



**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**Escuela de Altos Estudios**

**MECANISMOS DE FORMACION DE CENTROS F EN  
HALOGENUROS ALCALINOS POR RADIACION ULTRAVIOLETA**

**TESIS**

**Que para obtener el Título de**

**LICENCIADO EN FISICA**

**Presenta**

**Alva Socorro Larios Cota**

**Hermosillo, Sonora**

**1930**

74027

# 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



**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**Escuela de Altos Estudios**

R-046

**MECANISMOS DE FORMACION DE CENTROS F EN  
HALOGENUROS ALCALINOS POR RADIACION ULTRAVIOLETA**

**TESIS**

**Que para obtener el Título de**

**LICENCIADO EN FISICA**

**Presenta**

**Alva Socorro Larios Cota**

**Hermosillo, Sonora**

**1980**

*A Ramón y Natalia*

*A mi familia*

*A Nicho*

*A mis compañeros*

## A G R A D E C I M I E N T O S :

Al M. en C. *Alejandro Clark Bayón*, quien propuso este tema de tesis y la dirigió constantemente.

A los Integrantes del Proyecto de Investigación: "*Propiedades Ópticas y Eléctricas de Defectos en Sólidos*", de la Escuela de Altos Estudios, por su ayuda continua en el desarrollo de esta tesis.

A las Personas que con su colaboración, fue posible - realizar el trabajo planeado.

\*<sup>\*</sup>  
\*(\*)

## I N T R O D U C C I O N

*"Son precisamente los defectos los que dan a los sólidos propiedades útiles, por otra parte, los cristales perfectos (sin defectos) no existen en la naturaleza".* Esta afirmación la encontramos frecuentemente como punto de partida en los textos o tratados sobre teoría de defectos en sólidos.

La producción de defectos por radiación es un problema que ha adquirido gran importancia en la Física del Estado Sólido en las dos últimas décadas. El desarrollo de la Física nuclear ha ido necesitando de materiales que tengan una alta estabilidad ante daños por radiaciones.

La producción selectiva y controlada de defectos necesita basarse en el entendimiento de los mecanismos por los cuales estos son formados por diversos medios. Para el caso de producción de defectos por radiación electromagnética (rayos X o luz ultravioleta) ha sido la fisicoquímica la que ha permitido dar los primeros pasos en este entendimiento.

Es en metales donde el estudio de estos mecanismos ha sido - más extenso<sup>(1)</sup> y donde la simulación<sup>(2)</sup> por computadoras ha demostrado ser de gran utilidad.

La física de daños por radiación en semiconductores también ha sido revisada en algunas monografías<sup>(3)</sup>.

Este trabajo presenta un doble objetivo:

1. Revisar ampliamente la bibliografía existente sobre los mecanismos de formación de los defectos puntuales inducidos en Halogenuros Alcalinos de estructura NaCl por irradiación con fotones. Recientemente<sup>(2)</sup> se ha revisado el tema para cristales iónicos irradiados con fotones de alta energía (luz ultravioleta y rayos X), electrones y neutrones.

2. Realizar algunos experimentos en KBr para establecer las condiciones de coloración sistemática y reproducible, y verificar algunos resultados de la investigación bibliográfica.

La distribución del contenido es la siguiente:

El primer capítulo trata de las principales excitaciones electrónicas que se presentan en los cristales iónicos, poniendo especial atención en lo que se refiere a excitones. Se estudian los diferentes tipos de excitaciones que hay, su energía cinética y su autolocalización. Los modelos propuestos de mecanismos de formación de centros F en Halogenuros Alcalinos por radiación ultravioleta y rayos X son la parte fundamental del segundo capítulo. En el tercero se consideran las condiciones que deben cumplir los excitones para que al decaer puedan formar centros F. También se estudia la difusión del centro H y la estabilización de ambos. En el cuarto capítulo se muestran los resultados obtenidos experimentalmente en KBr, y las conclusiones.

## C O N T E N I D O

CAPITULO	I.	Excitaciones Electrónicas en Cristales Iónicos
	I.1	Excitaciones Electrónicas Elementales
	I.2	Tipos de Excitones
	I.3	Energía del Excitón
	I.4	Excitones Autolocalizados en Halogenuros Alcalinos
CAPITULO	II.	Modelos de Mecanismos de Formación de Centros F en Halogenuros Alcalinos Por Radiación Ultravioleta y Rayos X
	II.1	El Modelo de Seitz
	II.2	Mecanismos de Ionización Múltiple
	II.3	Mecanismos Excitónicos y de Electrón- Agujero
		a) Formación del Estado Excitónico $X_2^-$
		b) Decaimiento del Estado Excitónico $X_2^-$
		c) Modelos de Mecanismos a partir de la Formación de la Molécula Dihalógena $X_2^-$
CAPITULO	III.	Condiciones para Decaimiento de Excitaciones Electrónicas en Defectos. Difusión y Estabilización de Defectos Puntuales.
	III.1	Condiciones

III.2 Difusión

III,3 Recombinación, Transferencia de Carga y Estabilización de Defectos

CAPITULO

IV. Experimentos y Resultados

IV.1 Materiales y Equipo

IV.2 Experimentos

a) Espectros de Formación

b) Curva de Crecimiento en una sola Muestra

c) Curvas de Crecimiento en Distintas Muestras

d) Dependencia del Grosor

e) Efecto de Calentamiento Previo a la Irradiación

f) Aniquilamiento de Centros F

g) Coloración en otros Materiales

IV.3 Conclusiones

## CAPITULO I

### EXCITACIONES ELECTRONICAS EN CRISTALES IONICOS

#### I.1 Excitaciones Electrónicas Elementales

Las excitaciones electrónicas que se presentan en los cristales iónicos\* son principalmente: electrones de conducción (denotados por  $e^-$ ), agujeros ( $e^+$ ), excitones ( $e^0$ ), polarones, etc.

Un electrón de conducción se define como un electrón ocupando un estado en la banda de conducción del cristal. En los cristales iónicos la conducción por electrones se da por "saltos" de un átomo a otro.

El agujero es una entidad que representa un estado desocupado en la banda de valencia llena, es pues, un estado de valencia que no es tá ocupado por un electrón.

El polarón viene a ser la polarización de la red alrededor de un electrón (o un agujero) moviéndose con él. En el lenguaje de teoría de campos, el polarón es un electrón (o un agujero) vestido con una nube de fonones que constituyen la distorsión de la red.

---

\*En un cristal iónico uno o más electrones de un mismo tipo de átomos (metálico) son transferidos a átomos del otro tipo (no metálicos) obteniéndose un arreglo de iones positivos y negativos alternados, estos quedan fuertemente ligados debido a la interacción coulombiana. Ejemplos de cristales fuertemente iónicos son los compuestos I-VII y los II-VI de la tabla periódica.

Un excitón es una entidad que representa a un electrón en un estado excitado, ligado coulombianamente al agujero dejado en la banda de valencia llena.

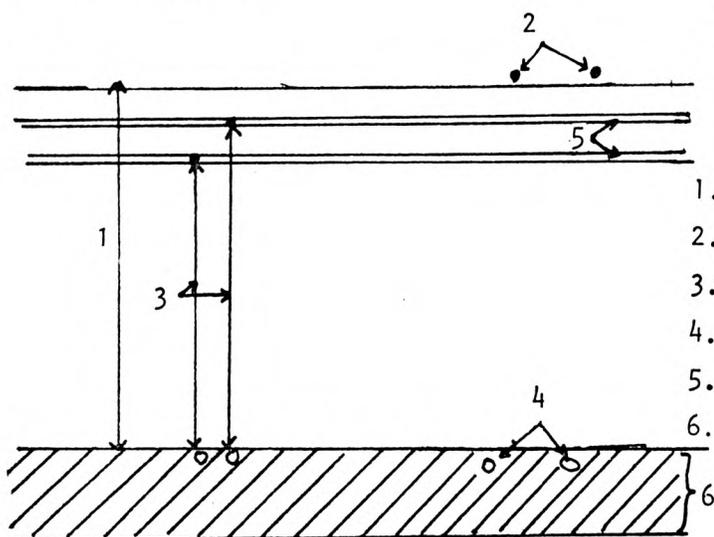


FIG. I.1 Esquema de bandas. - Se muestra pictóricamente algunas excitaciones elementales.

1. Ancho de la banda prohibida (
2. Electrones de conducción
3. Excitones
4. Agujeros
5. Banda de excitones
6. Banda de valencia llena

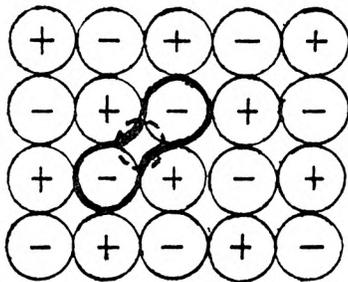
Electrones y agujeros libres se obtienen en el cristal con energías fotónicas que exceden el ancho  $E_g$  de la banda prohibida ( $E_g = 8.5, 7.2, 6.4$  ev en KCl, KBr, y KI respectivamente). Los electrones de conducción en halogenuros alcalinos se mueven a través del cristal tan rápidamente que la polarización iónica inercial es insignificante, así, la masa efectiva de los polarones electrónicos en estos cristales excede a la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción sólo por un factor menor que dos. Los agujeros en los halogenuros alcalinos se mueven considerablemente más lentos a través del cristal y la polarización inercial causa un aumento pronunciado en la masa efectiva de los polarones de agujeros.

El fenómeno de autolocalización\* de agujeros se complica en los

\*La autolocalización de una excitación electrónica se obtiene cuando esta excitación se liga a un elemento del cristal perfecto.

cristales de halogenuros alcalinos por la posible transformación de agujeros monohalógenos relajados del tipo  $X^\circ$  (un ión halógeno que ha atrapado un agujero) en estados moleculares de halógenos  $X_2^-$  (una molécula iónica ocupando dos sitios que ha atrapado un agujero), de los cuales se tiene evidencia experimental en todos los cristales de halogenuros alcalinos y han sido llamados centros  $V_k$ .

FIG. I.2 Centro  $V_k$ .



Los agujeros pueden emigrar a través del cristal solamente a distancias del orden de  $10 a^{(2)}$  ( $a$ , es la constante de la red) antes de autolocalizarse.

Según datos existentes,<sup>(2)</sup> en los cristales iónicos no es necesaria energía de activación para la autolocalización de agujeros. En cristales de halogenuros alcalinos los centros  $V_k$  se forman aún a muy bajas temperaturas.

## I.2. Tipos de Excitones

El excitón es un ente móvil, tanto el electrón como el agujero correspondiente pueden viajar a través del cristal.

