ecuación del

plano puede escribirse como  $\frac{x}{1/h} + \frac{y}{1/k} + \frac{z}{1/l} = 1$ . Alternativamente, dados los interceptos  $(n_1, n_2, n_3)$  en los ejes, los índices de Miller están definidos como los enteros más pequeños que tienen la razón  $(1/n_1) : (1/n_2) : (1/n_3)$ . De esta manera, la terna resultante  $(hkl) = (M/n_1, M/n_2, M/n_3)$  son los índices de Miller, donde  $M$  es el mínimo común denominador de  $1/n_1, 1/n_2, 1/n_3$ .

### 1.3 Estructura del cloruro de potasio (KCl) puro.

Los cristales halogenuros alcalinos cristalizan en dos estructuras cristalográficas, la *fcc* representada por el NaCl y la *bcc* tipo CsCl. En estos materiales, el ion positivo (catión) es uno de los metales alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ , o  $\text{Cs}^+$ ) y el ion negativo (anión), uno de los halógenos ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , o  $\text{I}^-$ ). La estructura del cloruro de potasio consiste en igual número de iones de cloro y de potasio colocados en puntos alternos de una red cubica simple, en tal forma que cada ion tiene seis vecinos de la otra clase como vecinos cercanos como se ilustra en la figura 1.1.



**Figura 1.1** Estructura del cloruro de sodio (NaCl). El ion negativo ( $\text{Cl}^-$ ) está representado por la esfera mayor, el ion positivo ( $\text{Na}^+$ ) por la esfera menor.

La idea de que los halogenuros alcalinos están compuestos de iones localizados distorsionados ligeramente esta confirmada por experimentos de difracción de rayos X y cálculo de estructura de bandas [31].



## 1.4 Iones de $\text{Eu}^{2+}$ en una matriz HA.

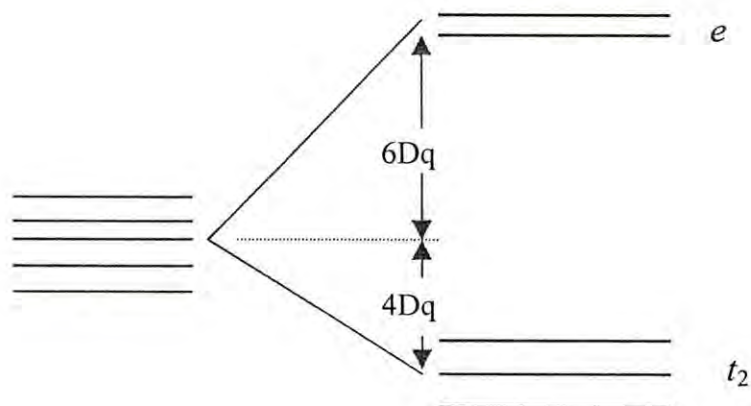
La introducción del ion  $\text{Eu}^{2+}$  en un cristal HA es de forma sustitucional, es decir, este sustituye a uno de los iones alcalinos de la red ( $\text{K}^+$  en KCl), y se crea simultáneamente una vacante de catión que preserva la neutralidad local de carga eléctrica. Esta vacante de ion positivo puede ocupar diferentes posiciones alrededor de la impureza divalente. Rubio *et al* [32, 33] por medio de experimentos de resonancia paramagnética electrónica (EPR) establecieron que la vacante se encuentra en uno de los primeros vecinos del ion  $\text{Eu}^{2+}$  ocupando en los HA un sitio de naturaleza fundamentalmente cúbica.

## 1.5 Aspectos generales de la teoría de campo cristalino.

La familia de los lantanidos ( a los que pertenece el  $\text{Eu}^{2+}$ ) tienen orbitales  $f$  internos que son menos influenciados por el campo cristalino que los orbitales  $d$ . El espectro que surge de electrones internos se llama espectro de campo cristalino. Este espectro, es reconocido por su baja intensidad y su ocurrencia en la región espectral abajo de  $50000 \text{ cm}^{-1}$ .

Como discutimos en las secciones anteriores, el ion  $\text{Eu}^{2+}$  se introduce en la red cristalina de KCl sustituyendo al ion alcalino  $\text{K}^+$ . De esta forma, el ion  $\text{Eu}^{2+}$  tiene a seis iones de  $\text{Cl}^-$  como primeros vecinos. En esta simetría cúbica, los orbitales de un electrón  $f$  caen en dos grupos [34]: el orbital triplemente degenerado,  $t_{2g}$ , y el orbital doblemente degenerado,  $e_g$ . La diferencia de energía entre estos dos orbitales se le llama  $10Dq$  (ver figura 1.2 ):

$$10Dq = |E(e) - E(t_2)|.$$

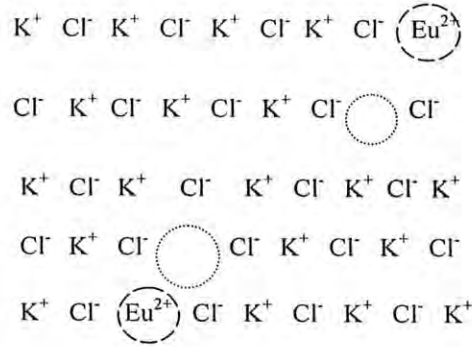


**Figura 1.2** Representación esquemática del rompimiento de la degeneración de los niveles D del ion de  $\text{Eu}^{2+}$ .

Un modelo electrostático con cargas puntuales  $-Ze$  a primeros vecinos predice correctamente que los estados  $e$  tienen mayor energía en simetría octahedral que los estados  $t_2$  [34]. Esta separación de niveles ha sido calculado para el caso de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en material en "bulk" por Hernández et al [18] encontrando un valor de  $12250 \text{ cm}^{-1}$  para este material a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

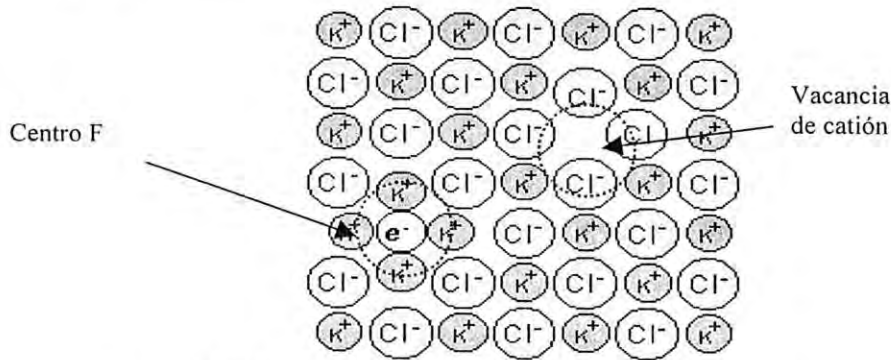
## 1.6 Centros de color

Un defecto en un sólido cristalino es cualquier región donde el arreglo microscópico de iones difieren del de un cristal perfecto, y que además aportan bandas de absorción donde normalmente no las hay, se conoce como centro de color. En tres dimensiones estos defectos pueden ser puntuales o extendidos. Los defectos puntuales (algunos de los cuales son discutidos en este trabajo) se caracterizan por estar muy localizados, en pocas distancias de red. Los defectos pueden ser del tipo Schottky (igual número de vacancias de ion positivo y negativo) o de tipo Frenkel (igual número de vacancia de ion e intersticiales del mismo signo). En el caso de la impureza divalente  $\text{Eu}^{2+}$  en la red cristalina del  $\text{KCl}$ , esta fuerza vía neutralidad de carga la creación de una vacancia de  $\text{K}^+$  por cada  $\text{Eu}^{2+}$  incorporado substancialmente dentro de la red en un lugar donde se encontraba un  $\text{K}^+$  como se muestra en la figura 1.3. La neutralidad de carga requiere que aparezcan igual número de vacancias o de



**Figura 1.3**  $Eu^{2+}$  en la red cristalina de KCl y surgimiento de vacancias

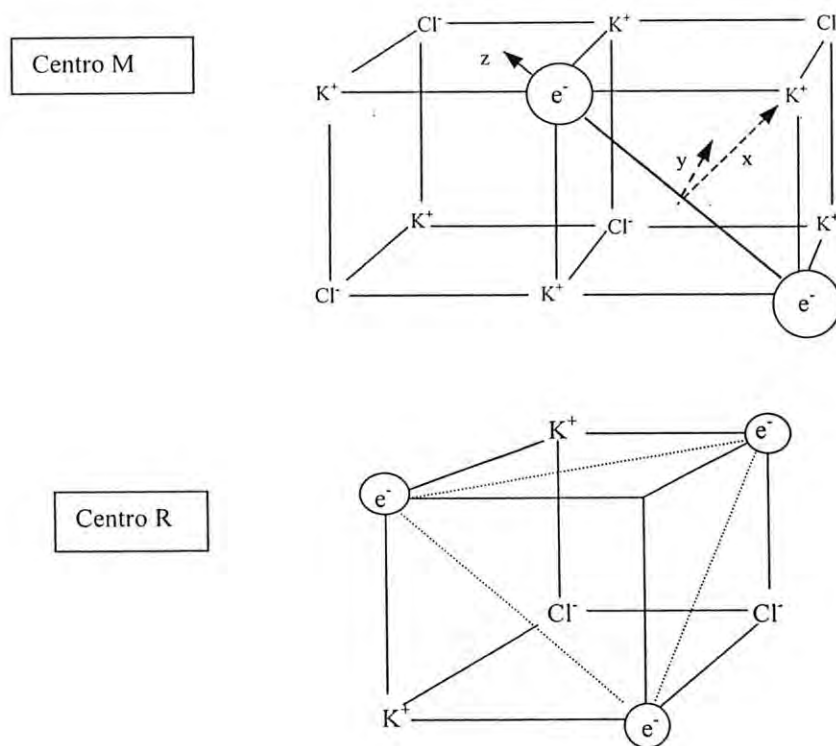
iones intersticiales. Otra posibilidad es que la carga perdida de una vacancia de ion negativo se pueda balancear con un electrón atrapado en la vecindad de un defecto puntual cuya carga se este reemplazando. Tal electrón puede considerarse ligado a una carga positiva y tiene un espectro de niveles de energía que ocurren en la banda prohibida del cristal perfecto. Este sistema es conocido como centro F y en la actualidad es el centro de color del cual se tiene una gran cantidad de información [35].



**Figura 1.4** El centro F en un diagrama bidimensional

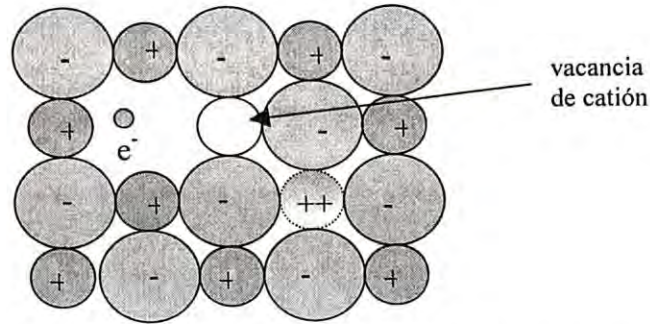
Estas y otras estructuras similares se denominan centros de color, ya que su presencia imparte color al cristal que de otra forma es transparente. El centro de color más estudiado es el centro F (figura 1.4), que es un electrón atrapado en una vacancia de anión. El centro F tiene su analogía con el átomo de hidrógeno de modo que se pueden etiquetar estados 1s, 2s, 2p,.... Agregados de centros F como los centros M (el centro M consiste de dos centros F vecinos en la dirección (100)), R (el centro R consiste de tres centros

F vecinos formando un triángulo equilátero en un plano (111) y serán entonces análogos a las moléculas de  $H_2$  y  $H_3$ . Estas analogías entre las moléculas del hidrógeno y los centros son útiles pero por supuesto existen diferencias entre ellos. En el caso de agregados de centros F, por ejemplo, existe una diferencia cuantitativa originada de la separación de los centros F, que es considerablemente mayor que la de los átomos de hidrógeno [36]. En la figura 1.5 presentamos el modelo de Van Doorn y Haven [37] para los centros M y R en la red cristalina de KCl.



**Figura 1.5** Modelos para los centros M y R de agregados en KCl de acuerdo a Van Doorn y Haven [ 37 ]

Cuando un centro F se produce en la vecindad de una impureza divalente, tal como iones de  $Eu^{2+}$ , se dice que el centro de color corresponde a un centro  $F_z$ . Este defecto es un centro F perturbado por la impureza (figura 1.6)



**Figura 1.7** Representación bidimensional de un centro  $F_z$  en un cristal cúbico según Seidel and Wolf [38].

La producción de centros de color se realiza comúnmente irradiando el material con radiación ionizante o no ionizante y la naturaleza de los defectos formados es bastante sensible al dopaje de los materiales. Las impurezas juegan una regla activa en tres procesos de radiación inducida. Primeramente, el estado de la carga de la impureza puede ser modificado durante la irradiación y su localización en la red y su estado de agregación puede alterarse. Segundo, la irradiación da lugar a centros de color relacionados a la impureza que no son formados en el cristal puro. Tercero, la eficiencia en la producción de centros de color intrínsecos se cambia sustancialmente.

Como la generación de los defectos se realiza a través de un proceso de interacción entre la radiación de excitación y los materiales de estudio y la caracterización espectroscópica se lleva a cabo mediante experimentos de absorción óptica, excitación, emisión y TL, revisamos brevemente algunas ideas que se aplican en el estudio de la interacción radiación-materia.

### 1.7- Algunos aspectos básicos de átomos en un campo de radiación.

En esta sección revisaremos brevemente algunas cantidades físicas utilizadas en espectroscopía óptica que se han aplicado a defectos en sólidos [34].

En el vacío un campo electromagnético acopla a un átomo o molécula ya sea a través del momento dipolar eléctrico ( $\mathbf{R} = |e| \sum_i \mathbf{r}_i$ ) o el momento dipolar magnético ( $\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{I}_i + 2s_i$ ), donde  $\mathbf{I}_i$  es el momento angular orbital y  $s_i$  es el spin del  $i$ -ésimo electrón asociado con la molécula. Los efectos de términos multipolares de mayor orden se desprecian generalmente.

La forma de los operadores asociados a estas cantidades aportan reglas de selección. Las probabilidades de transición son proporcionales al cuadrado de los elementos de matriz. La simetría causa que algunos elementos de matriz sean cero dando lugar a transiciones prohibidas. Consideremos una transición dipolar eléctrica entre estados  $\varphi_k$  y  $\varphi_m$ , donde la diferencia en energía es  $E_{km} = \hbar\omega_{km}$ . Los elementos de matriz de la transición son  $\mathbf{R}_{km} \equiv \langle \varphi_k | \mathbf{R} | \varphi_m \rangle = e \langle \varphi_k | \mathbf{r} | \varphi_m \rangle = e \sum_i |\mathbf{r}_{ikm}|$ .

Las propiedades ópticas de interés se expresan comúnmente en términos de los elementos de matriz  $\mathbf{r}_{km} = \sum_i |\mathbf{r}_{ikm}|$ . Si un haz de luz monocromática de  $N$  fotones por unidad de volumen cada uno con energía  $\hbar\omega$ , inciden sobre un átomo o molécula, la *probabilidad por unidad de tiempo*  $W_{mk}$  que el átomo haga una transición del estado  $m$  al  $k$  está dada por

$$W_{km}(E) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar \omega_{km} N}{3\hbar} |\mathbf{r}_{km}|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \quad (1.1)$$

Otra cantidad importante en la teoría es la *sección eficaz de absorción*  $\sigma$ , que es la probabilidad de la transición, dividida por el flujo de fotones e integrado sobre la función  $\delta$ :

$$\sigma_{m \rightarrow k} = \int \frac{W_{km}}{Nc} d(\hbar\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar \omega_{km} |\mathbf{r}_{km}|^2}{3\hbar c} \quad (1.2)$$

La *intensidad de oscilador* es un parámetro adimensional que mide el grado de intensidad de una transición:

$$f_{mk} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{km} |\mathbf{r}_{km}|^2 \quad (1.3)$$

Esta cantidad es particularmente útil ya que entra en la regla de Thomas-Khun que tiene amplia aplicación en el estado sólido, esta regla dice que para un sistema de un electrón la suma de intensidades de oscilador sobre todas las transiciones es igual a la unidad  $\sum_k f_{mk} = 1$ .

El *coeficiente de absorción*  $\alpha$ , que mide la atenuación de la intensidad óptica con la distancia para un sistema de  $N$  átomos (o centros) por unidad de volumen, está definido por la relación

$$dI = -\alpha dx \quad (1.4)$$

donde  $I$  es la intensidad de la radiación, y  $dI$  es la intensidad sustraída del haz dentro del espesor  $dx$  del material. Así  $\alpha$  es la energía sustraída por unidad de tiempo por unidad de volumen de un haz de intensidad unitaria. Cuando se escribe como una función de la energía, está dada por

$$\alpha_{m \rightarrow k}(E) = \frac{W_{mk} N_A}{Nc} = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar \omega_{mk}}{3\hbar c} N_A |r_{km}|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \quad (1.5)$$

donde  $N_A$  es el número de átomos o centros por unidad de volumen.

### 1.7.1 - Sistemas atómicos en un medio dieléctrico.

Las modificaciones a sistemas atómicos inmersos en un medio dieléctrico toman una forma muy simple cuando (a) los centros no están en resonancia con el medio huésped, y (b) los centros están tan alejados, que la interacción entre ellos puede ser despreciada.

Considerando el efecto macroscópico general del medio la *probabilidad de transición* debe ser multiplicada por el término  $(\mathbf{E}_{\text{eff}}/E_0)$ , donde  $E_{\text{eff}}$  es la magnitud del campo efectivo en la transición, si  $E_0$  es el campo promedio en el medio. La *sección eficaz de absorción* se obtiene dividiendo la probabilidad de transición por el flujo de energía correspondiente a un fotón por unidad de volumen de aquí que la sección eficaz de absorción debe ser dividida por  $n$ , el índice de refracción del medio. Así, cambiamos  $c$ , la velocidad de la luz en el vacío, por  $c/n$ , la velocidad de la luz en el medio. Finalmente, la masa electrónica en la ecuación (1.3) debe ser reemplazada por una masa efectiva  $m^*$ . Resumiendo lo anterior, las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.3) son modificadas por la presencia del medio como sigue:

$$W_{km}(E) = \left[ \left( \frac{E_{\text{eff}}}{E_0} \right)^2 \right] \frac{4\pi^2 e^2 \hbar \omega_{km}}{3\hbar} N |r_{km}|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \quad (1.6)$$

$$\sigma_{km}(E) = \left[ \left( \frac{E_{eff}}{E_0} \right)^2 \frac{1}{n} \right] \frac{4\pi^2 e^2 \hbar \omega_{km}}{3\hbar c} |r_{km}|^2 \quad (1.7)$$

$$f_{km} = \frac{2m^{(*)}}{3\hbar} |\omega_{km}| |\vec{r}_{km}|^2. \quad (1.8)$$

Para determinar la razón  $(E_{eff}/E_0)^2$  muchos investigadores favorecen la expresión de Lorenz-Lorentz [23]

$$\frac{E_{eff}}{E_0} \approx \frac{n^2 + 2}{3}, \quad (1.9)$$

para la corrección al campo local, donde  $n$  es la constante dieléctrica óptica del medio. Para muchos centros el valor del cuadrado de la razón de campo efectivo estará entre uno y dos [35].

### 1.7.2 Ecuación de Smakula.

Integrando la ecuación 1.5 con respecto a la energía encontramos que el coeficiente de absorción  $\alpha$  está relacionado con la sección eficaz de absorción  $\sigma$  como

$$\int \alpha(E) dE = N\sigma. \quad (1.10)$$

Sustituyendo 1.9 en 1.10 encontramos

$$\int \alpha(E) dE = N \left[ \left( \frac{E_{eff}}{E_0} \right)^2 \frac{1}{n} \right] \frac{4\pi^2 e^2 \hbar \omega_{km}}{3\hbar} |r_{km}|^2. \quad (1.11)$$

Si se cumple la relación de Lorenz-Lorentz esta relación lleva directamente a la ecuación



$$Nf_{km} = 8.21 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha(E) dE \quad (1.12)$$

donde N es el número de centros absorbedores por  $\text{cm}^3$  y E es la energía en electrón-volts (eV). Si la forma de la curva de absorción corresponde a una Lorentziana, se tiene la ecuación derivada por Smakula [28]

$$Nf_{km} = 1.29 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{km}(\text{max})W, \quad (1.13)$$

donde W es el ancho medio de la banda de absorción. Como muchas bandas de absorción son cercanas a una forma gaussiana, (1.12) cambia a

$$Nf_{km} \cong 0.87 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{km}(\text{max})W. \quad (1.14)$$

Como puede deducirse de la ecuación (1.14), si se conoce experimentalmente el número de defectos por unidad de volumen que se encuentran presentes en el material, puede calcularse la intensidad de oscilador  $f$ . Por el contrario, si se conoce previamente la intensidad de oscilador se puede calcular el número de centros por unidad de volumen. La ecuación de Smakula ha sido utilizada por algunos investigadores para calcular la intensidad de oscilador para  $\text{Eu}^{2+}$  en KCl [18, 40] con N previamente determinada.

## CAPÍTULO 2

### DESARROLLO Y TECNICAS EXPERIMENTALES

#### 2.1 Elaboración de las películas.

En la preparación de una película con cualquier método que se haga dos son los componentes que requieren especial interés debido a que de estos componentes dependerá la correcta caracterización y estudio de material. La película “per se” y un sustrato donde se depositará la película y que deberá reunir determinadas características según el propósito de las mismas. Los sustratos sirven como un soporte mecánico para la película delgada y en aplicaciones electrónicas puede servir incluso como un aislante. La durabilidad y estabilidad en los sustratos de películas delgadas hace imperativo que no existan reacciones químicas que pudieran cambiar las propiedades de la película. Debe llenar ciertos requerimientos de esfuerzo mecánico y adecuada adhesión de la película al sustrato no solo a temperatura normal sino también durante relativamente grandes cambios de temperatura. Para formar las películas con propiedades eléctricas definidas y reproducibles y otros parámetros, la superficie del sustrato debe ser plana y pulida. La ausencia de contaminación se hace necesaria en todos los casos.

Como se describe brevemente en la introducción, en este trabajo estamos interesados en realizar medidas de absorción y fluorescencia en la región UV del espectro electromagnético de películas en  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . Por esta razón, los sustratos elegidos fueron de cuarzo ya que tienen la característica de ser transparentes en el rango de 200-800 nm.

En los siguientes puntos se discutirá la metodología utilizada en la preparación de las muestras.

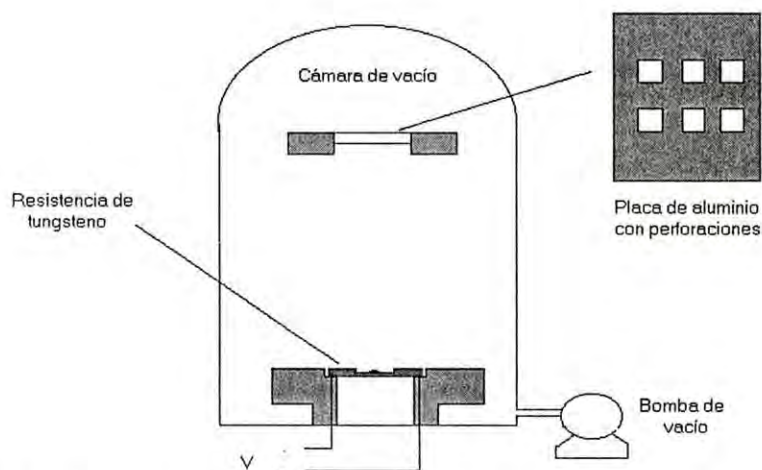
##### 2.1.1 Preparación de las películas de $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .

Las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  fueron preparadas mediante la técnica de evaporación. Este método se basa en que a bajas presiones el material evapora a menor temperatura que su punto normal de ebullición. Además, en estas condiciones las moléculas del material evaporado tiene un camino libre medio

grande y viajan en línea recta de la fuente al sustrato. El método de preparación consiste de la siguiente secuencia:

- (1) Calentamiento hasta la fundición de un monocristal de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  por el paso de una corriente a través de una resistencia del sistema de evaporación.
- (2) Evaporación del material hasta su consumo total en la resistencia.

Las películas preparadas como se indica en los dos puntos anteriores, tienen las desventajas entre otras, de no conocerse el espesor de la película así como la concentración *a priori* de  $\text{Eu}^{2+}$  en ella, además de que no fueron crecidas con una razón de depositación conocida.



**Figura 2.1** Diagrama del sistema de crecimiento utilizado en la elaboración de las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .

El sistema de crecimiento empleado para elaborar las películas consiste de una campana de alto vacío Edwards E306A, como se muestra en la figura 1.1, que se evacuó hasta una presión de  $2 \times 10^{-6}$  mbar para eliminar al máximo la presencia indeseable de óxidos y agua. Los sustratos fueron colocados sobre una pieza metálica diseñada con seis orificios para tener igual número de películas con características similares en un solo proceso de evaporación (ver figura 1.1). Para preparar las películas, en este trabajo se utilizó como reactivo, monocristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  previamente crecidos por la técnica Czochralski (crecidos en el IF de la UNAM), como se describe en diferentes estudios [8, 18]. Los cristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  fueron colocados sobre una resistencia de tungsteno que fue sometida a un voltaje entre sus extremos. Este voltaje se incrementó de forma gradual hasta alcanzar un valor entre 175 y 200 V, de esta manera, la temperatura de la lámina de tungsteno se elevó y por consiguiente del material depositado sobre ella hasta que este pasó a la fase

líquida y de allí a la evaporación. El proceso de evaporación fue detenido al terminarse el material existente sobre la resistencia de tungsteno.

## **2.2 Preparación del sustrato**

Puesto que las bandas de absorción de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  se encuentran entre las longitudes de onda entre 200 y 440 nm escogimos un sustrato de cuarzo amorfo ya que este material no absorbe significativamente en este rango de longitudes de onda, de modo que la información espectroscópica que se tenga será principalmente debido a la película evaporada. Una característica más de este tipo de sustrato es su alto punto de fusión.

Los sustratos de cuarzo (amorfo) se obtuvieron a partir de ventanas del mismo material adquiridos en la compañía Edmund Scientific. La transmitancia de la ventana de cuarzo tiene un valor del 90% para longitudes de onda entre 200 – 800 nm a un espesor de 10 mm. Con una sierra circular de diamante modelo 650 South Bay Technology, Inc. la ventana fue cortada en cuadros de  $36\text{mm}^2$  de área y 1mm aproximado de espesor con el objeto de aprovechar al máximo el material y reducir el espesor del mismo. La parte rugosa generada por el corte, que presentaba bastante opacidad, se devastó primeramente con una lija fina para pulirse posteriormente con óxido de cerio, con el objeto de tener una superficie lo más lisa posible y con una apariencia similar (a simple vista) a la original.

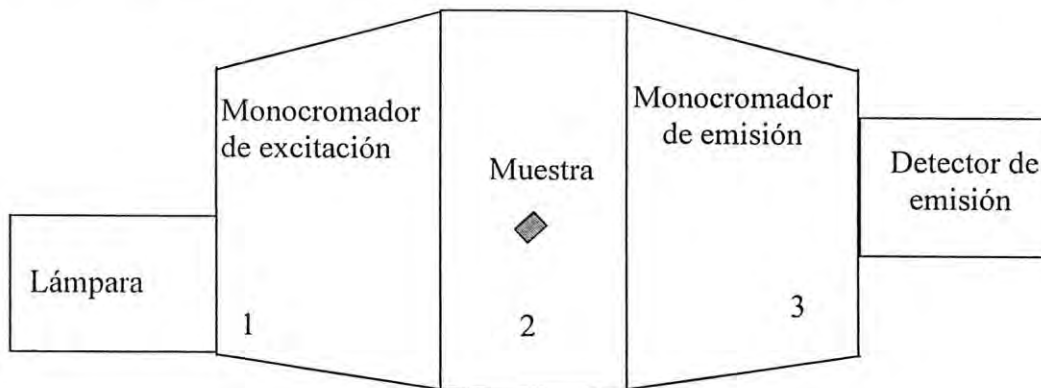
Después del pulimentado de la superficie, se limpió el sustrato con un algodóncillo empapado en alcohol etílico para eliminar problemas de contaminación.

## **2.3 Técnicas y procedimiento experimental.**

Las técnicas experimentales para la caracterización espectroscópica de las películas fueron: Fluorescencia, Absorción Óptica y Termoluminiscencia (TL). La descripción del equipo y el método experimental será dado a continuación.

### 2.3.1 Luminiscencia

Las medidas fueron realizados con un Espectrofluorómetro FluoroMax de SPEX Industries, Inc. Este sistema óptico consiste de una lámpara de Xenón de 150W, dos monocromadores ( uno para emisión y otro para excitación) que poseen rejillas que dispersan la luz de 200 a 900 nm. En este sistema, la muestra es colocada de tal forma que la dirección de la luz de excitación es perpendicular a la luz que será colectada y registrada por el fotomultiplicador después de pasar por el monocromador de emisión. Cuando se adquiere un barrido de excitación, el monocromador de excitación gira sobre un rango de longitudes de onda, mientras la luminiscencia de la muestra es monitoreada a una longitud de onda (de emisión) fija. En un barrido de emisión el monocromador de excitación permanece en una longitud de onda fija mientras que el monocromador de emisión barre una región seleccionada de longitudes de onda. La figura 1.2 presenta el esquema del sistema.



**Figura 2.2** Esquema óptico a bloques del FluoroMax. 1. Monocromador de excitación, 2. Compartimento de la muestra, 3. Monocromador de emisión.