Existen dos modelos de excitones: el de Frenkel y el de Wannier. Debido a la atracción coulombiana entre el electrón y el agujero correspondiente, el modelo de Frenkel describe a un electrón excitado en una órbita de dimensiones atómicas, alrededor de un átomo con un sitio de un electrón de valencia desocupado.

El modelo de Wannier describe al electrón alrededor del agujero, atraído por la fuerza coulombiana, en una órbita cuyo radio es de varias distancias atómicas. La diferencia en los radios orbitales de los modelos se debe al tipo de enlace en el cristal. Hay cristales que presentan ambos tipos de excitones o un caso intermedio en el cual el radio oscila entre el radio del excitón de Frenkel y el radio del excitón de Wannier.

El modelo de Frenkel es aplicable a gases raros solidificados y a algunos cristales iónicos. El modelo de Wannier está relacionado a semiconductores del grupo IV y a muchos cristales parcialmente iónicos y parciales covalentes. Los casos intermedios corresponden a varios halogenuros alcalinos.

Sobre los excitones libres no existe una evidencia experimental completa. A. A. O'Connell - Bronin<sup>(3)</sup> y U.G. Plekhanov han estudiado experimentalmente el movimiento de excitones libres en NaI. El método utilizado involucra esencialmente un estudio de la energía cinética de los excitones deducida del espectro de luminiscencia excitón-fonón. También se ha encontrado una débil luminiscencia en los ioduros alcalinos que ha -

sido atribuida a excitones libres.

El camino libre medio de los excitones libres en cristales de halogenuros alcalinos aumenta abruptamente cuando decrece la temperatura<sup>(2)</sup>. Esto se debe a que el proceso de autolocalización se congela, debido a que dicho proceso requiere de una energía de activación.

### I.3. Energía del Excitón

La energía excitónica de amarre (de tipo hidrogenoide) viene dada por

$$E_B = - \frac{1}{n^2} \left( \frac{m_r}{m} \right) \left( \frac{E_0}{E_1} \right)^2 E_H$$

donde  $n = 1, 2, 3, \dots$  etc., corresponde a la serie de estados excitados,  $m_r$  es la masa reducida y está dada por

$$m_r = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

donde  $m_h^*$  y  $m_e^*$  son las masas efectivas en la banda de valencia y conducción respectivamente.  $E_0$  es la permitividad del espacio libre,  $E_1$  es la constante dieléctrica y  $E_H$  es la energía de ionización del hidrógeno (13.54 eV).

Identificando la energía  $E_g$  de la banda prohibida con la energía de fotoionización, tenemos que la energía total de un excitón, incluyendo un término para su movimiento a través de la red, estaría dada por

$$E_{ex} = E_g - \frac{m_r e^4 E_0^2}{2h^2 n^2 E_1^2} + \frac{h^2 \bar{k}_{ex}^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$$

en la cual el segundo término es la energía de amarre  $E_B$ ,  $\bar{k}_{ex}$  es el vector de onda del excitón.

El radio del excitón vendría dado por

$$a_{ex.} = n^2 \left( \frac{m}{m_r} \right) \left( \frac{E_1}{E_0} \right) a_0$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr en el estado base del átomo de hidrógeno.

Dependiendo de su radio podemos catalogar a los excitones según el modelo de Frenkel y Wannier.

Los valores de la energía calculados por esta fórmula coinciden sorprendentemente con los valores observados experimentalmente<sup>(4)</sup> en los halogenuros alcalinos.

También existe un resultado empírico para calcular la energía excitónica en los halogenuros alcalinos que es debida a Hilsch y Pohl y está basada en el modelo de transferencia de electrón.

En el modelo de transferencia de un electrón el efecto primario de un fotón, es transferir un electrón de uno de los átomos halógenos a un átomo alcalino vecino. La energía en este modelo vendría dada por

$$E = E_a - E_I + \alpha_m \frac{e^2}{a} \quad (3)$$

donde  $E_a$  es la afinidad electrónica del halógeno (energía requerida para remover un electrón).  $E_I$  es la energía de ionización del átomo alcalino (energía recuperada al regresar al electrón al alcalino),  $\alpha_m$  la constante de Madelung y "a" es la distancia entre primeros vecinos.

Analizando un poco más el modelo de transferencia de un electrón la fórmula vendría dada por

$$E = E_a - E_I + (2\alpha_m - 1) \frac{e^2}{a} \quad (4)$$

El cambio del tercer término es debido a que un monto de trabajo  $\alpha_m e^2/a$  es gastado en remover un electrón y otro monto  $\alpha_m e^2/a$

es gastado al elevar al electrón a la posición de los niveles de un ión positivo.

Sin embargo, al regresar el electrón, hay una carga menos cuyo potencial debe ser sustraído del término de Madelung. Los valores obtenidos experimentalmente<sup>(5)</sup> se acercan más a los valores obtenidos con la ecuación (3).

Esto nos muestra aparentemente que la energía de amarre excitónica no es afectada considerablemente por correcciones de primer orden en la constante de Madelung.

	$E_A$	$-E_I$	$\alpha_M e^2/a$	Hilsch-Pohl	Wolff Herzfeld	Nivel más bajo observado
CsF	4.15	-3.87	8.38	8.7	12.2	9.3
KCl	3.83	-4.32	8.02	7.5	11.0	7.9
NaBr	3.65	-5.12	8.44	7.0	10.6	6.7
RbI	3.14	-4.16	6.88	5.9	8.9	5.7

Tabla I.1. Se muestran las energías del excitón calculadas por el modelo de transferencia de electrón en algunos halogenuros alcalinos con celda cúbica centrada en la cara<sup>(4)</sup>. Las cinco primeras columnas numéricas son la afinidad electrónica del haluro, el negativo de la energía de ionización del átomo alcalino, el valor absoluto de la energía de Madelung por ión, el cálculo de la energía por Hilsch y Pohl (ecuación 3) y cálculo de la energía por Wolff y Herzfeld's (ecuación 4) respectivamente. La última columna es la energía asociada con el pico de absorción más bajo que ha sido observado. Todos los datos están en eV.

#### 1.4. Excitones Autolocalizados en Halogenuros Alcalinos

En los cristales de halogenuros alcalinos los excitones autolocalizados que corresponden al caso intermedio, se encuentran probablemente en dos formas: en la forma de excitón monohalógeno autolocalizado ( $X^{\circ}e$ , un ión con electrón en estado excitónico y el agujero correspondiente) y en la forma de excitones dihalógenos autolocalizados ( $X_2^{-}e$ , una molécula iónica con un electrón en estado excitónico y el agujero correspondiente).

Recientemente Kausman et al<sup>(1)</sup> han encontrado una débil luminiscencia en cristales de halogenuros alcalinos, se la adscribieron a la emisión debida al decaimiento radiativo de excitones monohalógenos autolocalizados  $X^{\circ}e$  (6.7 ev en KCl; 6.2 y 5.7 ev en KBr; 5.1 ev en KI).

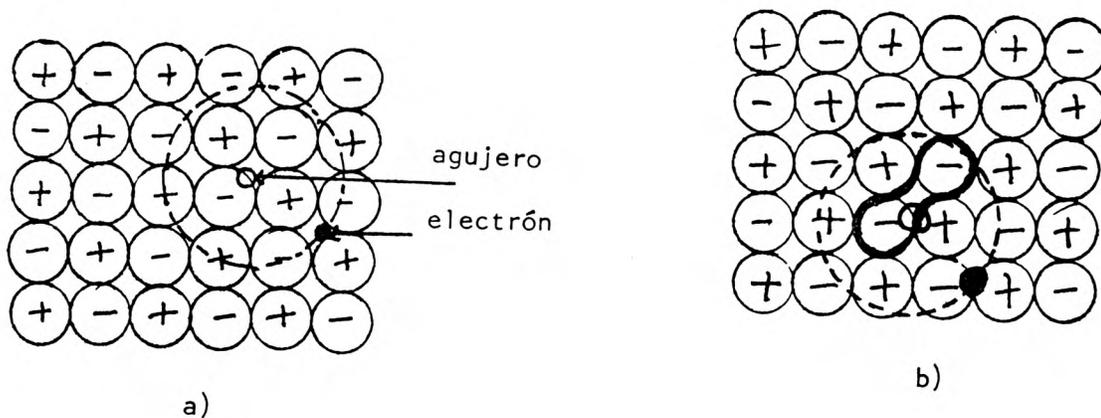


FIG. I,3. a) excitón monohalógeno  
b) excitón dihalógeno

Las excitaciones  $X_2^-e$  son prácticamente inmóviles a  $4^\circ$  en KBr.

Cuando un cristal es irradiado con radiación ionizante, los excitones autolocalizados del tipo  $X^\circ e$  se pueden obtener por recombinación de electrones con agujeros monohalógenos autolocalizados. Los excitones autolocalizados del tipo  $X_2^-e$  se pueden obtener por recombinación de electrones con agujeros dihalógenos autolocalizados.

La Figura I.4 muestra la relación de las energías de excitones libres y autolocalizados en coordenadas configuracionales generalizadas.

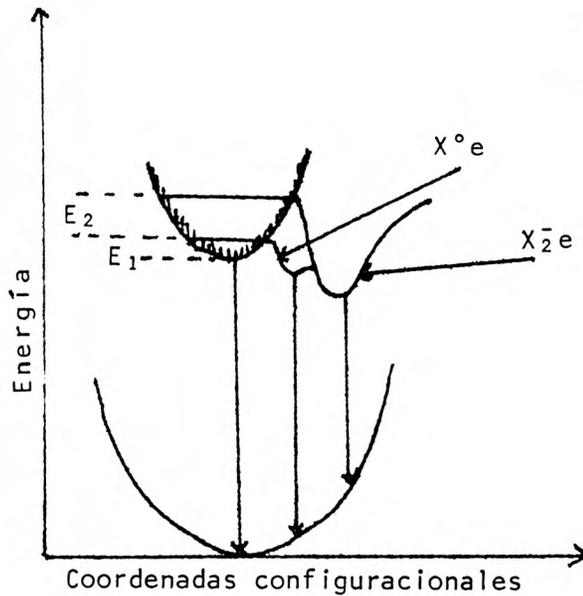


FIG. I.4. Diagrama de Energías en coordenadas configuracionales.

## CAPITULO II

### MODELOS DE MECANISMOS DE FORMACION DE CENTROS F EN HALOGENUROS ALCALINOS POR RADIACION ULTRAVIOLETA

#### II.1 El Modelo de Seitz

F. Seitz fue de los primeros investigadores en proponer que la energía liberada al decaer un excitón era suficiente para producir vacancias<sup>(15)</sup>. El mostraba el hecho de que aún a muy bajas temperaturas se producen centros F (una vacancia de ión halógeno que ha atrapado un electrón), pudiendo ser el excitón el que suministrara la energía necesaria.

Según Seitz las dislocaciones son buenas trampas de excitones, de tal manera que al difundirse éstos a través de la red y llegar hasta una dislocación, quedan atrapados cediendo posteriormente su energía a la red en forma vibracional. Un ión vecino a la dislocación podría aprovechar esta energía para desplazarse a una posición cercana colocada en la prolongación de la dislocación, dejando en su sitio una vacancia que a su vez puede difundirse a través del cristal, (fig. II.1). Con radiación ionizante se crean electrones libres que pueden quedar atrapados en las vacancias formando centros F.

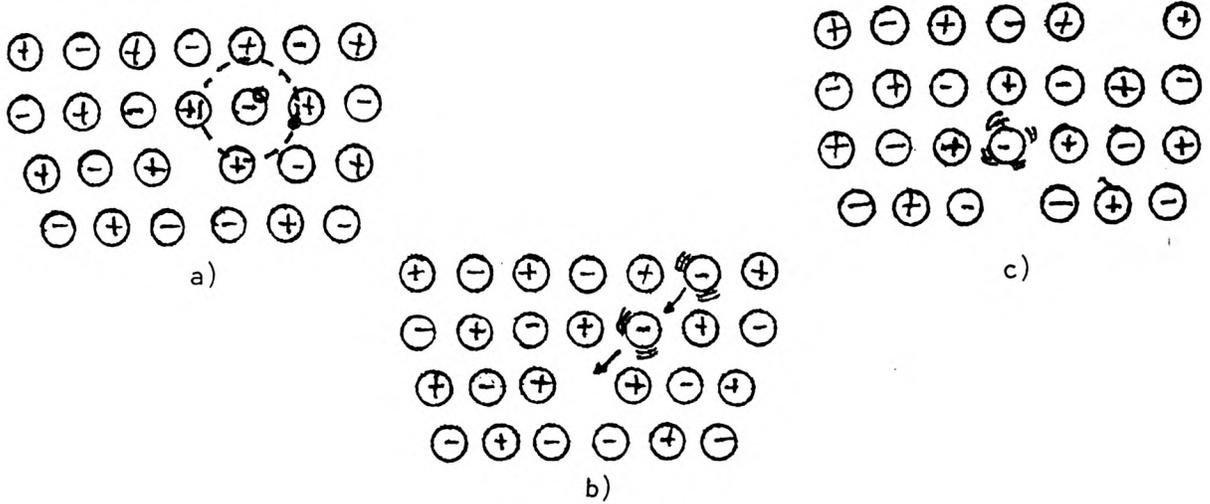


FIG. II.1 Se muestra el mecanismo de Seitz de formación de vacancias.

a) Decaimiento de un excitón b) Desplazamiento de un halógeno vecino a la dislocación c) Se forma vacancia.

Si este mecanismo juega un papel importante, se podría esperar una expansión de la red, pues al desplazarse los iones vecinos a la prolongación de la dislocación, éstos irían formando una nueva hilera de iones, que harían que los iones colocados en las hileras vecinas se desplazasen hacia los lados, como se indica en la figura II.2.

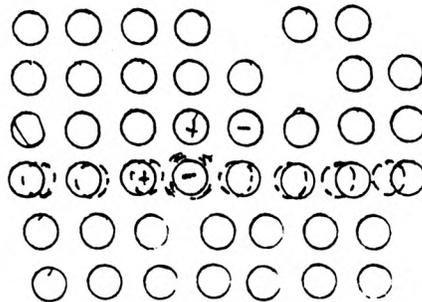


FIG. II.2 Se muestra la expansión de la red que se espera cuando funciona el mecanismo de Seitz. Las curvas punteadas representan las posiciones anteriores al decaimiento del excitón,

Experimentalmente se observa que la formación de centros F por rayos X a bajas temperaturas es independiente de los defectos estructurales del cristal<sup>(6)</sup>. Además en cristales conteniendo una elevada concentración de dislocaciones, ha quedado probado que éstas no juegan un papel importante para la formación de defectos por radiación en cristales iónicos<sup>(1)</sup>.

## II.2 Mecanismos de Ionización Múltiple

Otro mecanismo propuesto es el debido a J.H.O. Varley<sup>(7)</sup>. - Supone que la radiación incidente ioniza doblemente a un ión haluro y éste es sacado de su sitio por la repulsión electrostática que ejercen los alcalinos vecinos, obteniéndose como resultado una vacancia y un ión intersticial. Con la misma radiación se crean electrones libres que pueden quedar atrapados en las vacancias, formándose así centros F.

Las etapas de este mecanismo se representan en la figura II.3

Este modelo no describe como se separan a bajas temperaturas las componentes del par formado (centro F y ión haluro positivo intersticial) en los halogenuros alcalinos.

Este proceso es de gran importancia si la sección eficaz de ionización doble es grande para producir un efecto apreciable, y si el tiempo  $t_1$  necesario para sacar un ión doblemente ionizado es menor que el tiempo  $t_2$  necesario para que un ión negativo vecino capture uno de los agujeros del ión doblemente ionizado. Dexter<sup>(8)</sup> hizo cálculos sobre el tiempo  $t_2$  y encontró que es del orden de  $10^{-15}$  seg. mientras que  $t_1$  resultó del -

orden de  $10^{-12}$  seg., este último valor calculado por Smolochowsky<sup>(8)</sup> y Howard.

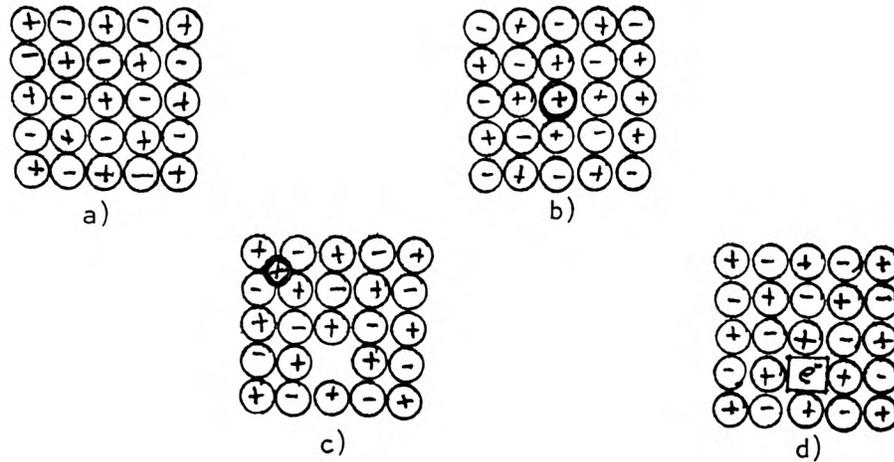


FIG. II.3. a) red normal, b) se ha ionizado doblemente a un ión halógeno, quedando cargado positivamente; c) el ión doblemente ionizado es sacado de su sitio por la repulsión electrostática de sus vecinos; d) la vacancia formada atrapa un electrón libre, formándose un centro F.

Experimentalmente<sup>(2)</sup> se observa que la coloración por radiación en halogenuros alcalinos no requiere doble ionización.

Klick<sup>(7)</sup> trata un modelo modificado del mecanismo de Varley. Supone también que un ión es doblemente ionizado pero toma en consideración el hecho de que el tiempo necesario para que un ión haluro vecino capture un agujero del ión doblemente ionizado, es menor que el tiempo necesario para que sea sacado de su sitio. Al capturar un ión vecino un agujero del ión doblemente ionizado quedan dos átomos de halógeno vecinos. Estos

tienden a formar una molécula atómica que se difunde en la dirección  $\langle 110 \rangle$ , dando por resultado una vacancia y una molécula diatómica en un solo sitio de la red (centro H) como se muestra en la figura II.4.

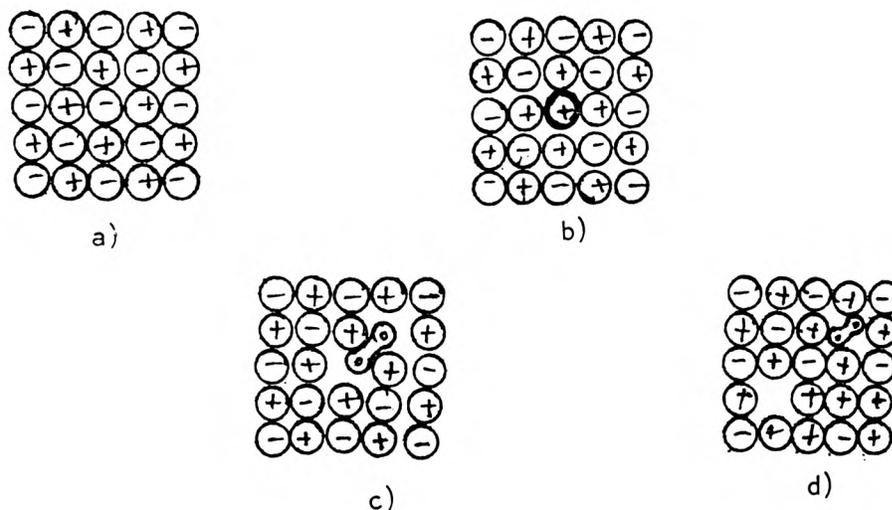


FIG. II.4. a) red normal. b) un ión halógeno ha sido doblemente ionizado. c) un ión vecino captura un agujero del ión doblemente ionizado, formandose dos átomos. d) la molécula se difunde.

Williams<sup>(7)</sup> a su vez, hace una ligera modificación al mecanismo de Klick y da una posible explicación de la energía de difusión.

El considera la formación de un ión molecular (molécula constituida por un átomo y un ión), en lugar de una molécula diatómica neutral. Sugiere que la energía disipada en este proceso es aprovechada para iniciar una secuencia de colisiones a lo largo de la línea de los halógenos en dirección  $\langle 110 \rangle$ .

Con este mecanismo se podría esperar formación de vacancias a cualquier temperatura e igual concentración de vacancias e intersticiales.

Sin embargo, ninguno de los dos últimos mecanismos pueden ex

pilcar adecuadamente la dependencia en la temperatura de la coloración por rayos X en NaI<sup>(10)</sup>.

### II.3 Mecanismos Excitónicos y de Electrón- Agujero

Las excitaciones electrónicas que hemos considerado ( $e^-$ ,  $e^+$   $e^0$ ) producidas por radiación ultravioleta o por rayos X, pueden decaer y - ceder su energía a la red para producir defectos.

Existe gran evidencia experimental<sup>(2,12,13)</sup> que nos muestra que centros F son producidos eficientemente por generación óptica de excitones y pares Electrón- Agujero en cristales de Halogenuros Alcalinos. La figura II.5 muestra este efecto.