### 2.3.2 Absorción óptica y reflectancia.

Al incidir luz de cierta longitud de onda con intensidad  $I_0(\lambda)$  sobre un material cristalino parte de la luz que llega a la muestra (de espesor  $x$ ) es absorbida por el material. La intensidad transmitida  $I$  se relaciona con la incidente por la ecuación [41]

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \approx (1 - R^2)e^{-\alpha x}, \quad (2.1)$$

donde  $\alpha$  es el *coeficiente de absorción*. A incidencia normal y para materiales transparentes esta ecuación se puede expresar como

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (2.2)$$

De esta ecuación podemos obtener el coeficiente de absorción como

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{1}{x} 2.302 \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{2.302 O.D.}{x}. \quad (2.3)$$

La cantidad  $\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$  se conoce como *densidad óptica* (O. D., por sus siglas en inglés). Esta cantidad se determina por el experimento, comúnmente como una función de la longitud de onda de la radiación que incide en el material. Los espectros obtenidos (llamados espectros de absorción óptica) son gráficas de O. D. vs longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente.

Por otra parte, la reflectancia total (expresada en %) está dada por

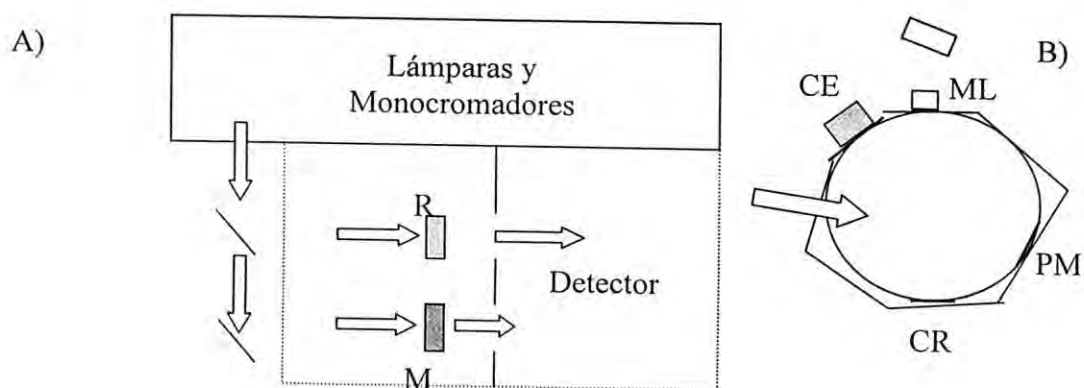
$$\%R = \frac{I_R}{I_0} \cdot 100, \quad (2.4)$$

donde  $I_R$  es la intensidad de la radiación reflejada desde la muestra y  $I_0$  es la intensidad de la radiación reflejada desde un material de referencia.

La reflectancia difusa surge de la absorción y dispersión por una superficie. La curva que se obtiene en el experimento es idéntica al espectro de transmisión excepto que la ordenada estará desplazada por una constante ( $-\log s$ ), donde  $s$  es el coeficiente de dispersión, considerado constante en el rango espectral UV y visible para partículas mayores que  $5 \mu m$ .

El estudio de los espectros de absorción óptica, transmitancia y reflectancia difusa y especular se realizó con un Espectrómetro Perkin Elmer Lambda 19. Para cubrir el rango de longitudes de onda del espectrómetro, el equipo tiene incluidas una lámpara de deuterio ( $D_2$ ) para operación en el ultravioleta (UV) y una lámpara de tungsteno para operar el equipo en la

región del visible y en el cercano infrarrojo. Las partes principales del sistema óptico se muestra en el esquema de la figura 2.3.



**Figura 2.3** A) Esquema del sistema óptico del espectrómetro Perkin Elmer Lambda 19. R indica compartimento de referencia. M indica compartimento de muestra. B) Esfera de integración para medidas de reflectancia difusa y especular. CE es el puerto de la componente especular, PM es el puerto de muestra, CR es la celda de referencia y ML es el porta cubetas para muestras líquidas.

El procedimiento para realizar las medidas de absorción óptica y transmitancia, es detallado a continuación. Primeramente se colocó un sustrato de cuarzo en el haz de referencia con el objeto de definir la línea base para utilizarla en nuestras medidas. En este caso se dejó vacío el lugar M de la muestra. El aparato realiza un barrido en el rango de longitudes de onda seleccionado con la computadora y lo guarda como referencia. Después de esto la muestra fue colocada en M de modo que estuviera alineada con el haz vertical y horizontalmente. Procediendo de la misma manera y con diferentes películas se tomaron varios espectros de absorción óptica. Estos fueron: 1) absorción óptica de la muestra sin calentarla o irradiarla previamente, 2) absorción óptica de la muestra irradiando durante 10 minutos, una hora, y 5 horas con rayos X de 20 kV, etc. La transmitancia de la muestra la obtuvimos a partir de la densidad óptica.

Para medir la reflectancia de la película utilizamos la esfera de integración, que se muestra esquemáticamente en la figura 2.3 B). La reflectancia total (especular + difusa) la medimos colocando una placa blanca en CE y la muestra irradiada durante cuatro horas con rayos X, en el puerto PM. Reemplazamos la placa blanca de CE por la trampa de componente especular (negra). La radiación especular es absorbida en esta trampa y no entra a la esfera, de modo que medimos sólo la componente difusa de la

reflexión. Tomamos una línea base para reflectancia total y otra para reflectancia difusa.

### 2.3.3 Termoluminiscencia y centros de color.

Los diferentes fenómenos luminiscentes pueden producirse por diferentes fuentes de excitación, lo cual les da su nombre característico. tenemos así la fotoluminiscencia que se obtiene cuando la emisión proviene del material excitado por luz ultravioleta o visible, catodoluminiscencia cuando se excita por electrones, etc. La termoluminiscencia, por su parte consiste de emisión de luz estimulada térmicamente. Actualmente es una técnica ampliamente utilizada y existen un sin número de sistemas utilizados para su medición.

El fenómeno de TL parte de la presencia inicial de defectos generados por radiación. Si la muestra se calienta, durante el incremento de la temperatura la muestra emite luz, cuya intensidad está descrita por una curva con una o varias bandas conocidas como “glow peaks”. Es común referirse a estos estados como *trampas* de portadores o centros de color (algunos investigadores les llaman “estados metaestables”), ya sea de electrón o de hueco. Estos centros de color son reconocidos y estudiados usando experimentos de absorción óptica, fotoluminiscencia, EPR, etc. [36].

La liberación térmica de electrones de la trampa ocupada es posible si se suministra energía térmica, que se le llama energía de activación  $E_t$ , de la trampa ocupada. La probabilidad por unidad de tiempo para que escape el electrón de la trampa hacia la base de CB está gobernada por el factor de Boltzmann  $\exp(-E_t/k_B T)$ .

#### 2.3.3.1 Decaimiento termoluminiscente.

Si  $n$  es la densidad de trampas ocupadas al tiempo  $t$ , entonces la razón de liberación térmica de los electrones en la trampa a la temperatura  $T$  puede expresarse en función de la densidad de trampas ocupadas  $n$  y el potencial de barrera  $E$  (conocida como energía de activación) de estas trampas

$$-\frac{dn}{dt} = n\left(\frac{1}{\tau}\right) = ns \exp(-E / k_B t). \quad (2.5)$$

donde  $s$  es el factor de frecuencia y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.



Si la muestra se calienta a una razón constante de incremento  $\beta = \frac{dT}{dt}$ , la integración de la ecuación anterior da

$$n = n_0 \exp\left[-(s/\beta) \int_{T_i}^T \exp(-E/k_B T') dT'\right]. \quad (2.6)$$

La intensidad  $I$  de TL como una función de la temperatura es por lo tanto

$$I = -c \frac{dn}{dt} = cn_0 s \left[ \exp(-E/k_B T) \right] \exp\left[-(s/\beta) \int_{T_i}^T \exp(-E/k_B T') dT'\right], \quad (2.7)$$

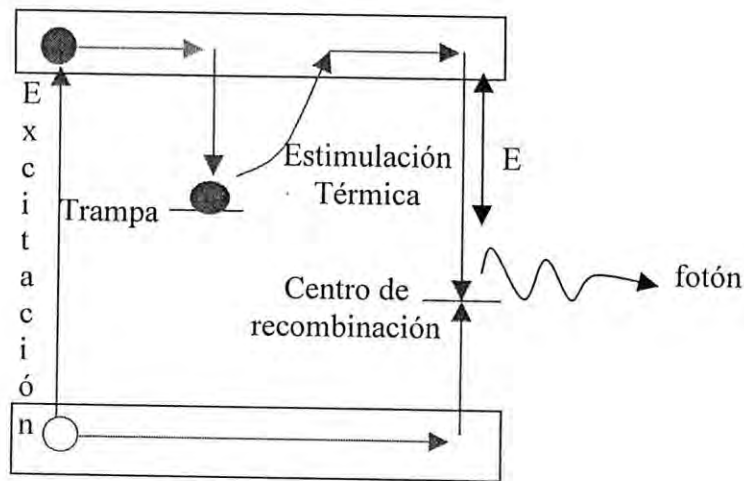
donde  $c$  es una constante. La ecuación anterior describe la cinética de primer orden, modelo de Randall-Wilkins [40], donde la hipótesis fundamental es la situación más sencilla en la cual se tiene un defecto (trampa) dentro de la banda prohibida entre la banda de valencia y la de conducción del material fosforescente. Se asume que el electrón térmicamente estimulado desde la trampa tiene una oportunidad despreciable de re-atrapamiento y puede ir directamente hacia el centro luminiscente. La figura 2.4 muestra un diagrama esquemático de la cinética de primer orden, que ilustra que mediante excitación por radiación poblamos el material de trampas de electrón, con subsecuente estimulación térmica, a medida que la temperatura se incrementa a una razón constante  $\beta$ , las trampas cercanas a la principal trampa con energía de activación  $E$  bajo la CB se vacían. El pico en la curva de fosforescencia relaciona de esta manera a el máximo en la distribución de densidad de trampas ocupadas alrededor de la principal trampa con energía de activación  $E$ . La temperatura del pico, a través de su relación con  $E$ , es característico de los estados atrapados.

Para una cinética de segundo orden se introduce la posibilidad de igualdad entre re-atrapamiento y recombinación de los electrones térmicamente estimulados. La ecuación para la intensidad  $I$  será en esta situación

$$I = (csn_0/N) \left[ \exp(-E/k_B T) \right] \left[ 1 + (sn_0/\beta N) \int_{T_i}^T \exp(-E/k_B T') dT' \right]^2, \quad (2.8)$$

donde  $N$  es el número total de trampas (todas de un mismo tipo). La cinética de segundo orden será exhibida por aquellos materiales termoluminiscentes en

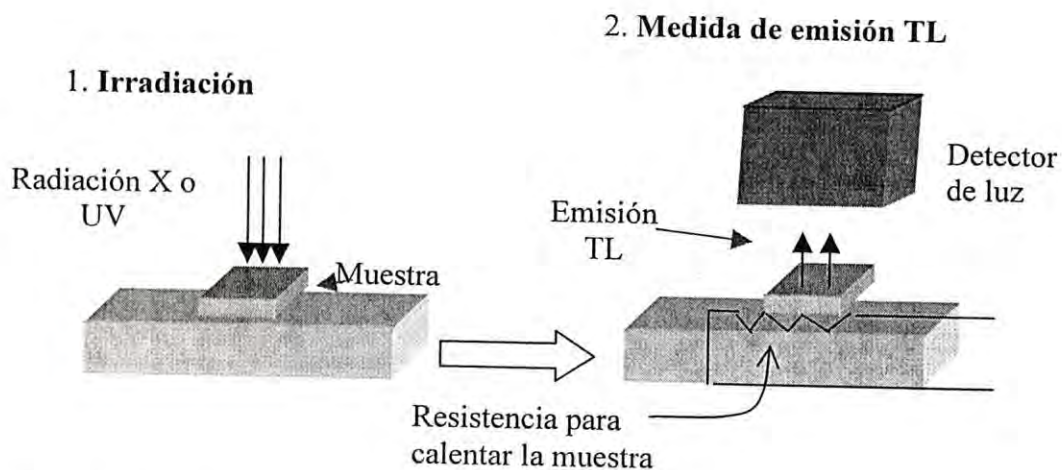
los que la concentración de trampas ( $10^{16}$ ) y centros de recombinación casi se igualan. Para una concentración mayor de estos últimos, la forma de la curva es más asimétrica (cae más rápidamente más allá del máximo) conforme a la cinética de primer orden. En un experimento típico de TL la intensidad de la luz producida es posible describirla con la ecuación 2.7.



**Figura 2.4** Diagrama esquemático de excitación y estimulación térmica en un material termoluminiscente. (Cinética de primer orden)

El procedimiento de generación de defectos por radiación y las medidas de termoluminiscencia (TL) en las películas se puede representar en los dos pasos que muestran en la figura 2.5: 1) Irradiación de la muestra con rayos X o luz ultravioleta a la temperatura del laboratorio (RT) y en la oscuridad; 2) Medida de la emisión de TL.

El equipo que se utilizó para realizar las medidas de TL fue un Harshaw TLD 4000. La muestra es colocada en una plancheta que es calentada con un calefactor de platino y la temperatura se mide con un termopar soldado. El sistema tiene un controlador de temperatura para asegurar precisión y reproducibilidad.



**Figura 2.5** Procedimiento esquemático de generación de defectos y medidas de TL

Antes de cualquier medición de termoluminiscencia las muestras fueron sometidas a un barrido de 30 a 400 °C con el Harshaw 4000 TLD, procurando mantener durante unos minutos este último valor de temperatura. El propósito de este tratamiento térmico fue: 1) borrar toda la información previa en el material debido al proceso de crecimiento de la película y por la iluminación ambiental y 2) destruir cualquier agregado de impurezas que pudieran existir debido al agrupamiento de dipolos en la red.

Para las medidas de TL las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  fueron irradiadas a temperatura ambiente (RT) con diferentes dosis de luz UV y RX. Se irradió con una longitud de onda de 250 nm obtenida de una lámpara de arco de Xenón de 200 W en la mayor oscuridad posible del laboratorio. La elección de esta luz de excitación se debió a que las curvas de TL que se generaban tienen una buena intensidad. La longitud de onda de 250 nm fue seleccionada por un monocromador y dirigida hacia la película a través de una fibra óptica.

La irradiación de las muestras con rayos X fue realizada en la oscuridad con una fuente de rayos X TEL-X-OMETER tipo 580 M operando a 20 kV, 80  $\mu\text{A}$ . El tiempo de irradiación de las películas fue de un minuto. Las muestras se colocaron cubiertas con papel aluminio con el fin de filtrar los rayos X, impedir la formación de defectos por la iluminación ambiental y colocar la muestra en línea con la salida de los RX.