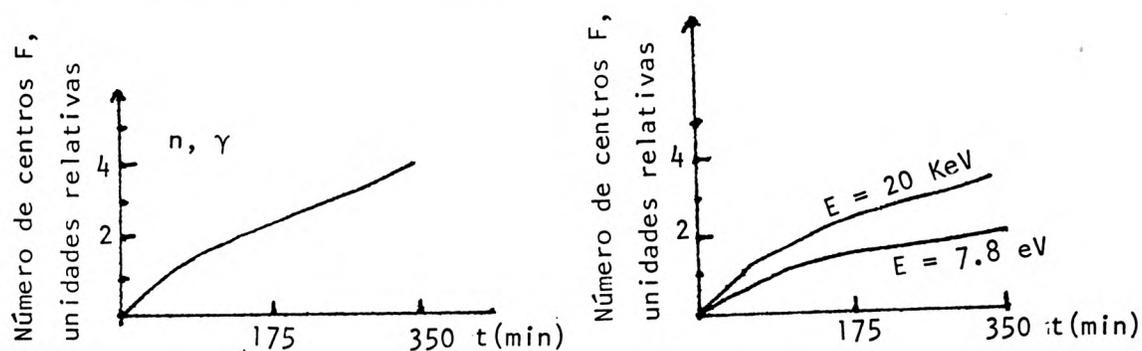


FIG. II.5 Se comparan las curvas de acumulación de centros F en monocristales de NaCl que han sido irradiados con neutrones y rayos  $\gamma$  en un canal vertical de un reactor nuclear a), con rayos X teniendo una energía cinética media de 20 kev b) y con fotones de 7.8 eV que producen selectivamente excitones en NaCl c).

Los excitones crean principalmente centros F altamente estables<sup>(11)</sup> cuya emisión fotoestimulada se observa a temperaturas arriba de 410°K, mientras que el par electrón- agujero produce eficientemente centros F de baja estabilidad térmica, cuya emisión se da solamente abajo de los 410°K donde una parte sustancial de los centros F han sido destruidos.

Se tienen pues, dos mecanismos que funcionan para la producción de centros F por radiación ultravioleta en Halogenuros Alcalinos: el mecanismo del Excitón y el mecanismo del electrón- Agujero.

Por ejemplo KBr, los centros F son producidos eficientemente a 295°K<sup>(2)</sup> por fotones de 6.4-8 eV los cuales generan selectivamente excitones. Los centros F también son producidos por generación óptica de electrones y agujeros separados, con fotones de energías mayores que 8 eV, los electrones y agujeros al recombinarse pueden producir excitones.

Un aumento considerable en el número de centros F producidos se observa en la región de 16.7 eV donde los fotones generan fotoelectrones tan calientes que tienen suficiente energía para producir excitones secundarios por impacto de electrón.

Los detalles del mecanismo Electrón- Agujero para la generación de centros F en Halogenuros Alcalinos no son todavía muy claros. Sin embargo el par electrón- Agujero puede recombinarse y generar un excitón, este puede decaer no radiativamente, produciendo centros F mediante algunos de los mecanismos que se discutirán más tarde.

La eficiencia de la generación de excitones por recombinación electrón- agujero puede depender de la temperatura y defectos estructurales. A bajas temperaturas cuando los agujeros se autolocalizan en los

cristales de halogenuros alcalinos, la generación de excitones por recombinación es muy efectiva. Este proceso puede ser algunas veces obstaculizado por trampas de electrones. A temperaturas para las cuales los agujeros son móviles, la generación por recombinación de excitones es más difícil.

En este caso la recombinación de electrones y agujeros se realiza básicamente en defectos estructurales.

Es indudable que el par electrón-agujero crea una parte sustancial de los centros F de la asociación de vacancias (que existen antes de la irradiación) con electrones libres. Sin en la primera etapa de colocación por radiación en cristales de NaCl<sup>(12)</sup>, cuando el número de defectos puntuales en el cristal es de gran importancia, no solamente el llenado de vacancias es el mecanismo que opera, sino también la generación misma de vacancias a partir de agregados de defectos puntuales cuyo número es limitado. En este proceso se aprovecha la energía liberada durante la recombinación de electrones y agujeros.

Existen cuatro maneras en las cuales puede decaer un excitón sin enteraccionar con defectos estructurales.

1)  $e^{\circ} \rightarrow h\nu$

2)  $e^{\circ} \rightarrow e^{+} + e^{-}$

3)  $e^{\circ} \rightarrow Q$

4)  $e^{\circ} \rightarrow d$

1) El excitón puede decaer radiativamente.

2) Puede haber disociación de un excitón para formar agujeros y electrones libres.

- 3) También puede destruirse el excitón generando un paquete de fonones.
- 4) El excitón puede decaer sin radiar y generar defectos puntuales.

Existe una anticorrelación entre la razón de producción de centros F y luminiscencia durante irradiación<sup>(14)</sup> con rayos X o luz ultravioleta. Esto se puede observar en la figura II.6.

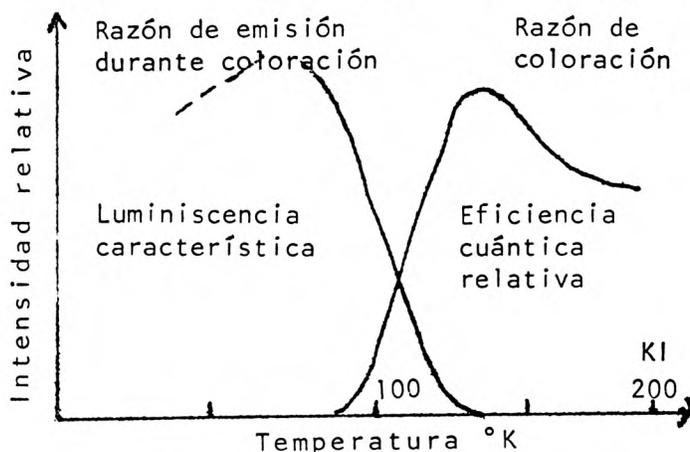


FIG. II.6. Esto nos muestra que los decaimientos 1)  $e^{\circ} \rightarrow h\nu$  y 4)  $e^{\circ} \rightarrow d$ , son efectos competitivos que son favorecidos en distintos rangos de temperatura.

#### a) Formación del Estado Excitónico $X_2\bar{e}$

En los mecanismos que describiremos posteriormente se considera el estado excitónico  $X_2\bar{e}$  como precursor para la formación de centros F.

Existen dos maneras por las cuales se podría llegar a obtener la molécula dihalógena  $X_2\bar{e}$ . Una de ellas sería: Primero la formación de un excitón monohalógeno autolocalizado para después mediante una pequeña energía  $E_3$ , transformarse en excitón dihalógeno autolocalizado  $X_2\bar{e}$ . Es decir la conversión vendría dada por  $X_e^{\circ} + X^- \xrightarrow{E_3} X_2\bar{e}$

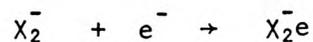
Se ha encontrado experimentalmente<sup>(2)</sup> que centros F y H son producidos en KCl, KBr, KI por conversión de un excitón monohalógeno autolocalizado, en un dihalógeno.

La energía  $E_3$  necesaria para la transformación encontrada experimentalmente<sup>(1)</sup> en KCl y KBr, es alrededor de 1-2 meV.

Se tiene que la eficiencia de producción de centros F en KBr declina a  $t > 30^\circ\text{K}$  y el número de excitones dihalógenos, determinado por absorción aumenta.

Se puede explicar esta situación suponiendo que para  $t > 30^\circ\text{K}$  es energéticamente más favorable la formación directa de excitones dihalógenos autolocalizados que la formación de excitones monohalógenos. Luego podemos deducir para el caso de cristales de KBr que el decaimiento de un excitón en defectos es más eficiente cuando pasa a través del estado de excitón monohalógeno autolocalizado.

La otra manera para llegar a la formación del estado excitónico  $X_2^-$ , será la conversión



Es decir un centro  $V_k$  que se recombina con un electrón libre para producir el excitón dihalógeno autolocalizado. Existe evidencia experimental<sup>(2)</sup> de que centros F y H se forman indudablemente mediante esta reacción. En los dos casos se tiene vibraciones locales después de producirse la molécula, pues el excitón formado sufre transiciones de estados altamente excitados a estados de baja excitación, luego esta energía vibracional es aprovechada en desplazamientos de la molécula  $X_2^-$ , hasta formar centros F y H completamente separados.

b) Decaimiento del Estado Excitónico  $X_2^-$

El diagrama de coordenadas configuracionales de la figura II.7 muestra las transiciones no radiativas, una de ellas produciendo calor y la otra, formación de centros F por disociación. Las transiciones verticales entre 1 y 2 representan luminiscencia característica. A una transición a través de la curva entre 3 y 2 sigue la generación de calor y una transición de 3 a 4 representa una disociación seguida de producción de centros de color. La probabilidad relativa de disociación es diferente para distintos halogenuros alcalinos, en general la forma de las curvas de eficiencia de coloración en función de la temperatura dependerá de la forma real de estos diagramas de configuración, de sus puntos mínimos, del tamaño y masas de los halógenos, etc.

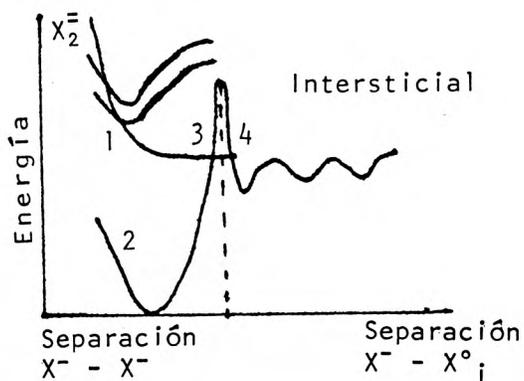


FIG. II.7. Se muestran las transiciones características no radiativas y de luminiscencia.

Quando la energía del excitón es mayor que la energía de formación de defectos puntuales, este puede decaer no radiativamente produciendo defectos, las siguientes reacciones pueden ocurrir.

- 1)  $e^{\circ} \rightarrow i_c^+ + v_c^-$
- 2)  $e^{\circ} \rightarrow i_a^- + v_a^+$
- 3)  $e^{\circ} \rightarrow i_a^{\circ} + v_a^+ e^-$
- 4)  $e^{\circ} \rightarrow i_i^{\circ} + v_c^- e^+$

donde denotamos

- $v_a^+$  → vacancia de anión
- $v_c^-$  → vacancia de catión
- $i_a^-$  → ión halógeno intersticial
- $i_a^{\circ}$  → átomo halógeno intersticial
- $i_c^+$  → ión metálico intersticial
- $i_c^{\circ}$  → átomo metálico intersticial

c) Modelos de Mecanismos a Partir de la Formación de la Molécula dihalógena  $X_2^-$

Modelo de Pooley<sup>(2)</sup>. Considera un centro  $V_K$  que ha atrapado un electrón en estado excitónico, produciendo una molécula  $X_2^-$  que está inicialmente ocupando dos sitios de la red y que puede disociarse por radiación fotónica en un ión intersticial y un ión en un sitio regular, dejando por consiguiente una vacancia de anión. Es decir funciona la reacción 2) formando los centros  $\alpha$  e I, que son una vacancia de ión halógeno y un ión halógeno intersticial respectivamente.

Sin embargo Smoluchowski<sup>(8)</sup> et al., concluyeron de cálculos teóricos que el mecanismo fundamental de decaimiento primario de excitaciones electrónicas en defectos, produciría centros F y H, que son un electrón atrapado en una vacancia de anión y un átomo halógeno intersticial respectivamente, y no centros  $\alpha$  e I. Estos últimos se obtienen de reacciones secundarias.

Modelo de Hersh<sup>(14)</sup>. También considera una molécula  $X_2^-$  que puede disociarse por radiación fotónica en un átomo halógeno intersticial y un electrón atrapado en una vacancia de anión (centro F). El átomo halógeno intersticial puede entonces tomar la configuración energéticamente más favorable, que es un centro H. La figura II.8.<sup>(6)</sup> muestra el mecanismo, y la reacción que operaría sería la 3).

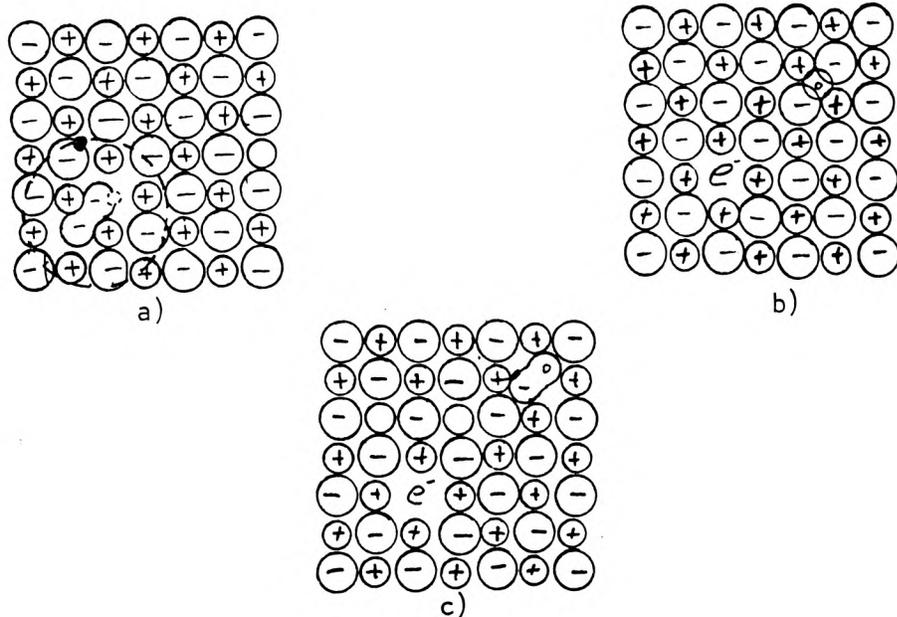


FIG. II.8. Mecanismo de Hersh. a) Una molécula  $X_2e$  b) Disociación  $X_2e$  c) Formación de los centros F y H.

Vitol, Lushchik y Elango<sup>(2)</sup>, han propuesto otro modelo de decaimiento de excitones de la molécula  $X_2e$ .

Ellos consideran primeramente una molécula  $X_2e$  ocupando dos sitios regulares de la red y suponen que hay transición electrónica de un estado excitado alto a uno más bajo en el excitón, entonces la molécula  $X_2e$  puede desplazarse a un solo sitio de la red (sin disociarse) dejando un electrón en el otro sitio. Si hay exceso de energía vibracional suficiente, puede haber interacción de la molécula con un ión vecino en la dirección  $\langle 110 \rangle$  y desplazarse ésta al sitio vecino, formando por lo tanto los centros F y H.

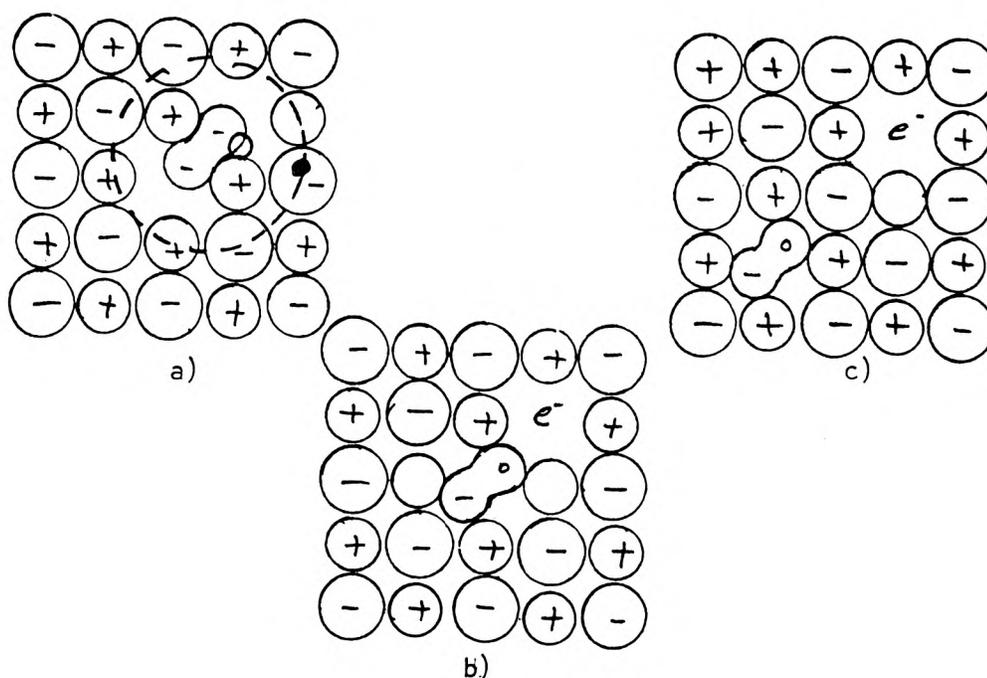


FIG. II.9. Mecanismo de Vitol, Lushchik y Elango. a) Formación de la molécula  $X_2e^-$  b) Desplazamiento de la molécula  $X_2e^-$  a un sitio intersticial d) Formación del centro F y H.

Modelo de CH B Lushchik<sup>(2)</sup>. Lushchik propone otro mecanismo pa

ra el decaimiento de excitaciones electrónicas en defectos puntuales. Considera que un excitón monohalógeno autolocalizado puede convertirse en un excitón dihalógeno autolocalizado al asociarse un ión monohalógeno  $X^\circ e$  a un ión  $X^-$ , produciendo intensas vibraciones que permiten que la energía vibracional sea concentrada en la molécula  $X_2e^-$  evitando que esta energía sea disipada en el cristal y se aproveche en la formación de centros F y H.

desigualdad  $T_e > T_v$  se satisface. Pruebas experimentales<sup>(2)</sup> muestran la existencia de excitones monohalógenos y dihalógenos autolocalizados en los haluros alcalinos, alcalino térreos y en algunos haluros de plata y plomo. Todos estos sistemas presentan baja estabilidad ante radiación. Los cristales iónicos que carecen de excitones autolocalizados ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ) tienen una estabilidad extremadamente alta ante radiación.

Se veía en la gráfica de potenciales (fig. II.7) que para que haya decaimiento de excitaciones electrónicas en defectos debe haber un límite de separación entre los iones; luego, de esto podemos concluir, que - cuando los iones bajo ciertas condiciones están más separados uno del otro, los excitones tienen mayor facilidad para autolocalizarse.

Como hemos visto en los últimos mecanismos, la energía potencial de las excitaciones electrónicas es transformada en energía vibracio-  
nal para desplazar a dos iones halógenos de dos sitios regulares de la red a un solo sitio. El resultado final que se obtiene en estos mecanismos es el centro F y el Centro H completamente separados, la energía  $E_f = D/N_f$  - (donde D es la dosis de radiación absorbida y  $N_f$  es el número de centros - F creados) que se utiliza en crear un solo centro F estable, por radiación de alta energía, depende del cristal específico en términos de la razón de las dimensiones de los halógenos y las dimensiones de las cavidades intersticiales.

La figura III.1 muestra la variación de la eficiencia de -  
acumulación  $N_f/D$ , con respecto a la temperatura, de los centros F en un haluro alcalino;  $N_f/D$  decae abruptamente arriba de la temperatura de deloca-  
lización (temperatura a la cual dejan de estar localizados) de los centros

H que existen en el cristal. A temperatura entre  $100^{\circ}\text{K}$  y  $200^{\circ}\text{K}$ ,  $N_f/D$  aumenta otra vez con una energía de activación aparente de .03-.1 ev. Hay una fuerte dependencia de  $N_f/D$  en la concentración de los distintos tipos de defectos previos a la irradiación y de la intensidad de radiación. A temperaturas entre  $200^{\circ}\text{K}$  y  $250^{\circ}\text{K}$ ,  $N_f/D$  alcanza su máximo valor y decae con el aumento de temperatura.

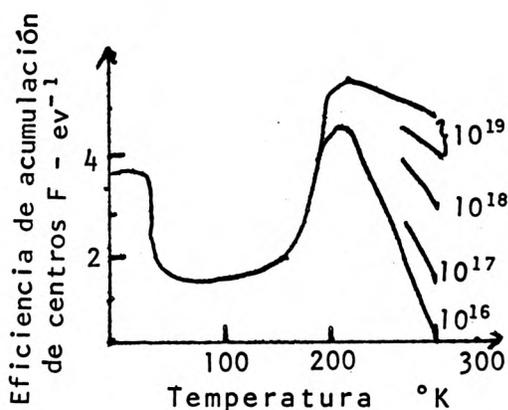


FIG. III.1 Dependencia en la temperatura de la función  $N_f/D$ , las dosis absorbidas aparecen a la derecha de las curvas.

¿Pero quién cede la energía necesaria para que puede moverse el centro H y de qué manera se difunde y se estabiliza este centro?

Según V. M. Lisitsyn<sup>(16)</sup> para  $T > 50^{\circ}\text{K}$  la separación entre los centros F y H es debida a excitaciones térmicas que mantienen a los centros H con una energía de activación suficiente para que tengan una alta movilidad.

Sin embargo, para temperatura más bajas ( $T < 50^{\circ}\text{K}$ ) también hay formación<sup>(2)</sup> de centros F y H y la energía necesaria para movilizar al centro H no puede ser de origen térmico. En este rango de temperaturas,

la única energía disponible es la de excitaciones electrónicas, que al decaer ceden su energía a la red.