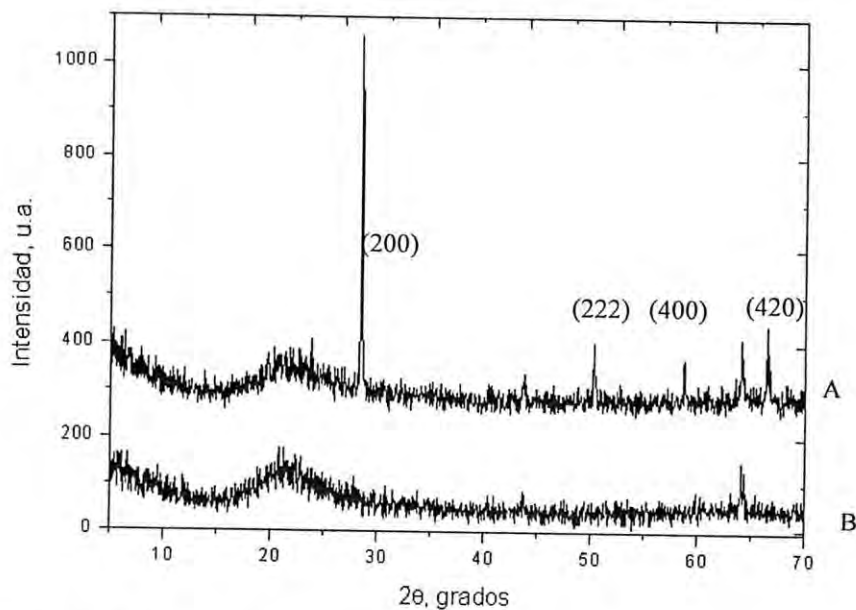
Todos los experimentos de TL fueron realizados con el Harshaw 4000 TLD en atmósfera de nitrógeno para eliminar la presencia de oxígeno y agua. La razón de calentamiento utilizada en todos los experimentos de termoluminiscencia fue de 5 °C/s.

Todos los experimentos fueron realizados en la mayor oscuridad posible del laboratorio para evitar que la luz ambiental pudiera introducir efectos indeseables y evitaran la correcta interpretación del efecto de la radiación UV y de rayos X que producen en las películas.

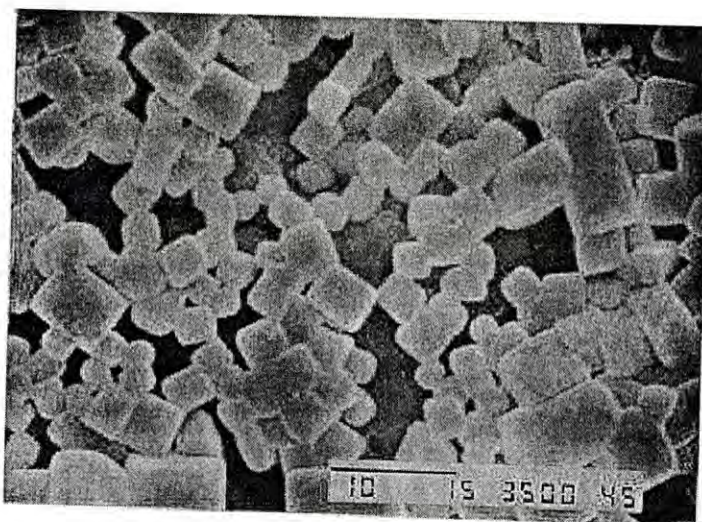
# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

El espectro de difracción de rayos X de una muestra sólida permite inferir la cristalinidad del material. Un material cristalino muestra un espectro de difracción con picos muy angostos y agudos. Por el contrario, una muestra amorfa presenta una gráfica con bandas muy anchas y muy poco intensas. La figura 3.1 muestra una difracción típica de una película de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . La curva A es el espectro del sustrato más la película. La curva B es el espectro de difracción del sustrato de cuarzo. De este resultado podemos inferir que la película es un policristal con tamaño de grano del orden de 100 nm, como se determina por la ecuación de Scherrer [42]  $D(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{L \cos\theta}$ , donde  $D(2\theta)$  es el ancho medio del pico en radianes,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X y  $L$  es el tamaño del grano. La imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) de la figura 3.2 confirma la naturaleza policristalina de la película.



**Figura 3.1** Espectro de difracción de rayos X típico de las películas delgadas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ , el significado de las curvas se discute en el texto. La clasificación de planos fueron obtenidos de [6].



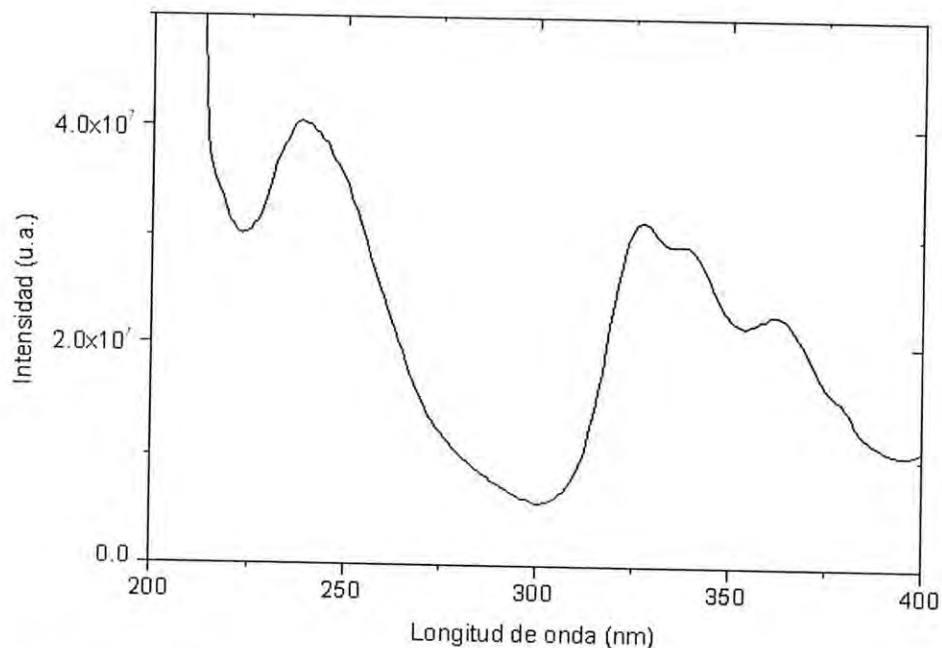
**Figura 3.2** Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película.

Estos resultados le otorgan validez a la utilización de la teoría descrita en el capítulo 1 para el tratamiento teórico de los resultados espectroscópicos obtenidos en las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .

### **3.1 Experimentos de fluorescencia**

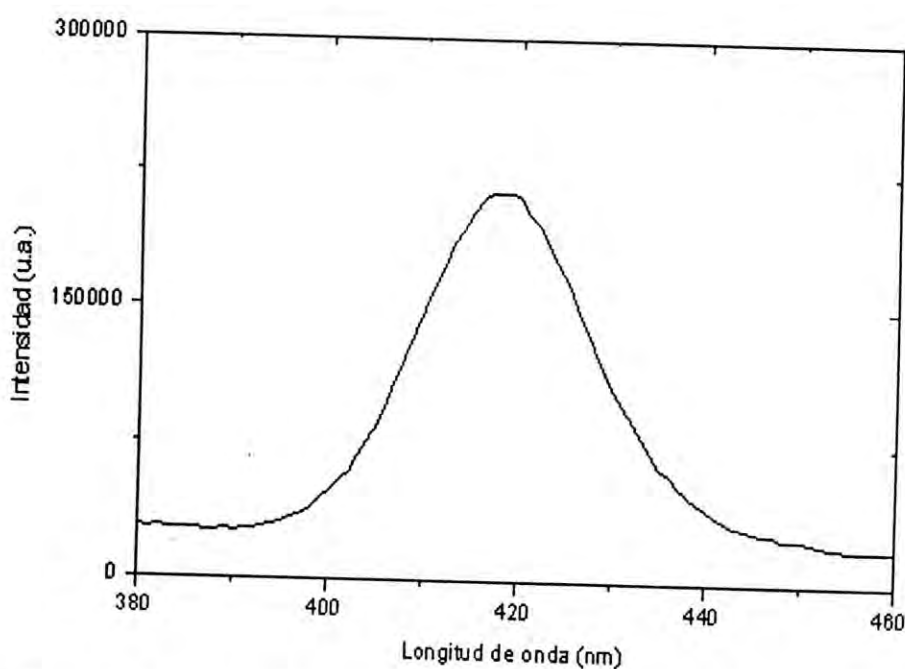
La presencia de los iones de europio en la película de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  fue confirmada por experimentos de fluorescencia. Partiendo de los resultados de fluorescencia de monocristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  realizamos medidas de excitación y de emisión a temperatura ambiente así como a temperatura de 25 K.

Se determinaron espectros de excitación para diferentes longitudes de onda de emisión entre 410 – 430 nm. En todos los casos, la posición de los picos es la misma, variando únicamente la intensidad del espectro. La figura 3.3 representa la forma típica de la forma de línea de excitación que muestra una película de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .



**Figura 3.3** Espectro de excitación de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película con longitud de onda de emisión en 418 nm.

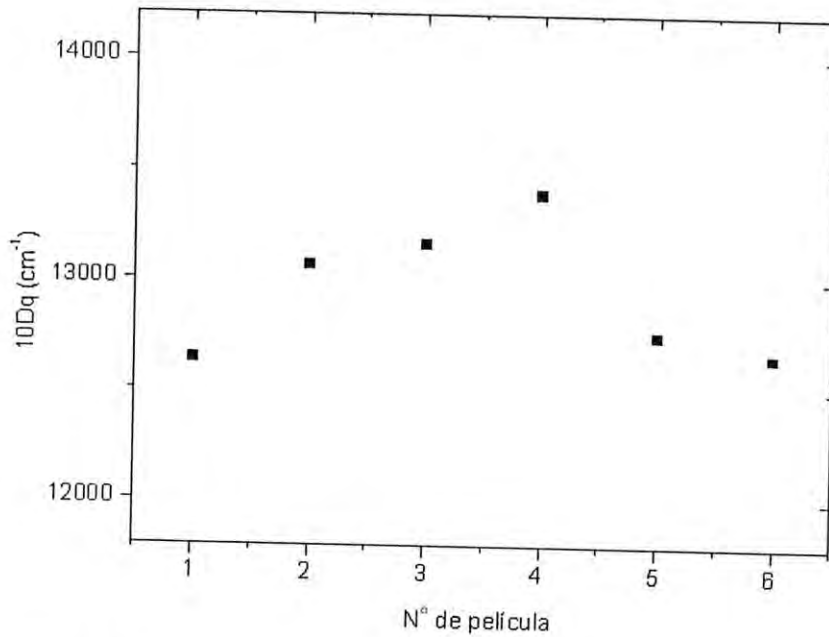
El espectro de excitación consiste de las bandas de alta y baja energía características del  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{KCl}$  en monocristal que coinciden con los reportados en la literatura [18]. La banda de baja energía está compuesta de al menos tres bandas angostas con máximos en 327, 339 y 360 nm. En el caso de la banda de alta energía aparece sólo un pico con máximo en 240 nm. El espectro de emisión que se obtuvo para las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  se determinó excitando tanto en la parte de baja energía como en la de alta energía del espectro de excitación. Se obtiene una sola banda de emisión centrada aproximadamente en 417 nm como se muestra en la figura 3.4. El ancho medio de la banda de emisión a RT es de 0.149 eV. Murrieta *et al* [43] han reportado un valor de 0.142 eV para el ancho medio a RT de un monocristal de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .



**Figura 3.4** Espectro de emisión típico de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película con longitud de onda de excitación 360 nm.

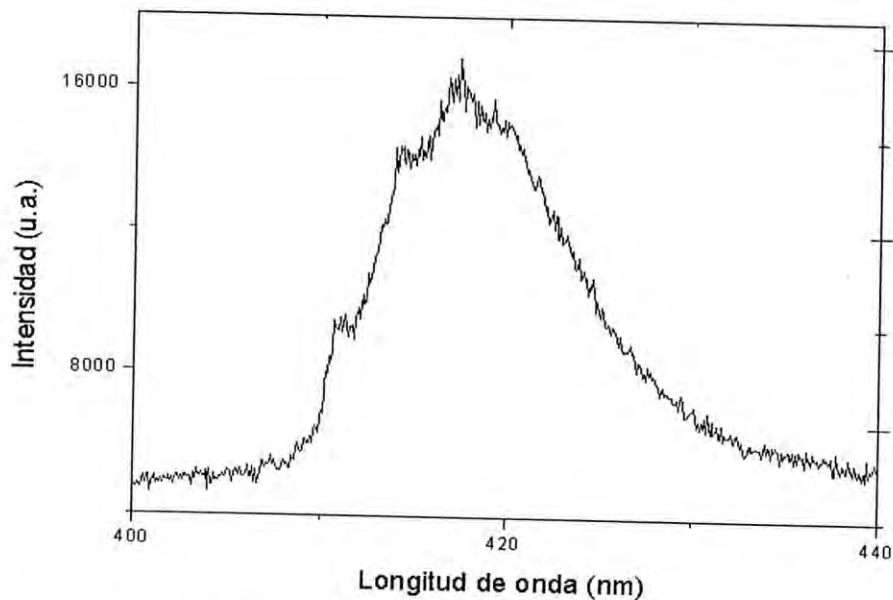
Con el objeto de determinar el valor del  $10 Dq$  para  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película, determinamos previamente el centro de gravedad tanto de la banda de alta energía como de la de baja energía. Consideramos que el centro de gravedad de una banda se define como el promedio normalizado de energías de acuerdo a la ecuación  $\bar{E} = \frac{\int I(E) E dE}{\int I(E) dE}$ , donde  $I(E)$  es la función de línea en función de la energía. El valor para el centro de gravedad de cada una de las bandas se encuentra indicado en la tabla 3.1. El valor que obtenemos para las películas policristalinas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  está en el rango  $12660 - 13400 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en monocristal el valor reportado en la literatura [18] es de  $12250 \text{ cm}^{-1}$ . El valor del  $10Dq$  calculado para diferentes películas se muestra en la figura 3.5.





**Figura 3.5** 10Dq a RT para diferentes películas.

Según estos resultados existe una diferencia en el valor del 10Dq para  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película comparado con el monocristal. Al parecer, la disminución en el espesor de la película y el método de crecimiento pudieran ser algunos factores que afectan el valor del campo cristalino. Puesto que la teoría de campo cristalino es una aproximación en la que se considera un campo electrostático a primeros vecinos de carácter iónico, quizá en el caso de películas delgadas sea necesario aproximar a segundos vecinos, etc. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos no son concluyentes, debido al margen de error que se introduce al calcular el 10Dq con la banda de alta energía no totalmente definida en la región entre 200-230 nm de longitud de onda.



**Figura 3.6** Estructura vibrónica para  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película.

Similarmente, a una temperatura de 25K, se midieron espectros de emisión y de excitación de las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . También, se trató de determinar estructura vibrónica en la banda de emisión con el objeto de utilizar la línea de fonón cero para estudios posteriores de procesos de agregación. Estos resultados se muestran en la figura 3.6.

Como se observa en la gráfica, por el lado de mayor energía de la curva aparece cierta estructura que de acuerdo a la literatura [44] coincide con estructura vibrónica de monocristal de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . Desafortunadamente no fue posible una mayor definición de la estructura debido principalmente a que la temperatura alcanzada no fue la más baja posible en el refrigerador. Esto debido a que el vacío logrado en la cámara del crióstato fue inferior a  $10^{-2}$  Pa. El ancho medio de la banda de emisión es en este caso es de 0.0778 eV. Resumimos los resultados a RT de excitación en la tabla 3.1, donde incluimos además el valor obtenido para el corrimiento de Stokes.

Centro de gravedad de la banda de alta energía		Centro de gravedad de la banda de baja energía		Posición del pico de la banda de emisión		10Dq	Corrimiento de Stokes
(nm)	(cm <sup>-1</sup> )	(nm)	(cm <sup>-1</sup> )	(nm)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )
238	42036	344	29046	417	23992	12990	5054

**Tabla 3.1** Valores para la posición del pico del centro de gravedad de las bandas de alta y baja energía del espectro de excitación, así como la división 10Dq y el corrimiento de Stokes en KCl:Eu<sup>2+</sup> en película a RT.

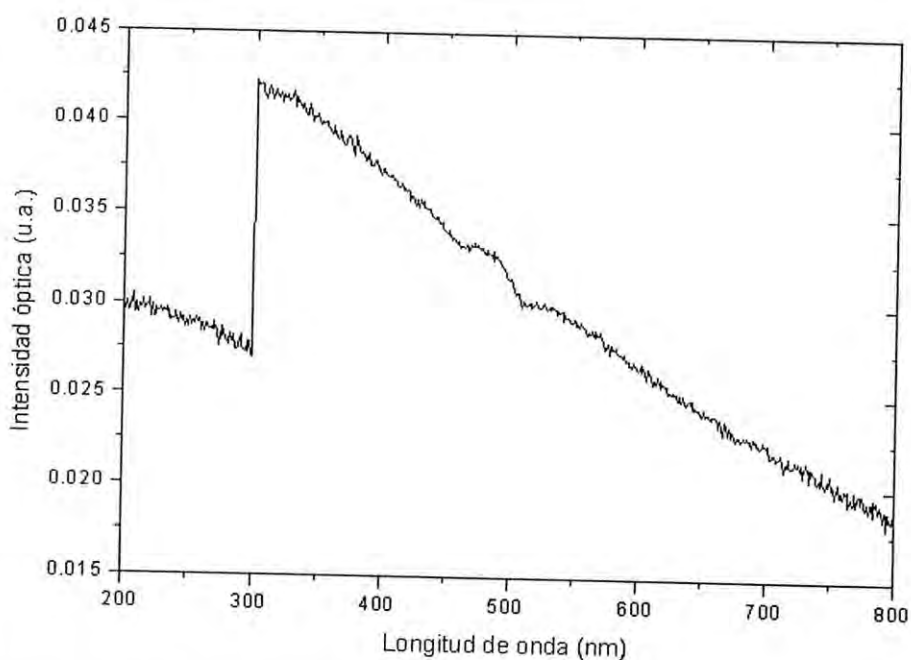
### 3.2 Experimentos de absorción óptica

El espectro de absorción de las películas de KCl:Eu<sup>2+</sup> no muestran resultados que indiquen europio en la película. Así también, aún cuando irradiamos la muestra con rayos X de 20 kV durante un minuto, media hora o 5 horas, tampoco se obtuvieron resultados que indiquen la generación de defectos por radiación. Esto puede ser debido a que el número de centros no es suficiente para determinar absorción óptica en este material en forma de película delgada. Como lo hace notar R. Aceves *et al* [8], los centros F se forman con muy baja eficiencia bajo irradiación con luz UV en KCl:Eu<sup>2+</sup> monocristalino. Irradiando una muestra de KCl:Eu<sup>2+</sup> en monocristal con luz UV de 200 nm durante una hora R. Aceves *et al* obtuvieron alrededor de 10<sup>14</sup> por cm<sup>3</sup>.

Una estimación del número de impurezas de Eu<sup>2+</sup> presentes en la película es de 6.35x10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup> calculado por la ecuación de Smakula (ec. 2.12) considerando la banda de alta energía del espectro de excitación como el espectro de absorción y un espesor de película en el rango de 4 μm < x < 15 μm (para el cálculo utilizamos 10 μm), tomando el valor de 3.98x10<sup>-2</sup> para la “intensidad de oscilador” obtenido por J. Hernández A. *et al* [18] y el valor de 1.499 para el índice de refracción calculado por Toshio Kurobori *et al* [39]. El coeficiente de “absorción óptica fue calculado por la ecuación  $\alpha_{max} = 2.303D.O./x$  [45] donde D.O. es la densidad óptica y x es el espesor de la película. Esta baja concentración de Eu<sup>2+</sup> en la película puede ser la causa de que no observemos absorción con el equipo experimental utilizado ya que el valor encontrado se encuentra en el límite de detección.

Los espectros de reflectancia difusa y transmitancia no entregaron información sobre el espesor de la muestra ni de los defectos generados por radiación.

Las bandas típicas de absorción del ion europio en monocristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  [19] no pudieron ser medidas en las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . Una curva típica de absorción medida en una película se muestra en la figura 3.7. En ella se observa que esencialmente la absorción del material se debe al sustrato.

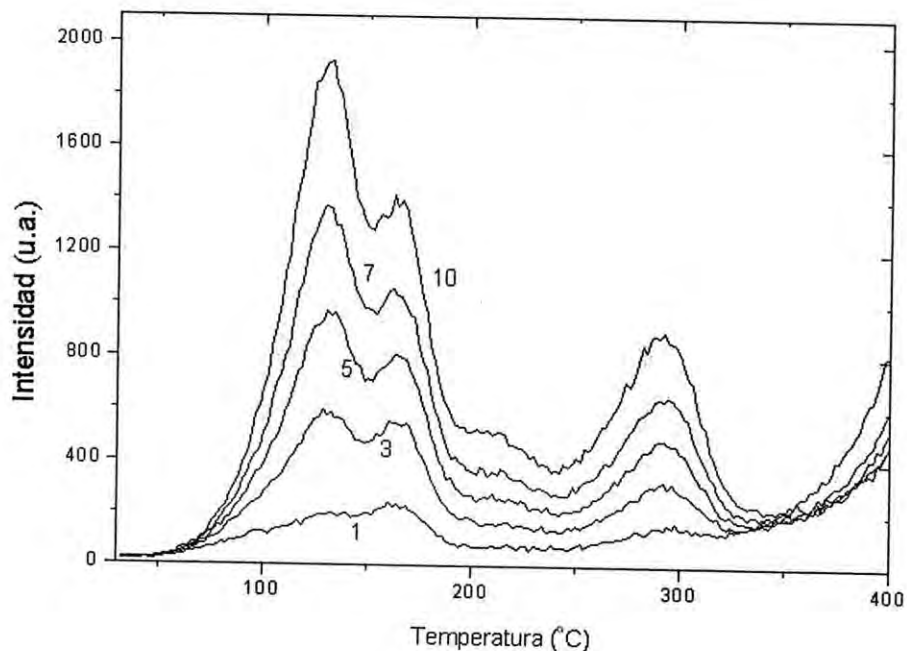


**Figura 3.7** Absorción óptica de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película delgada.

### 3.3 Experimentos de termoluminiscencia

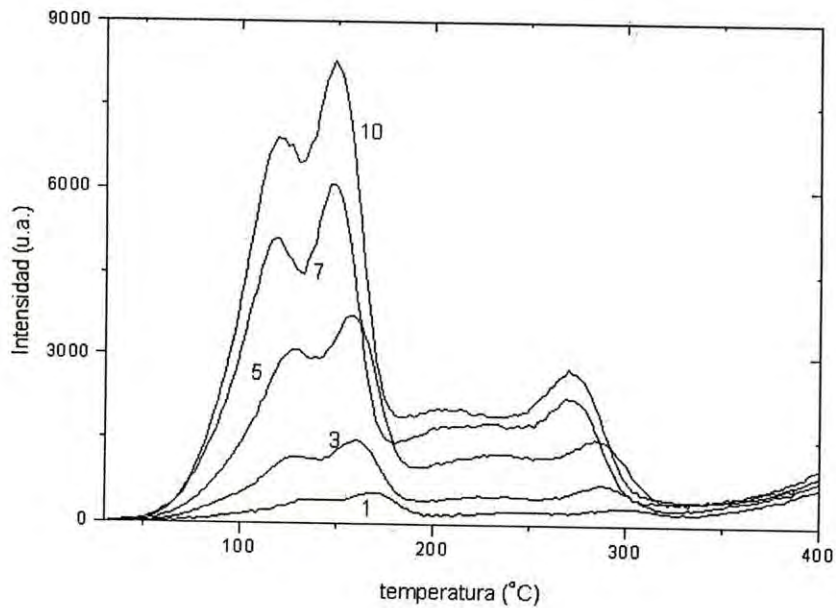
Las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  fueron irradiadas a temperatura ambiente (RT) a diferentes tiempos con luz ultravioleta (UV) de 250 nm de longitud de onda, con una razón de calentamiento ( $\beta$ ) de 5 °C/s. Las curvas de TL fueron obtenidas desde 30 hasta 400 °C. Estas curvas se tomaron inmediatamente después de la irradiación en la oscuridad. En la figura 3.8 se muestra un

espectro de TL característico generado al irradiar a diferentes tiempos con esta radiación.

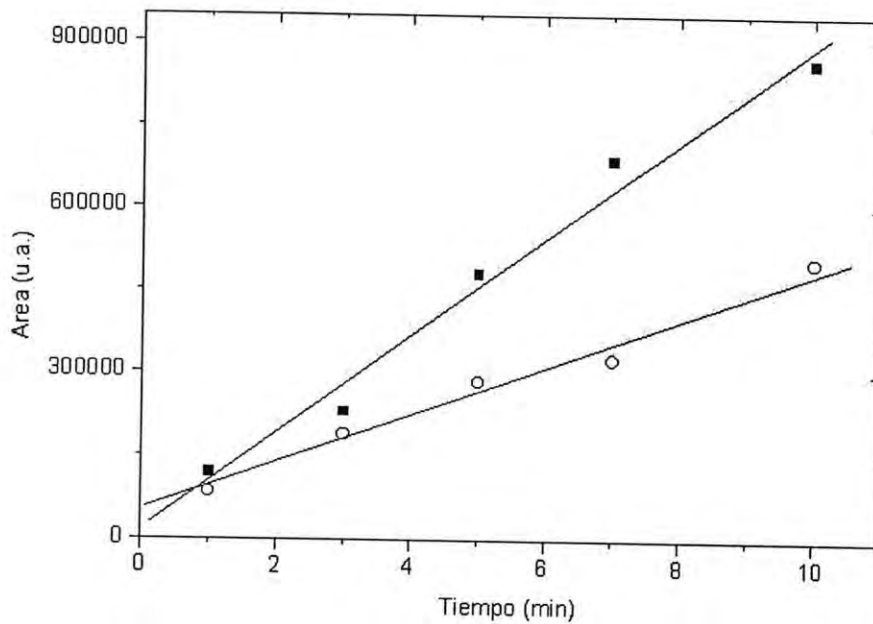


**Figura 3.8** Espectro TL de una película irradiada con luz UV de 250 nm. El tiempo de irradiación se indica en la figura en unidades de minutos.

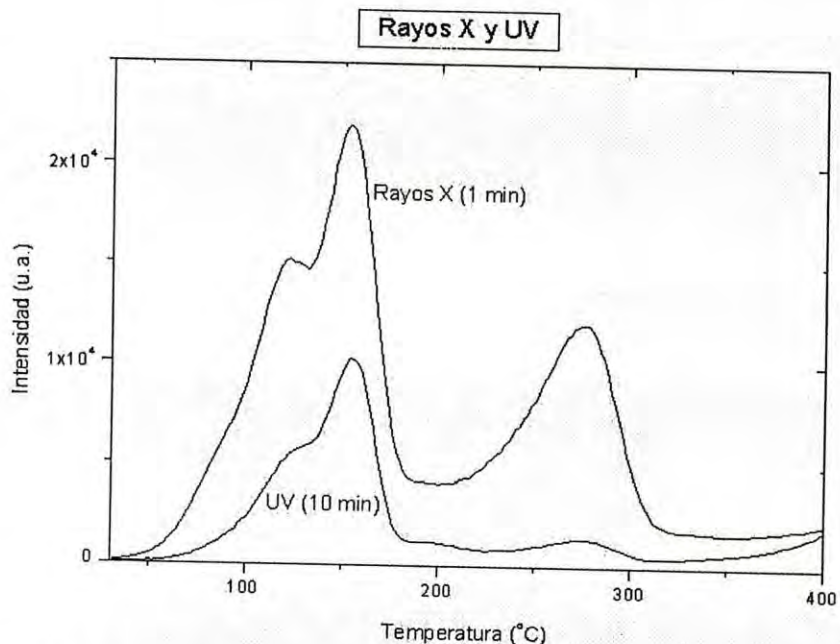
El espectro de TL característico de las películas irradiadas con rayos X de 20 kV a diferentes tiempos se presenta en la gráfica de la figura 3.8. Es importante indicar aquí que los espectros de las figuras 3.8 y 3.9 fueron obtenidos para películas delgadas después de dos meses de haberse elaborado. El área bajo la curva de TL contra tiempos de irradiación tanto para rayos X como para UV de 250 nm se presenta en la figura 3.10. Se observa en la gráfica que existe (aparentemente) un comportamiento lineal con el tiempo de irradiación para ambos tipos de radiación. Sin embargo, son necesarios los experimentos entre cero y un minuto de irradiación para resolver de mejor manera el comportamiento inicial de la curva, puesto que el ajuste con una línea recta no parece ser totalmente correcto.



**Figura 3.9** Espectro de TL obtenido excitando con rayos X a diferentes tiempos. El número en las diferentes curvas indica el tiempo de irradiación en minutos.



**Figura 3.10** Variación del área bajo la curva de TL contra tiempo de irradiación con rayos X (cuadros) y UV de 250 nm (círculos abiertos).



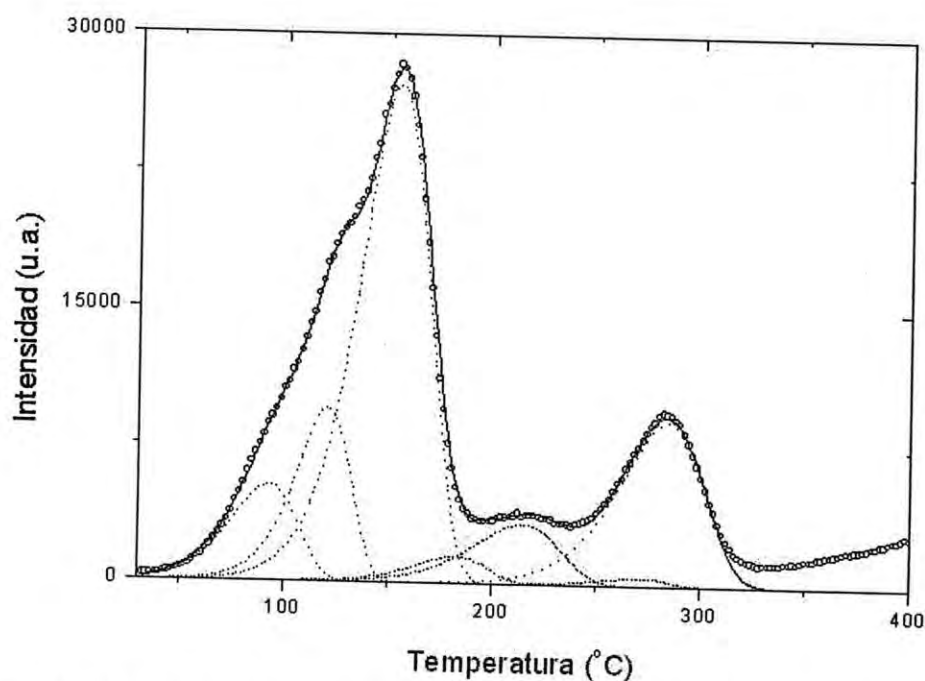
**Figura 3.11** Espectros de TL de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película obtenidos al irradiar con rayos X y UV de 250 nm a los tiempos indicados (minutos).