### III.2. Difusión

Los mecanismos de difusión propuestos son el mecanismo de intersticialidad y el de crowdion.

El mecanismo de intersticialidad funciona cuando el átomo intersticial es menor o igual en tamaño a los átomos de la red. Aquí el átomo intersticial no se mueve directamente a otro sitio intersticial, si no a un sitio normal de la red y el átomo que estaba originalmente en ese sitio (regular) es empujado a un sitio intersticial vecino, la figura muestra el mecanismo.

Lo más común en saltos de intersticialidad son los colineales donde los dos átomos se mueven en la misma línea.

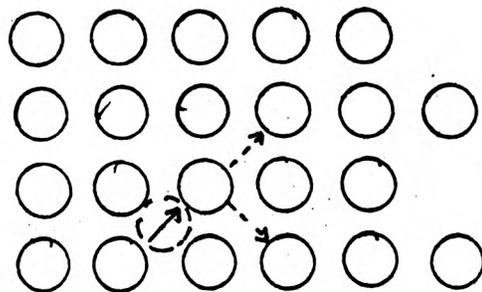


FIG. III.2. Mecanismo de Intersticialidad.

En el mecanismo de Crowdion el átomo adicional es introducido y empaquetado en una hilera de átomos. Cada átomo en la hilera (de -

unas 10 distancias atómicas) es desplazado un poco de su posición de equilibrio. La configuración de crowdion puede moverse a través del cristal. La figura III.3 muestra el mecanismo.

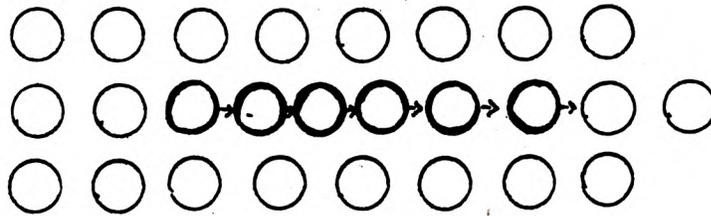


FIG. III.3 Mecanismo de Crowdion.

Pooley<sup>(17)</sup> ha propuesto que la difusión del centro H se realiza mediante el mecanismo de intersticialidad en una secuencia de colisiones enfocadas en la dirección  $\langle 110 \rangle$ . El hizo un estudio sobre las energías transmitidas durante colisiones en los halógenos alcalinos mixtos y encontró que los iones impureza inhiben la formación de centros F, obstaculizando la serie de colisiones en la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

Este obstáculo de parte de los iones extraños depende del radio del anión y de la separación anión-cación.

En un principio se creía que esta reducción era debida a blanqueo de los centros F, producido por los iones extraños.

Por otro lado se realizaron experimentos en halogenuros alcalinos que fueron irradiados con fotones y electrones de baja energía capaces de expulsar iones. Estos fueron detectados y se observó que la expul-

si3n de hal3genos en la direcci3n  $\langle 110 \rangle$  es mucho mayor que la expuls3n - al azar de 3tomos alcalinos.

Sin embargo un an3lisis hecho por V.M. Lisitsyn<sup>(16)</sup> et al, en cristales de  $MgF_2$  demuestra que la separaci3n de los elementos de un - par primario (F y H) en un cristal, por colisiones enfocadas no puede ser un proceso efectivo en los cristales de halogenuros alcalinos que contengan aniones ligeros, porque la energ3a disponible para desplazarlos es muy pe- queña y se pierde en dos o tres colisiones con los primeros aniones veci- nos.

Ellos concluyen que el mecanismo de crowdion puede ser m3s efectivo y que la separaci3n del par F y H es debida a excitaciones t3rmi- cas que producen centros H m3viles, los cuales tienen suficiente energ3a de activaci3n para asegurar una alta movilidad a temperaturas mayores de  $50^\circ K$ .

### III.3. Recombinaci3n, Transferencia de Carga y Estabilizaci3n de Defectos.

No todos los defectos que se producen por decaimiento de ex citaciones pueden sobrevivir por largo tiempo. Esto es probado<sup>(2)</sup> por la recombinaci3n de defectos Frenkel complementarios ( $V_c^+ e_i^-$ ,  $V_a^- e^- e_{ia}^0$ ,  $V_c^- e^+ e_{ic}^0$ ) que restaura los sectores regulares de la red. A temperaturas de helio l3quido, pr3cticamente todos los defectos en haluros alcalinos son inm3viles y 3nicamente tienen relajaci3n vibracional. Los defectos de  $ia^-$ ,  $ia^0$  comienzan a moverse en el rango de temperaturas  $20^\circ-50^\circ K$  y parece - que  $V_a^+ e^-$  emigra a temperaturas mayores que la temperatura ambiente.

Los defectos complementarios que se han producido pueden - aniquilarse por recombinación si los defectos no han sido estabilizados - por asociación con defectos no complementarios. Los defectos también pue den ser estabilizados en los cristales por impurezas, por ejemplo, impure zas de iones metálicos que tienen pequeños radios iónicos sirven como - trampas efectivas de centros H. Otra de las maneras de estabilizar defec tos en haluros alcalinos es que estos emerjan a la superficie del cristal.

Si los efectos se separan uno del otro solamente por algu- nas distancias atómicas, entonces el tunelaje electrónico entre los defec tos es efectivo, y pueden aniquilarse formándose otro tipo de defectos - complementarios. Por ejemplo puede ocurrir la siguiente reacción - -  $V_a + c^- i_a^0 \rightarrow V_a^+ + i_a^-$ . Es decir, un par F-H se convierte en un par  $\alpha$ -I.

Haciendo consideraciones generales tenemos que el número de centros F formados ( $N_F$ ) debe ser proporcional a la concentración  $N_e$  de ex- citones producidos, a la eficiencia  $N_f$  del decaimiento de excit ones en cen- tros F y H, y a la probabilidad  $\rho_f$  de supervivencia de los centros creados en el instante de la observación:

$$N_F = N_e N_f \rho_f$$

En la figura III.4, se muestran las curvas obtenidas median- te un cálculo teórico de la probabilidad de supervivencia de los centros F en función de la temperatura, sin tomar en cuenta la interacción entre los centros F y H.

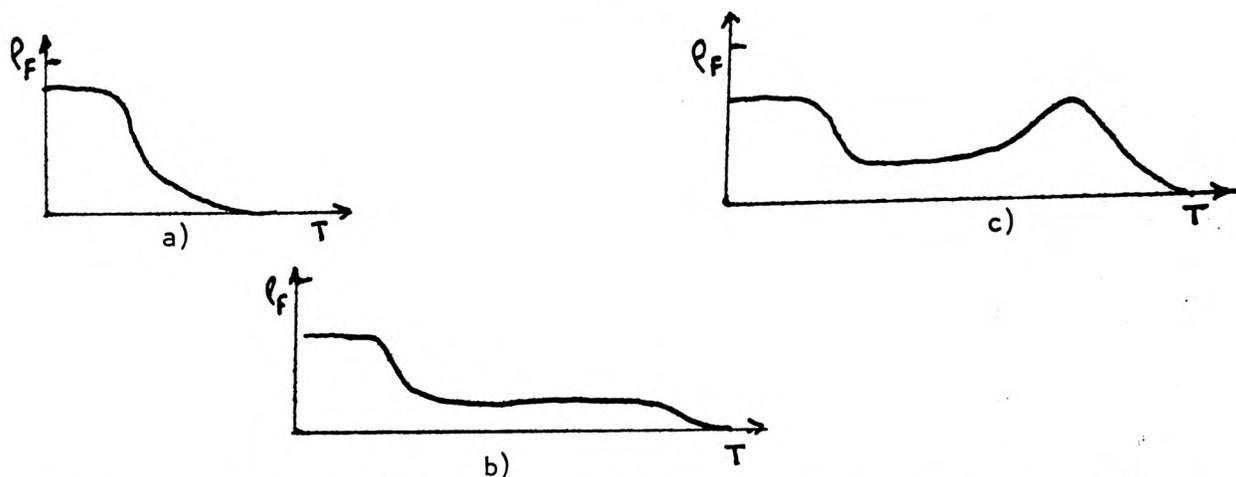


FIG. III.4. Dependencia con respecto a la temperatura de la probabilidad de supervivencia de los centros F a) no habiendo trampas de centros H - b) cristal conteniendo trampas de centros H del tipo con transferencia de carga por tunelaje c) cristal con centros H difundiéndose y transferencia de carga por tunelaje. El eje de las X representa la temperatura y el eje Y la probabilidad de sobrevivir  $\rho(t)$ .

La dependencia en temperatura de la función  $\rho(t)$  es parecida a la dependencia en temperaturas de la función  $N_f/D$ . Fig. III.1.

V.M. Lisitsyn<sup>(16)</sup> et al, consideraron la probabilidad  $Pr$  de recombinación de centros F y H en Haluros Alcalinos como un resultado de movimientos térmicamente activados. Tomando como condición que los centros F y H no interactúan entre ellos y que los saltos de los centros H a cualquiera de los doce posibles sitios vecinos son igualmente probables. Los resultados se muestran en la figura III.5 en función del número de saltos del centro H y de las posiciones iniciales relativas. Se encuentra que  $Pr$  no excede .18 en diez saltos aún en el caso en que los centros estén en sitios vecinos. Se tiene que la probabilidad de recombinación en un movimiento al azar de un par primario es baja, y esto explica la alta eficiencia de la separación espacial de las componentes de un par.

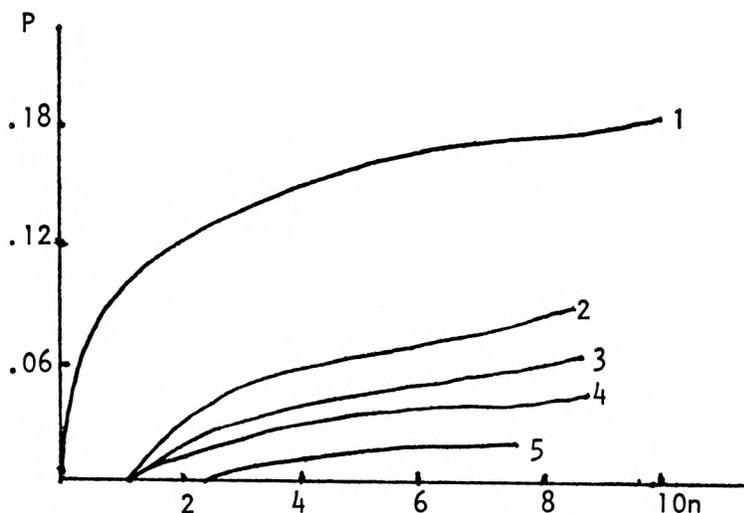


FIG. III.5 Dependencia de la probabilidad de recombinación (aniquilación)  $P_r$  de un centro F con un centro H en función del número de saltos del centro H para diferentes posiciones iniciales relativas al centro F: - - 1) (1;1;0) 2) (2;0;0) 3) (1;1;2) 4) (2;2;0) 5) (2;2;2). Suponiendo al centro F en el origen.