Los espectros típicos obtenidos para las películas delgadas que se obtuvieron con UV de 250 nm y rayos X inmediatamente después de su elaboración se muestra en la figura 3.11 a los tiempos de 10 y un minuto respectivamente.

Como se observa en las gráficas de TL anteriores, tanto en el espectro generado con UV de 250 nm como el correspondiente a rayos X se presentan al menos 5 picos en las posiciones correspondientes a las temperaturas; 90, 114, 145, 200 y 278 °C aproximadamente. El pico más intenso corresponde a 145 °C mientras que el pico con máximo en 278 °C se presenta más intenso para radiación con rayos X que con UV. Puesto que las bandas de TL son muy anchas, esto sugiere que puede haber más componentes, lo cual se confirma realizando barridos térmicos a diferentes temperaturas. Este procedimiento permitió resolver la curva de TL en siete componentes con máximos aproximados en las temperaturas que se indican en la tabla 3.2. Las figuras 3.12 y 3.13 muestran el resultado de ajustar la curva de TL para una película irradiada 1 minuto con rayos X y 10 minutos con UV (250 nm). El ajuste se realizó con un total de siete bandas de TL considerando cinética de primer orden (modelo de Randall-Wilkins [40]).

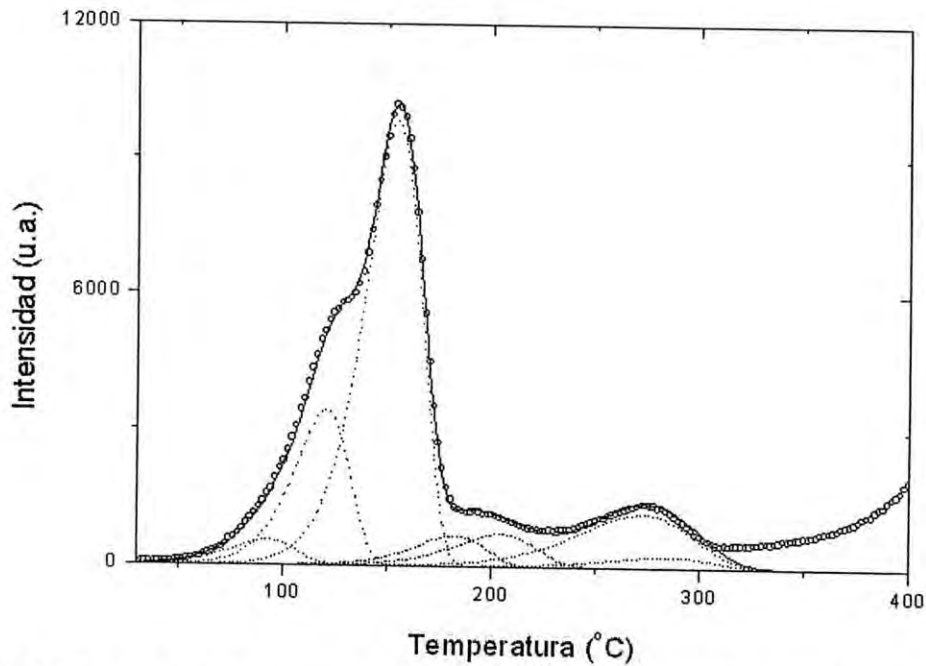
Pico	Posición $T_{\text{máx}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Energía de activación (eV)		Factor de frecuencia ( $\text{s}^{-1}$ )	
		Rayos X	UV	Rayos X	UV
1	90	0.663	0.662	1.07E09	1.03E09
2	114	0.953	0.958	2.09E12	2.45E12
3	145	0.881	1.101	2.12E10	1.31E13
4	182	0.972	0.982	4.83E10	6.37E10
5	200	0.913	0.94	1.67E09	5.73E09
6	271	1.482	0.84	6.78E13	3.80E07
7	289	1.11	1	1.22E11	5.35E08

**Tabla 3.2** Temperatura del pico de TL, energía de activación y factor de frecuencia de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en película irradiada con rayos X y con UV de 250 nm.



**Figura 3.12** Curvas de TL después de un minuto de irradiación con rayos X. Curvas llena y segmentadas son los ajustes, círculos abiertos son datos experimentales.

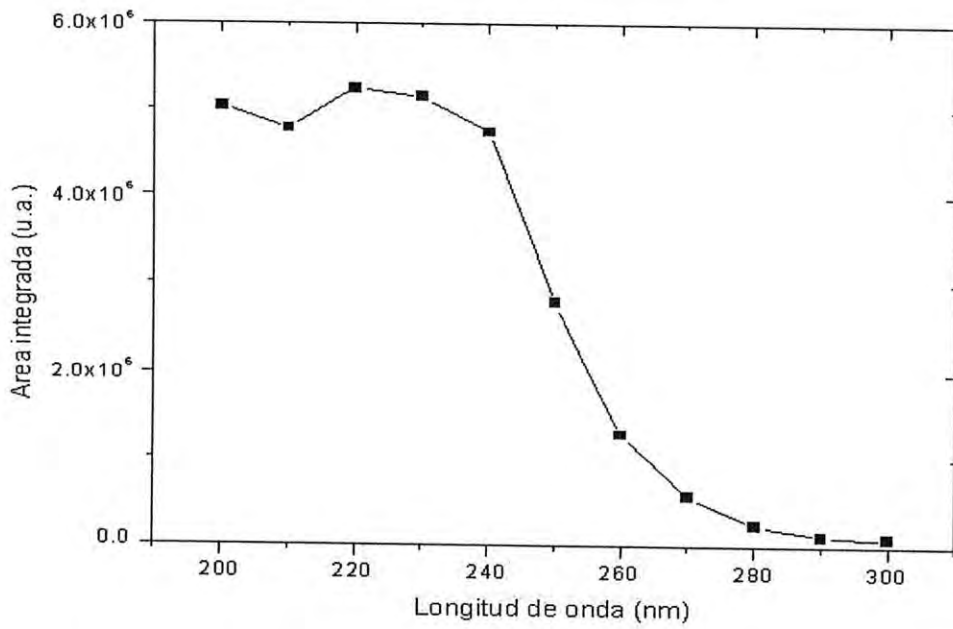




**Figura 3.13** Curvas de TL después de irradiación con UV de 250 nm durante 10 minutos. Curvas llena y segmentadas son ajustes, círculos abiertos son datos experimentales.

La gran semejanza entre estas dos curvas de TL, sugiere que los defectos generados por ambos tipos de radiación son muy similares. Las intensidades relativas entre las bandas de alta y baja temperatura en los dos casos son notablemente diferentes, siendo los defectos de alta temperatura generados por rayos X favorecidos respecto al caso de radiación UV. En el caso de las bandas de baja temperatura (50 – 180 °C) los defectos producidos son muy similares y la región de 200 °C resulta más favorecida en UV que en rayos X.

Finalmente, estudiamos producción de defectos como función de longitud de onda en el rango entre 200 y 300 nm. Con tal objeto determinamos el área bajo la curva de intensidad de TL integrada excitando la película durante el mismo tiempo (10 min.) cada 10 nm. El espectro de producción de defectos ha sido corregido por el efecto del arreglo experimental. El resultado se muestra en la figura 3.14.



**Figura 3.14** Espectro de excitación de creación de defectos por luz UV en KCl:Eu<sup>2+</sup> en película.

Esta gráfica muestra que la radiación en el rango 210-240 nm en el proceso de generación de defectos es más eficiente. Un resultado similar al caso de KCl:Eu<sup>2+</sup> monocristalino.

## CAPÍTULO 4

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Incorporación del ion $\text{Eu}^{2+}$ en la red de $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .

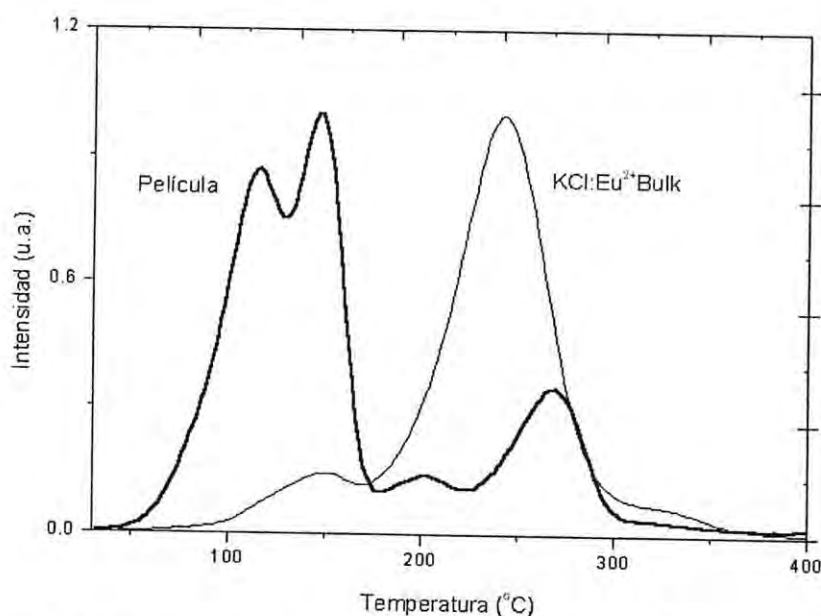
Las bandas del espectro de excitación con máximos localizados alrededor de 240 y 340 nm de la figura 3.1 correlacionan muy bien a las bandas de absorción que han sido atribuidas a la transición electrónica de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en KCl de el estado base  $4f^7$  al estado  $e_g$  para la banda de alta energía y a la transición electrónica desde el estado base  $4f^7$  al estado  $t_{2g}$  para la banda de baja energía de la configuración  $4f^6 5d$  [18]. Así también, la banda de emisión en la región azul del espectro electromagnético de la figura 2.2 coincide con los reportados en la literatura con una pequeña diferencia en la posición del pico, que en las películas que hemos estudiado se encuentra centrada aproximadamente en 417 nm. Esta banda se asocia a la transición del estado excitado  $4f^6 5d (t_{2g})$  al estado base  $4f^7 ({}^8S_{7/2})$  [33]. Estos resultados nos indican que los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  se han incorporado a la película de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .

#### 4.2 Producción de defectos

Como mencionamos en el capítulo 3, los experimentos de absorción óptica, reflectancia difusa y especular no suministraron información suficiente para detectar la presencia de centros  $\text{Eu}^{2+}$  o de centros generados por la irradiación de rayos X o UV de 250 nm a diferentes dosis en las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . Esto puede deberse a la poca concentración de  $\text{Eu}^{2+}$  en las muestras y/o a la poca cantidad de centros generados por la irradiación.

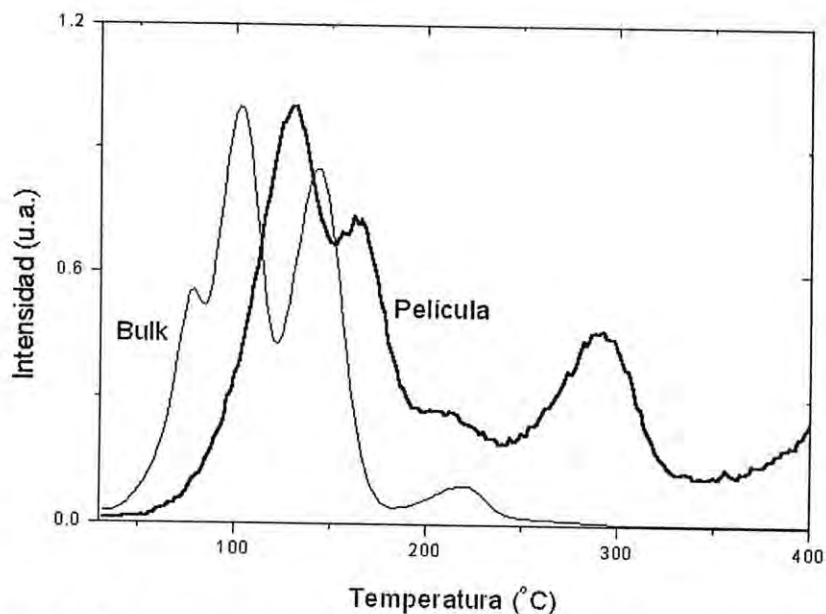
En consecuencia, la producción de defectos y su naturaleza en las películas delgadas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  a temperatura ambiente fue estudiada mediante experimentos de TL combinados con blanqueo térmico y fotoestimulación.

Para efectos de intentar determinar la naturaleza de los defectos, es importante comparar los resultados de TL obtenidos para una película y un monocristal de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  irradiadas con rayos X y UV de 250 nm. Para el caso de irradiación con rayos X mientras que la curva de TL en la región 50-180 °C tiene una intensidad mayor en la película delgada que en el monocristal, la región de 180-300 °C la situación se invierte. En el caso de la película, tenemos picos que se presentan bien definidos a diferencia del material en monocristal, para ambas regiones. Este comportamiento es mostrado en la figura 4.1.



**Figura 4.1** Espectros típicos normalizados de TL para películas y cristales en Bulk de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . La irradiación en ambos casos es con rayos X durante 1 minuto.

Por otro lado, para la creación de defectos con irradiación UV de 250 nm, la situación es diferente. Aquí, para la película y el monocristal las intensidades relativas de TL muestran una relación similar, siendo la forma de línea de la región 50-180 °C más definida para el monocristal. La posición de los máximos de las bandas difieren ligeramente en la posición debido posiblemente tanto a la concentración (0.2%) de europio como a algún efecto del bulk del monocristal. En el caso de la región de 180-300 °C el pico alrededor de 200 °C aparece tanto en la película como en el monocristal, sin embargo, la diferencia fundamental existe en el pico cercano a 280 °C que no está presente en el monocristal, como se muestra en la figura 4.2.



**Figura 4.2** Espectros típicos normalizados de TL para películas y monocristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . La irradiación fue con UV de 250 nm durante 10 minutos para la película y 30 segundos para el monocristal.

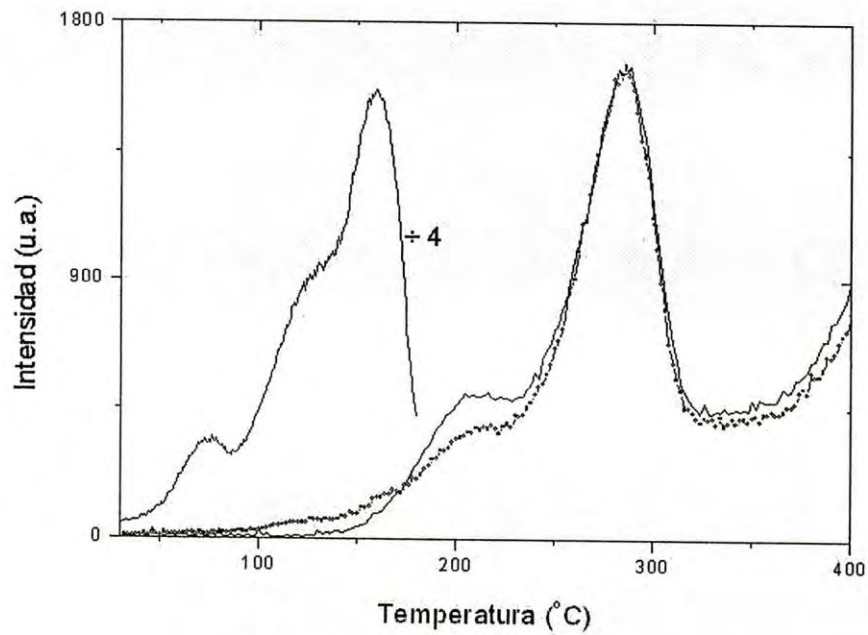
Con el objeto de facilitar la discusión, en adelante separaremos la curva de TL en tres regiones. La región A para los picos localizados en el rango 30 – 175 °C, la región B para los que se encuentran entre 175 – 225 °C y la región C para los picos entre 225 – 400 °C. Los experimentos de TL irradiando las películas con rayos X y con luz UV de 250 nm de longitud de onda dan como resultado espectros con el mismo número de bandas de TL y con la posición de los picos de estas bandas coincidiendo en cada una de las regiones anteriores, con diferencia solamente en las intensidades. Esto es un indicio que los picos de TL tienen un mismo origen muy similar. Además, la similitud de las curvas indican que la radiación UV produce el mismo tipo de centros que la irradiación con rayos X pero con diferentes eficiencias. Comparando los espectros de TL que se han obtenido para monocristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  en bulk con el espectro para este tipo de películas delgadas encontramos que las bandas en las películas en la región A se definen más que en los materiales en bulk para radiación con rayos X. En el caso de radiación con luz UV la definición de las bandas es más clara en el material en bulk por las posibles razones ya indicadas. La figuras 4.1 y 4.2, que son curvas normalizadas de TL para este tipo de películas y para un cristal en bulk irradiando ambas con rayos

X (fig. 4.1) y UV de 250 nm de longitud de onda (fig. 4.2), refleja estas diferencias.

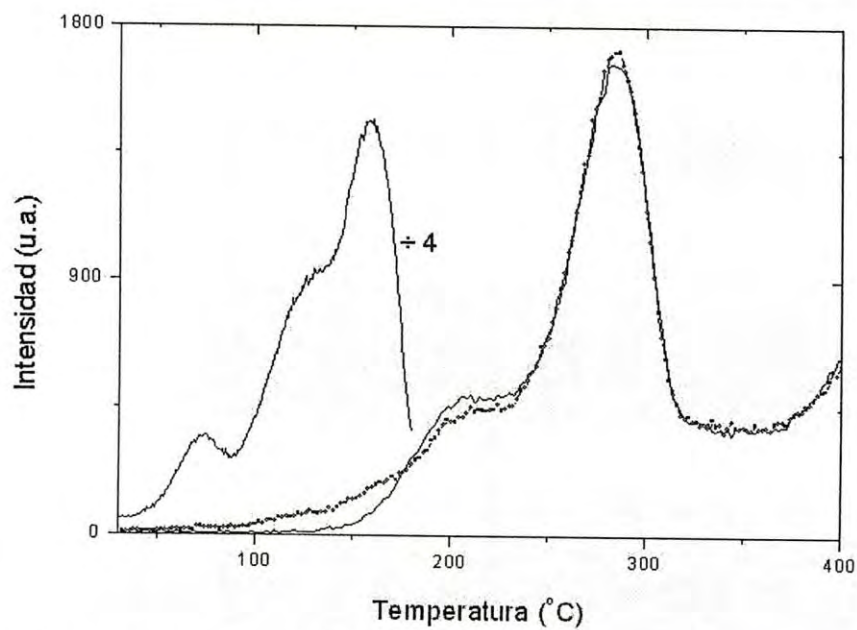
### 4.3 Caracterización de defectos.

#### 4.3.1 Defectos inducidos por la radiación UV

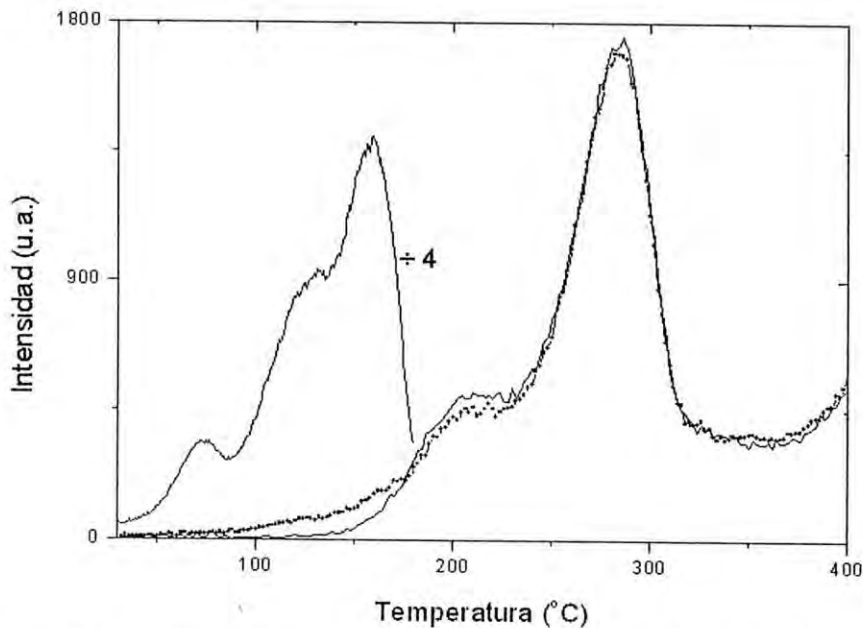
De acuerdo a los resultados de TL obtenidos para monocristales de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  por Aceves *et al* [8], las trampas asociadas a los picos en las regiones A y B se pueden relacionar a centros  $F_z$  y F respectivamente, tanto para radiación con rayos X como para UV. La coincidencia entre las curvas de TL en la región A de las muestras monocristalinas y las películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  indican que las trampas en la película pueden deberse también a centros  $F_z$ . Un análisis más detallado muestra pequeñas diferencias entre las curvas de la región B y C. Para determinar el origen de estos picos, se pensó en la posibilidad de que las trampas que originan la región B y C son cierto tipo de agregados de centros F. Para verificar esta hipótesis y recordando que las bandas de absorción de centros F, M y R tienen máximos alrededor de 550, 650 y 730 nm [36] en KCl monocristalino respectivamente, se irradió una película con luz UV de 250 nm durante un tiempo de 5 minutos e inmediatamente después realizamos barrido térmico hasta 150 °C. A continuación, la película fue iluminada (fotoestimulada) con luz de 550 nm durante 15 minutos. Procedimos de la misma manera en un segundo experimento fotoestimulando con 650 nm. Realizamos un tercer experimento de fotoestimulación pero con luz de 730 nm. Los resultados de estos experimentos se muestran en forma respectiva en las figuras 4.3, 4.4 y 4.5.



**Figura 4.3** Barrido térmico hasta 150 °C (curva llena) y fotoestimulación con luz de 550 nm (puntos) durante 15 minutos.



**Figura 4.4** Barrido térmico hasta 150 °C (curva llena) y fotoestimulación con luz de 650 nm (puntos) durante 15 minutos.



**Figura 4.5** Barrido térmico hasta 150 °C (curva llena) y fotoestimulación con luz de 730 nm (puntos) durante 15 minutos.

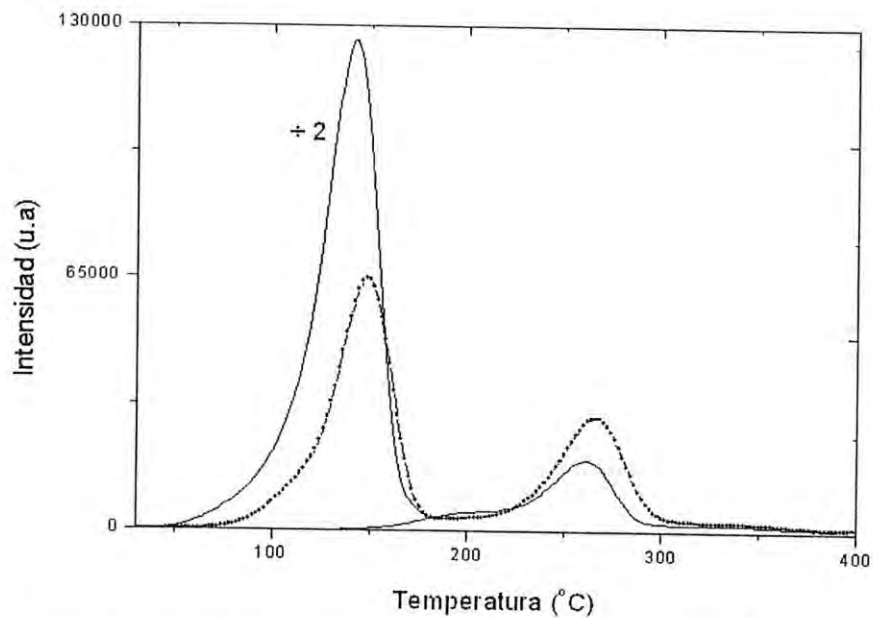
El proceso de fotoestimulación presentado en las figuras 4.3-4.5 muestra evidencia de una recuperación de la banda de TL en la región A con la fotoestimulación con luz correspondiente a los centros F, M y R, a la vez de una disminución con diferente magnitud de las bandas en la región B. En un proceso de fotoestimulación de centros F, el electrón es liberado de la vacancia y movido a otra posición que puede ser otra vacancia aislada o una cercana a una impureza. En el caso de una vacancia aislada se forma otro centro F, indistinguible del anterior. Si se atrapa en la vecindad de la impureza (divalente) se forma un centro  $F_z$ . Para la figura 4.3, el pico de la región C casi no cambia su intensidad por la irradiación con 550 nm. La región B es fuertemente afectada y disminuye su intensidad. Tenemos así, que al fotoestimular con luz de 550 nm, la energía suministrada lleva a que algunos electrones que se encuentran atrapados formando centros F en la región B se trasladan hacia la región A de más baja temperatura volviendo a ser atrapados pero ahora para formar centros tipo  $F_z$ . En el caso de la fotoestimulación con luz de 730 nm, además del efecto antes descrito, la intensidad de la banda en la región C es ligeramente disminuida, la disminución es menor en la región B respecto al caso de fotoestimulación con radiación de 550 nm. Un ligero aumento en la intensidad del pico de la región C se observa al fotoestimular



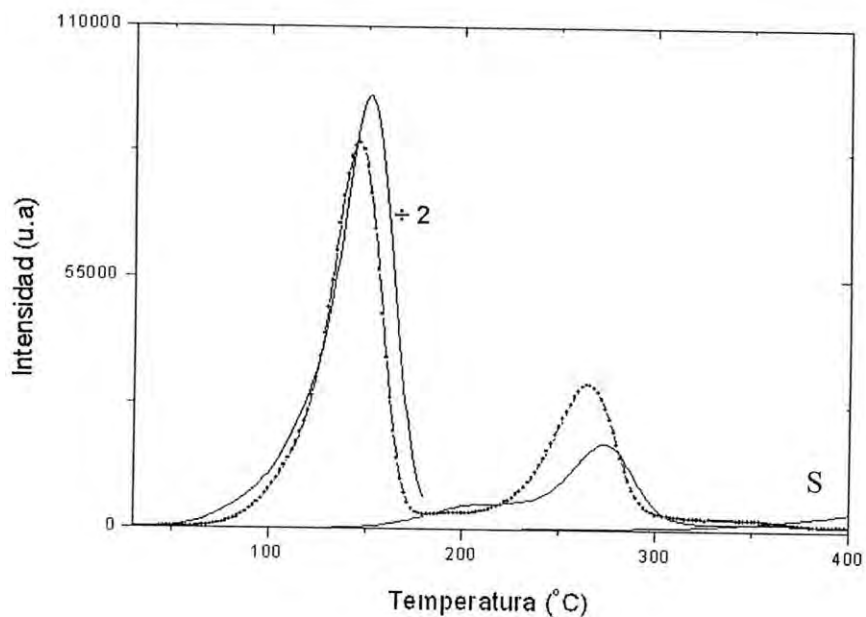
con luz de 650 nm. La intensidad del pico de la región B disminuye también bajo esta radiación pero existe mayor regeneración de las bandas de la región A comparada con la luz de 550nm y 730 nm. Estos resultados indican que hay una conversión de defectos por fotoestimulación de la región C hacia la región B y A siendo el efecto de la fotoestimulación en la región A más eficiente con luz de 650 nm. Esto puede ser indicio que la formación de centros  $F_z$  en la primera región se debe a que estamos trasladando electrones por la fotoestimulación con luz de 650 nm y 730 nm de los agregados de centros F (centros M, R, etc.) de la región C hacia la región A y B de menor temperatura que son luego reatrapados alrededor de una vacancia de catión o de una vacancia de impureza divalente, para formar centros  $F_z$  y F respectivamente.

#### **4.3.2 Defectos generados por rayos X.**

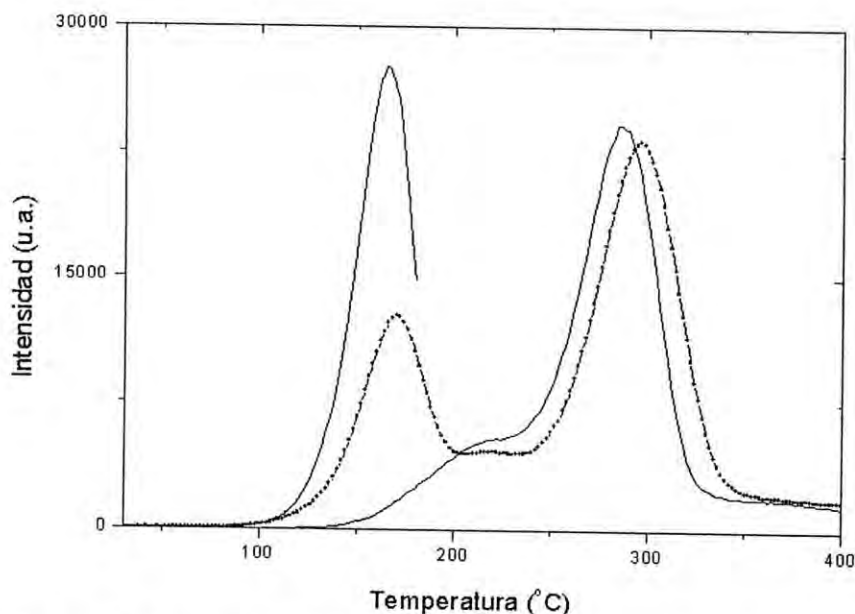
Considerando la forma de línea tan similar entre la TL de la película irradiada con rayos X y UV se investigó si el mismo tipo de defectos son generados por ambos tipos de radiación, realizamos experimentos de fotoestimulación procediendo de manera análoga a la fotoestimulación con UV de 250 nm. Previo al barrido térmico irradiamos durante un minuto con rayos X. El tiempo de fotoestimulación con luz UV a las longitudes de onda ya indicadas fue de 15 minutos. Los espectros de TL de las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 son los resultados obtenidos en este tipo de experimentos.