Podemos concluir entonces que los mecanismos de difusión del centro H en Halogenuros alcalinos dependen del tamaño de los átomos del cristal, del tamaño de las impurezas y de la temperatura. Lo más complejo de la cinética de acumulación es la dependencia con la temperatura causada por varios defectos existentes antes de la irradiación. La cinética de acumulación depende también de las trampas de centros H, de la movilidad de los centros  $V_k$ , de las vacancias, y de las trampas de electrones y agujeros.

## CAPITULO IV

### EXPERIMENTOS Y CONCLUSIONES

#### IV.1 MATERIALES Y EQUIPOS

##### CRISTALES

Los monocristales de KBr y KCl utilizados fueron crecidos - por el método de Kyropoulos en el IFUNAM a partir de sales químicamente pu<sub>u</sub>ras. Estuvieron guardados a temperatura ambiente en desecador antes de - usarse. Exceptuando a los que se indica no recibieron tratamientos previos. Se trabajó sistemáticamente con KBr. De KCl solo se mostró la posibilidad de colorearlo en las condiciones en que se realizaron los experimentos.

##### FUENTE DE LUZ ULTRA VIOLETA

La fuente de irradiación consistió de una lámpara de arco - de deuterio (con un espectro continuo entre 180 y 400 nm) que opera entre 30 y 60 watts, con una intensidad de  $3.54 \times 10^{15}$  fotones/segundo en 200 nm. La óptica para concentrar el haz presentaba una transmitancia típica de 70% a 200 nm.

##### MONOCROMADOR

Para seleccionar la longitud de onda se utilizó un monocromador de rejilla tipo Czerny-Turner con montaje fuera de eje, adecuado pa<sub>a</sub> aplicaciones en que se requiere aislar longitudes de onda en el ultravioleta.

### ESPECTROFOTOMETRO

Las mediciones de absorción se realizaron a temperatura ambiente con el espectrofotómetro Super Scan 3 - Varian (180 → 900 nm), de doble haz, con una precisión en longitud de onda de  $\pm 0.2$  nm.

En todos los espectros de absorción que se presentan en este capítulo se grafica Densidad óptica (D.O. =  $\ln \frac{I_0}{I}$ ) en el eje  $y$  y longitud de onda en nm. en el eje X. ✓

Los cálculos de números de centros se hicieron con la Ecuación de Smakula

$$N_F = \frac{1.29 \times 10^{17} n w \alpha}{(n^2 + 2)^2 f}$$

donde  $n$  = ~~es~~ el índice de refracción ✓

$w$  = ~~el~~ ancho de la línea de absorción a la mitad de la altura.   
 *banda* ✓ (eV). ✓

$f$  = ~~la~~ intensidad del oscilador.

$\alpha$  = ~~el~~ coeficiente de absorción

$N_F$  = ~~la~~ concentración de centros F

Irradiación. Todas las irradiaciones fueron hechas en cuarto oscuro, a una temperatura de aproximadamente 28°C y con la fuente de poder operando a 38 watts.

#### IV.2 EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

##### a) Espectro de Formación

Para obtener el espectro de formación se utilizaron muestras de un mismo clivaje en un cristal de KBr. Las muestras fueron irradiadas durante 30 minutos. Su grosor fue de 0.8 mm., excepto para la energía de 5.75 eV que fue de 0.7 mm.

Para el cálculo de la eficiencia en función de la energía - de irradiación se tomaron en cuenta los siguientes factores: ~~transmitan-~~ <sup>transmitan-</sup> ~~cia~~ del monocromador, ~~trasmitancia~~ <sup>transmitancia</sup> de la lente, espectro de intensidad de la fuente. ✓

Según resultado de T.P.P. Hare et al <sup>(1)</sup> <sup>(10)</sup>, la formación de - <sup>(1)</sup> centros F, guarda una dependencia lineal respecto a la intensidad del haz con que se irradiaba, por lo que estos valores reportados se obtuvieron estimando el número de centros F que se hubieran formado si hubiesen llegado  $3.54 \times 10^{15}$  fotones por segundo para cada una de las energías. Se puede - observar en la figura ~~IV~~, 2, que aún cuando la absorción del oxígeno en 6.2 eV es apenas de un 3%, resulta ser la energía de 6.03 eV más eficiente que 6.2 eV. ✓

##### b) Curva de Crecimiento de Centros F en KBr, en una sola Muestra.

En la figura ~~IV~~, 3, se presentan los espectros de absorción de una muestra de KBr para distintas dosis de irradiación. La muestra fue irradiada con una energía de 6.08 eV. En el recuadro derecho se observa - que en el espectro de absorción una pequeña banda es formada lentamente en 220 nm. hasta quedar completamente delineada a las 12 horas de irradiación. ✓

✓ → 10/11

D.O.  $\times 10^{-1}$   
1.0

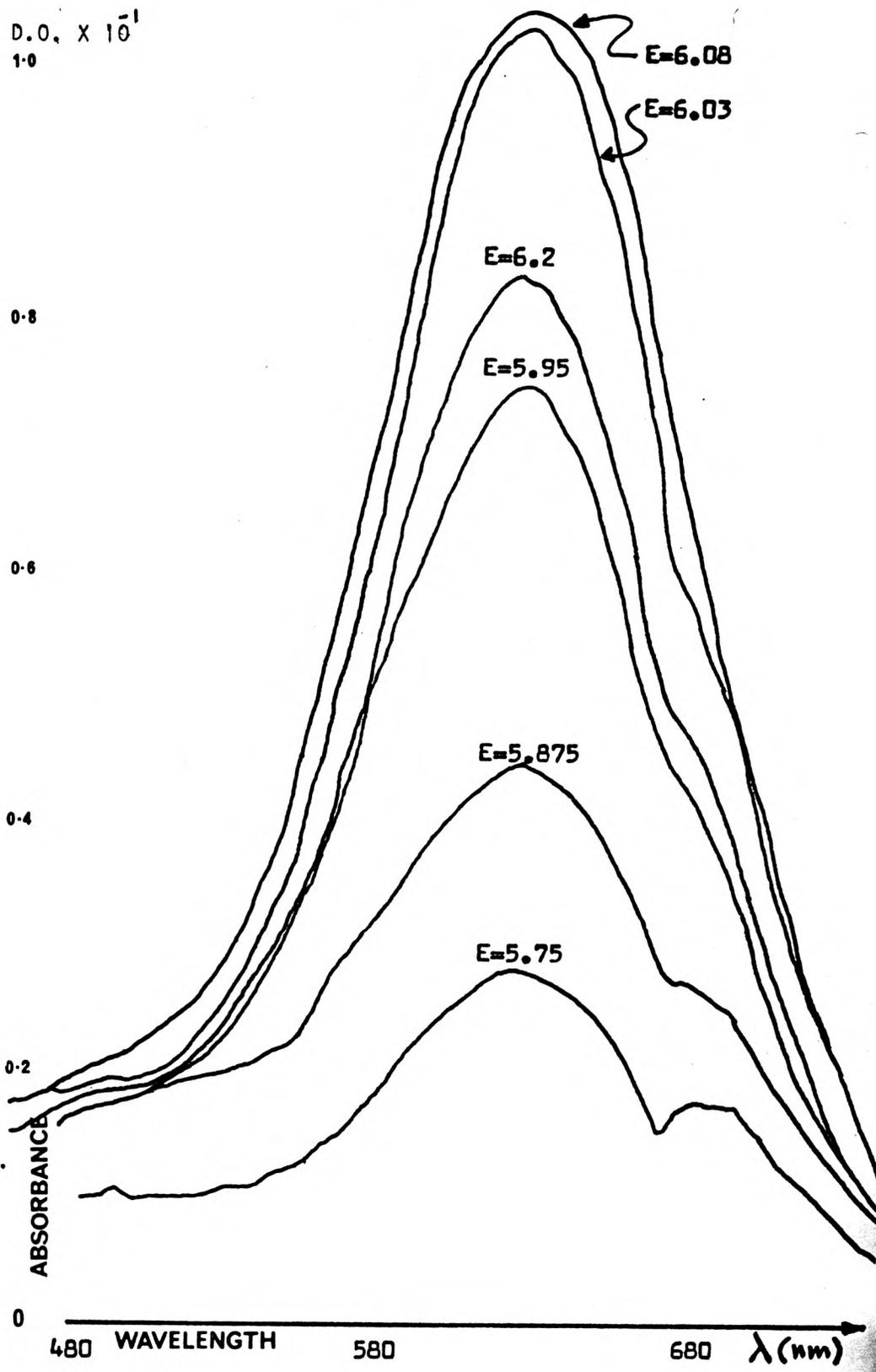


FIG. IV.1 Espectro de absorción óptica de KBr coloreada con luz ultravioleta de distintas energías. Se muestra la banda F en 623 nm. Todas las muestras se irradiaron durante 30 minutos.