**Figura 4.6** Irradiación durante un minuto con rayos X y posterior barrido térmico hasta 150 °C (curva llena). Fotoestimulación con luz de 550 nm durante 15 minutos (círculos unidos).



**Figura 4.7** Irradiación durante un minuto con rayos X y posterior barrido térmico hasta 150 °C (curva llena). Fotoestimulación con luz de 650 nm durante 15 minutos (círculos unidos). Sustrato (S) sometido al mismo tratamiento que la película.

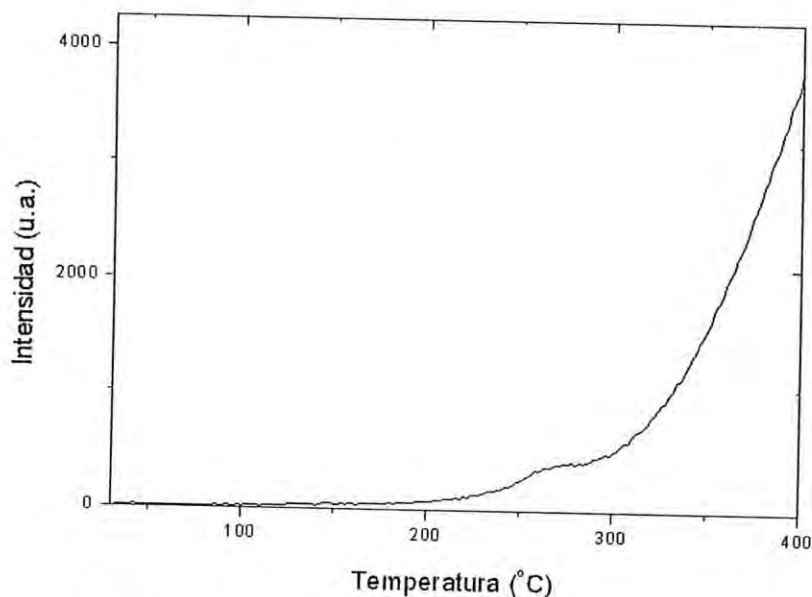


**Figura 4.8** Irradiación durante un minuto con rayos X y posterior barrido térmico hasta 150 °C (curva llena). Fotoestimulación con luz de 730 nm durante 15 minutos (círculos unidos).

La fotoestimulación realizada para este tipo de radiación muestra también evidencia de recuperación de la banda de TL en la región A bajo la fotoestimulación correspondiente a los centros F, M y R, así como una disminución de la banda de TL en la región B. La banda en la región C, por el contrario, tiene un cambio de comportamiento que depende de la luz de fotoestimulación. Bajo fotoestimulación con luz de 730 nm (fig. 4.8) hay una pequeña disminución en la TL de la región B con una recuperación de casi la mitad de la intensidad original de la TL de la región A, mientras que el pico de TL de la región C disminuye ligeramente su intensidad y la posición del pico se desplaza de 270 a 290 °C aproximadamente. Una situación similar se observa con fotoestimulación con luz de 550 nm. En este caso, las intensidades relativas de la banda de TL en la región A y B se invierten respecto al caso anterior, y la intensidad del pico de la región C además de desplazarse aumenta su intensidad. Si la fotoestimulación se hace con luz de 650 nm el corrimiento de la banda de TL de la región C es ahora en la dirección de menores temperaturas. Evidentemente, la fotoluminiscencia sobre las películas irradiadas con rayos X modifica el estado de las trampas asociadas a la radiación X, efecto que en general puede estar relacionado con la conversión de centros de color tipo centro F, F<sub>z</sub>, M y R. Otro efecto

importante que hay que tomar en cuenta y que se presenta sólo en las muestras irradiadas con rayos X es el incremento del área por la fotoestimulación, principalmente con luz de 550 y 650 nm, efecto que podría estar relacionado con trampas profundas producidas en el material e incluso en el sustrato, como se muestra en la figura 4.9 y que puede ser un efecto tipo “fototransfer”. Posiblemente, este tipo de defectos no son eliminados con el barrido térmico ya que se encuentran situados a temperaturas mayores a 400 °C. Otra posibilidad es que este comportamiento pueda ser un efecto combinado de fotoestimulación, centros F agregados y sustrato. Desafortunadamente, con los resultados experimentales presentados aquí no es posible aclarar este punto y deberá ser motivo de otro trabajo.

Un aspecto más que es importante señalar es que el pico cercano a 90 °C desaparece en esta película después de ser irradiada con luz de 730 nm (este experimento se realizó posterior a los de fotoestimulación con luz de 550 y 650 nm). Al parecer se presenta una pérdida de europio en las películas debido al calentamiento de las mismas en cada experimento de TL y al procedimiento que se someten durante el mismo ( por ejemplo, el roce de la película con la plancheta o con el papel aluminio con el que son envueltas para irradiarlas con rayos X), además de la degradación por el tiempo que se mantienen almacenadas.



**Figura 4.9** Espectro de TL para sustrato de cuarzo sometido a irradiación con rayos X, barrido térmico hasta 150 °C y fotoestimulación con luz de 650 nm.

En resumen, con las técnicas experimentales de absorción óptica, fluorescencia y termoluminiscencia fue posible estudiar y caracterizar los defectos generados por radiación UV y rayos X en películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ . Los resultados obtenidos indican la presencia de centros F, agregados de centros F (M y R) y en la vecindad de las impurezas de europio, centros  $F_z$ . Algunos de los efectos observados en el proceso de fotoestimulación de los centros de color pueden ser explicados como un fenómeno de "fototransfer". Desafortunadamente, con los resultados obtenidos en este trabajo no fue posible explicar este fenómeno, por lo que deberá realizarse trabajo adicional para aclarar con certeza dicho proceso.

## CONCLUSIONES

La gran cantidad de resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis, el análisis de ellos y las expectativas de estudio que se abren como consecuencia de la caracterización espectroscópica de los defectos generados por la radiación UV y rayos X en películas de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ , nos permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- ◆ El espectro de difracción de rayos X y las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestra que la película evaporada es un material policristalino en forma de “mosaico” y tamaño de grano de aproximadamente 100 nm.
- ◆ Las impurezas de europio se incorporaron en la película de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$  siguiendo una simetría ortorrómbica, similarmente al caso de las impurezas en monocristal de  $\text{KCl:Eu}^{2+}$ .
- ◆ Los defectos generados por la radiación UV y rayos X son centros de color del tipo centros F,  $F_z$ , M, R.
- ◆ El proceso de fotoestimulación mostró la posibilidad de que en las películas se presenten trampas profundas que sean trasladadas a trampas poco profundas por la irradiación de fotoestimulación; un proceso conocido como fototransfer y poco estudiado en HA.
- ◆ La importancia de contar con un sistema para su estudio en forma de película radica en su facilidad para producirlo. En particular, las películas de HA pueden desempeñar el papel que, dada la simplicidad de su estructura cristalina desempeñan los monocristales de HA.
- ◆ Quedan pendientes de estudio analizar la factibilidad de completar el estudio de la familia completa de HA, el efecto que sobre la adhesión del material produce la temperatura del sustrato, así como la razón de depositación óptima para elaborar la película con un espesor determinado, etc.

Las expectativas de investigación son también muy amplias. Por citar unos cuantos ejemplos, podemos estudiar el proceso de transferencia de energía entre impurezas; podemos desarrollar películas multicapas con diferentes variantes, incluyendo combinación de materiales aislantes, semiconductores y metálicos; ampliar los experimentos en este tipo de películas de HA para proponer un modelo de formación de centros F, F<sub>z</sub>, M, R, etc.

## REFERENCIAS

- 1.- H. Gu. Qi and L. Wan, *Appl. Phys. Letters* **52** (1988) 1845
- 2.- R. Meléndrez, R. Pérez Salas, L. P. Pashchenko, R. Aceves, T. M. Píters and M. Barboza-Flores *Appl. Phys. Letters* **68** (1996) 3398.
- 3.- B. Castañeda, R. Aceves, T. M. Píters, M. Barboza-Flores, R. Meléndrez and R. Pérez Salas *Appl. Phys. Letters* **69** (1996) 1388.
- 4.- Hidehito Nanto, Kazuhito Murayama, Takayuki Usuda, Fumitaka Endo, Yoshiaki Hirai, Shin-ichi Taniguchi and Nozomo Takeuchi *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 1445.
- 5.- Hidehito Nanto, Takayuki Usuda, Kazuhito Murayama, Hideki Sokooshi, Shouichi Nakamura, Katsuyuki Inabe and Nozomo Takeuchi *J. Appl. Phys.* **59** (1991) 1838.
- 6.- R. Jagannathan, M. Watanabe, N. Murase, A. Karthikeyani, Y. Kanematsu, T. Kushida, T. Yasawa and N. Kitamura *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 911.
- 7.- Wei Chen, Zhanguo Wang, Lanying and Mianzeng Su *J. Appl. Phys. Chem. Solids* **59** N° 1 (1998) 49.
- 8.- R. Aceves, R. Pérez-Salas and M. Barboza-Flores *J. Phys. : Condensed Matter* **6** (1994) 10397.
- 9.- R. Pérez-Salas, R. Mélendrez, R. Aceves, R. Rodríguez and M. Barboza-Flores *J. Phys. : Condensed Matter* **8** (1996) 4983.
- 10.- N. Kristianpoller and M. Israeli, *Phys. Rev. B* **2** (6) (1970) 2175.
- 11.- B. R. Sever, N. Kristianpoller and F. C. Brown, *Phys. Rev B* **34** (2) (1986) 1257.
- 12.- H. Nanto, K. Murayam, T. Usuda, S. Taniguchi and N. Takeuchi *Radiation Protection Dosimetry* **47** N° 1 (1993) 281.
- 13.- F. Somma and A. Ercoli, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, and P. Picozzi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(3), May/Jun 1995.
- 14.- S. Hashimoto and N. Tomie, *Solid State Communications*, **54**, No. 12, (1985) 1081-1084.
- 15.- Rosa María Montereali and Giuseppe Baldachini, L. C. Scavarda Do Carmo, *Thin Solids Films*, **205** (1991) 106-108



- 16.- F. Somma, M. Cremona, R. M. Montereali, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **116** (1996) 212-215.
- 17.- C. Ortiz, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, W. Lenth, G. C. Bjorklund, *Appl. Phys.* **25** (1981) 87-90
- 18.- J. Hernández A., W. K. Cory, and J. Rubio O. *J. Chem. Phys.* **72**(1) (1980) 198-205
- 19.- Rubo, E. A. A.; Oliveira, L.; Siu Li, M: *Radiation Effects and Defects in Solids* **147** N<sup>o</sup> 1-2 (1998) 83-91
- 20.- M. Baluka and Wyrostek, A: *Electron Technology (Worshaw)* **30** N<sup>o</sup> 2 (1997) 199-201. Proceedings of the 4<sup>th</sup> Seminar in Surface and Thin Films Structure, Kazimierz Dolny, Pol. September 18-21, 1996.
- 21.- Malaske, U.; Tegenkamp, C.; Henzler, M.; Pfnuer, H., *Surface Science* **408** N<sup>o</sup> 1-3 (1998) 237-251
- 22.- Cremona M.; Grilli, A.; Montereali, R.M.; Passacantando, M.; Raco, A.; Somma, F., *Journal Of Luminiscence* **72-74** (1997) 652-654.  
Proceedings of the 1996 International Conference on Luminiscence
- 23.- Saiki Koichiro; Goda, Akira; Koma, Atsushi. *Japanese Journal of Applied Physics: Letters* **36** N<sup>o</sup> 1A-B (1997) L55-L57
- 24.- Saiki Koichiro, *Applied Surface Science* **113-114** (1997) 9-17.  
Proceedings of the 1997 8<sup>th</sup> Internacional Conference on Solid Film and Surfaces
- 25.- Vale, G., *Journal of Luminiscence* **76-77** (1998). 495-497. Proceedings of the 11<sup>th</sup> Internatinal Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids
- 26.- Natori A.; Toda, K.; Tanaka, A.; Yasunaga, H., *Applied Surface Science* **130-132** (1998) 616-622. Proceedings of the 1997 4<sup>th</sup> Internacional Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces
- 27.- Cremona, M.; Jacobson, L.G.; Manela, H.; Mauricio, M.H.P.; Scavarda do Carmo, L.C.; Nunes, R. A., *Materials Science Forum* **239-241** (1997) 725-728. Proceedings of the 1996 13<sup>th</sup> Internacional Conference on

## Defects in Insulating Materials

- 28.- Vale , G. *Materials Science Forum* **239-241** (1997) 721-724 Proceedings of the 1996 13<sup>th</sup> Internacional Conference on Defects in Insulating Materials
- 29.- Montereali, R. M. *Materials Science Forum* **239-241** (1997) 711-716. Proceedings of the 1996 13<sup>th</sup> Internacional Conference on Defects in Insulating Materials
- 30.- Buzulutskov, A.; Breskin A.; Chechik, R. *Journal of Applied Physics* **81** N° 1 (1997) 466-479
- 31.- Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics* (editores Dorothy Garbose Crane, ed. Saunders College, 1976) 381 and 382.
- 32.- Rubio O., J. H. Murrieta S., E. Muñoz P., J. Boldu O. Y G. Aguilar S. *J Chem Phys* **63** (1975) 4222
- 33.- López, F. J. Murrieta S. J. Hernández A. and J. Rubio O *Phys. Rev B* **22**, (1980) 6428
- 34.- Donald S. McClure, *Solid State Physics* (editores Frederick Seitz and David Turnbull, ed. Academic Press, 1959) 407
- 35.- W. Hayes and A. M. Stoneham en: *Defects and Defect Procesess in Nonmetallic Solids*, ed. Jhon Wiley & Sons (1985) 184, 185
- 36.- W. Beall Fowler en: *Physics of Color Centers*, (editor W. Beall Fowler, ed. Academic Press Inc., 1968) 109
- 37.- H. Seidel and H. C. Wolf en: *Physics of Color Centers*, (editor W. Beall Fowler, ed. Academic Press Inc., 1968) 577
- 38.- H. Seidel and H. C. Wolf en: *Physics of Color Centers*, (editor W. Beall Fowler, ed. Academic Press Inc., 1968) 593
- 39.- Toshio Kurobori, Shuichi Kozake, Yukio Hirose, Masato Ohmi, Masamitsu Haruna, Taku Kimura, Katsuyuki Inabe and Karnati Somaiah *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 901-904
- 40.- McKeever S W S 1985 *Thermoluminiscence of Solids (Cambridge Solid State Science Series)* (Cambridge: Cambridge University Press) 10
- 41.- Carolina Del C. R. Medrano Pérez, *Tesis Doctoral*, Fac. de Ciencias

RIS ~~124~~  
140124

U.N.A.M. (1983), 29

- 42.- Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 102.
- 43.- H Murrieta S, J Hernández A, and J Rubio O *Kinam* **5** (1983) 75-121
- 44.- J. Rubio O., *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 101-174
- 45.- R. Aceves, *Tesis Doctoral*, Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, (1995) 32