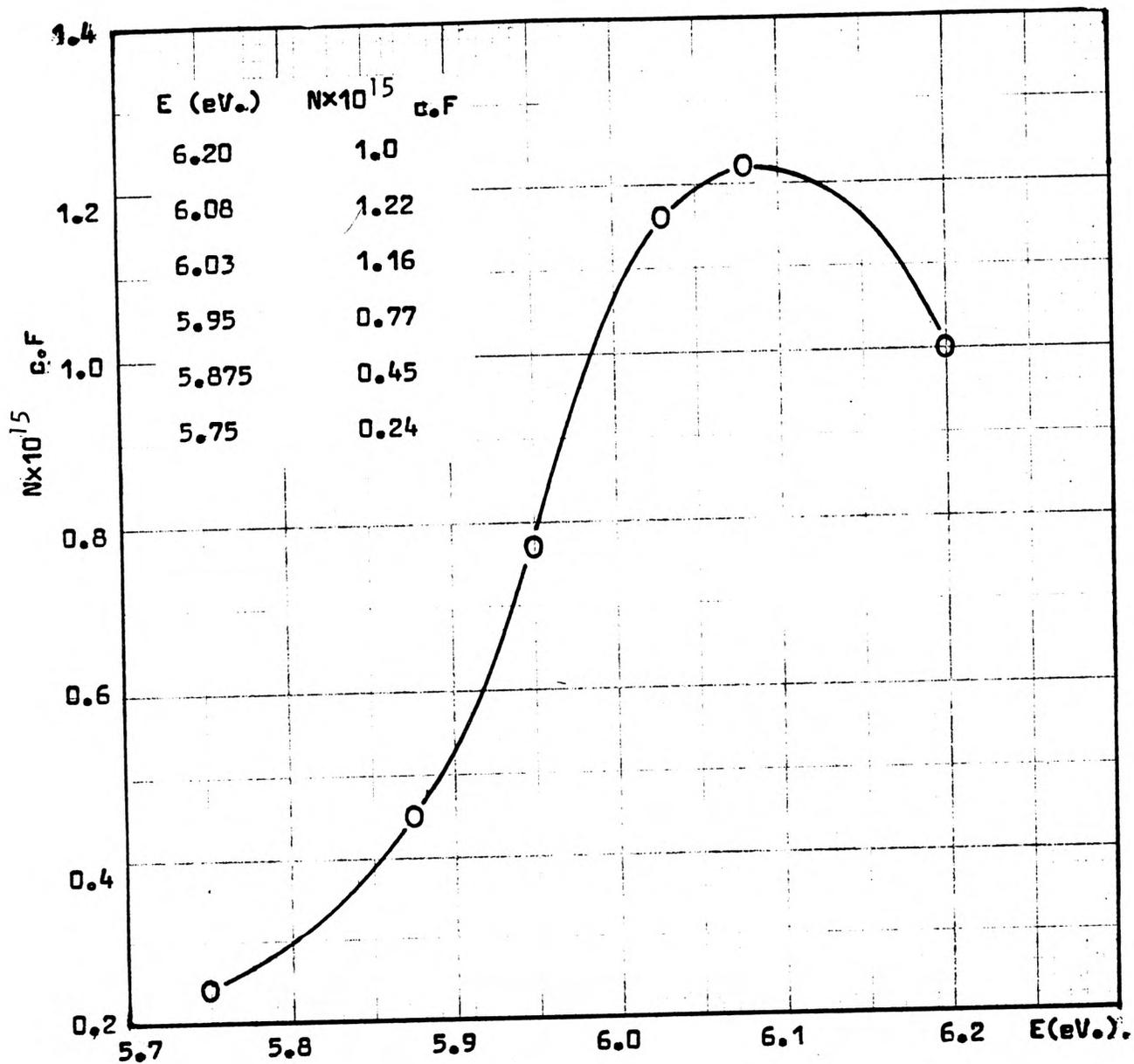


FIG. IV.2. Espectro de formación de Centros F en KBr.

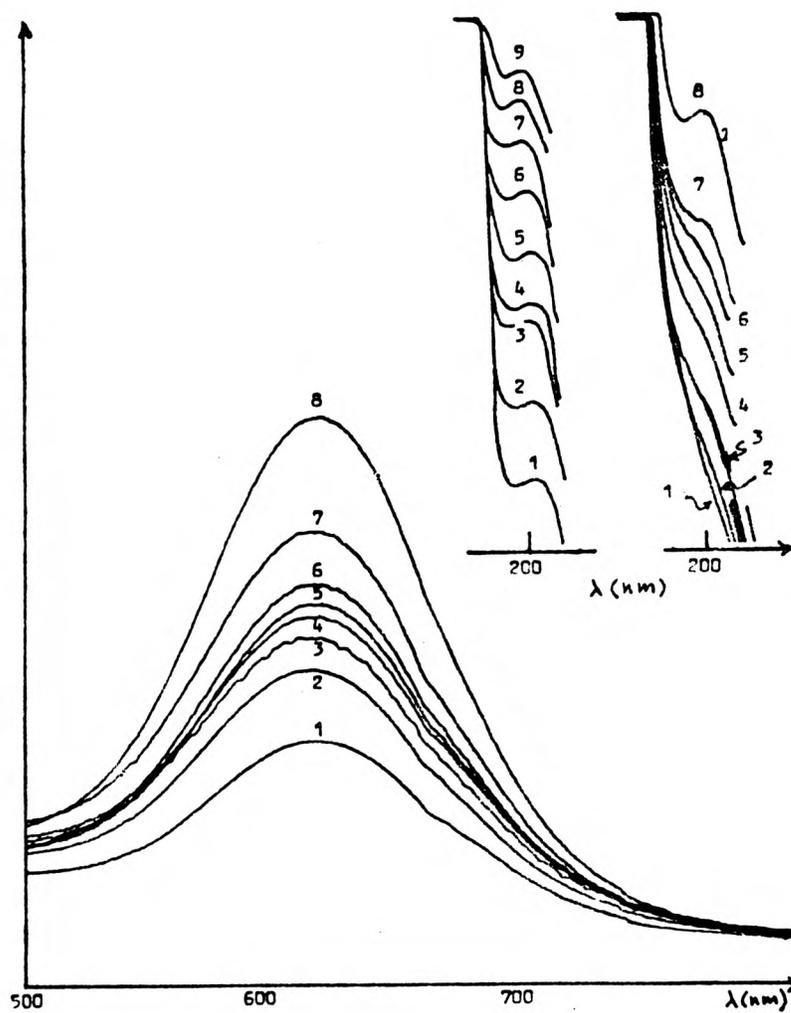


FIG. IV,3. Espectro de absorción de una muestra de KBr para distintas dosis. En el recuadro derecho se observa el crecimiento de una banda no identificada a 220 nm. En el recuadro izquierdo se observa la inafectabilidad de la banda no identificada por el blanqueo con luz F.

Esta banda parece ser debida a absorción por impurezas. No es afectada - por el blanqueo óptico que se hace durante 4 horas a la banda F. (Recuadro izquierdo figura IV.3) se observa una pequeña disminución después de 14 horas de permanecer a oscuras. En la figura IV.4 se muestra la curva de crecimiento de centros F para esta muestra.

c) Curva de Crecimiento de Centros F en distintas Muestras

Debido al aniquilamiento de centros F que ocurre durante - los primeros 30 minutos (figura IV.5.) se hizo una curva de crecimiento - en la que los primeros cuatro valores se obtuvieron de distintas muestras (clivadas de una misma sección de cristal)\*. Se irradió la primera muestra 12 minutos y se sacó su espectro de absorción; con las siguientes se - hizo lo mismo cambiando los tiempos de irradiación. Para los últimos valores se utilizó la misma muestra

Aunque al hacerlo de esta manera se introduce otra fuente - de error, como es el hecho de usar muestras distintas.

d) Dependencia del grosor. Se encontró en estos cristales que la formación de centros F por radiación ultravioleta tiene una fuerte dependencia del grosor de las muestras. En la figura IV.6 se muestran los resultados con cristales de diferentes grosores. Se observa en los cristales delgados (0.4 → 0.6 mm) una coloración uniforme y en cristales de mayor grosor se observa una coloración más intensa en las cercanías de la superficie por la que incidía la radiación.

---

\* Se hizo de esta manera para evitar el blanqueo óptico ocasionado por el haz del espectrofotómetro.

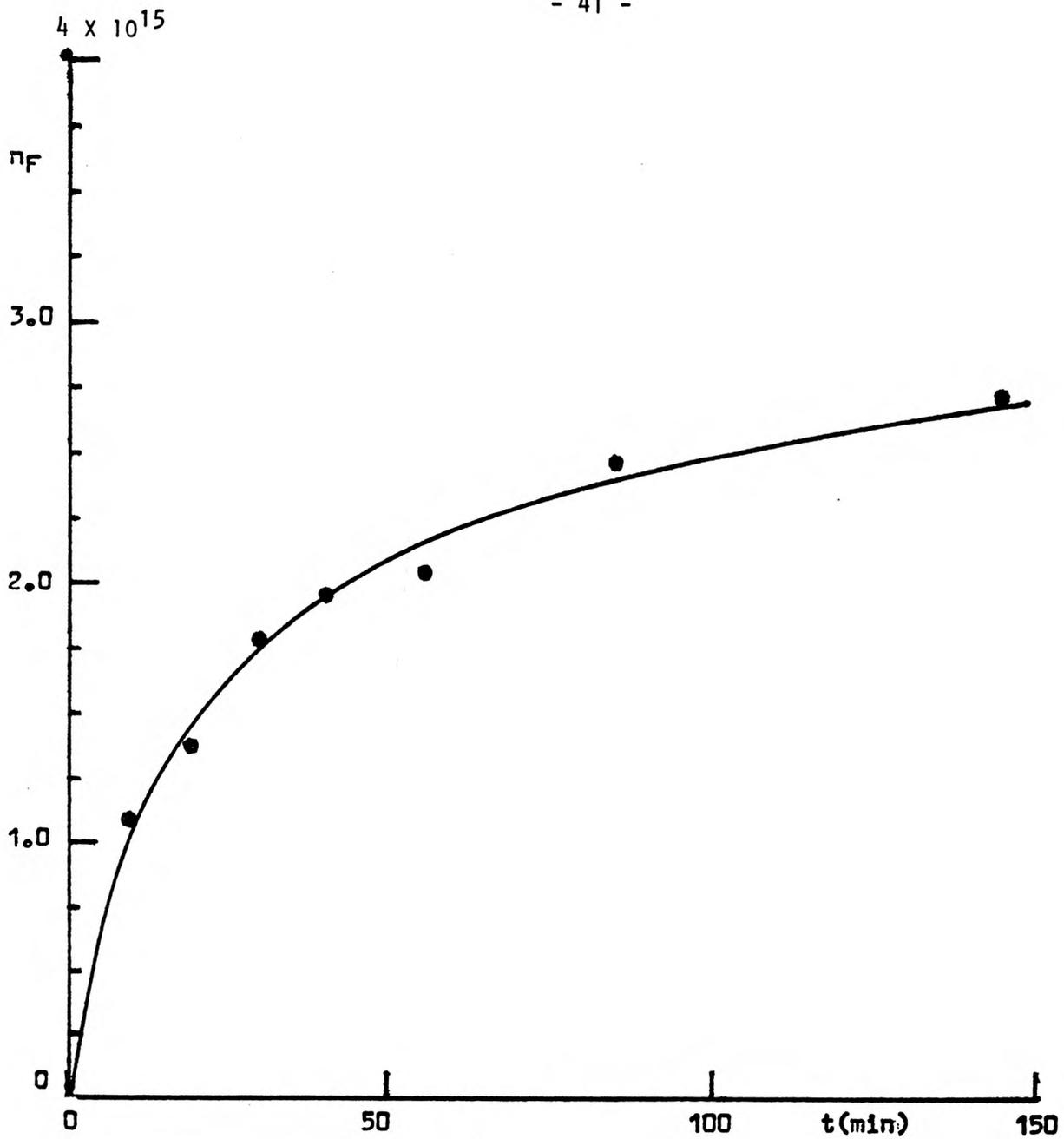


FIG. IV.4. Curva de crecimiento en una misma muestra de KBr.

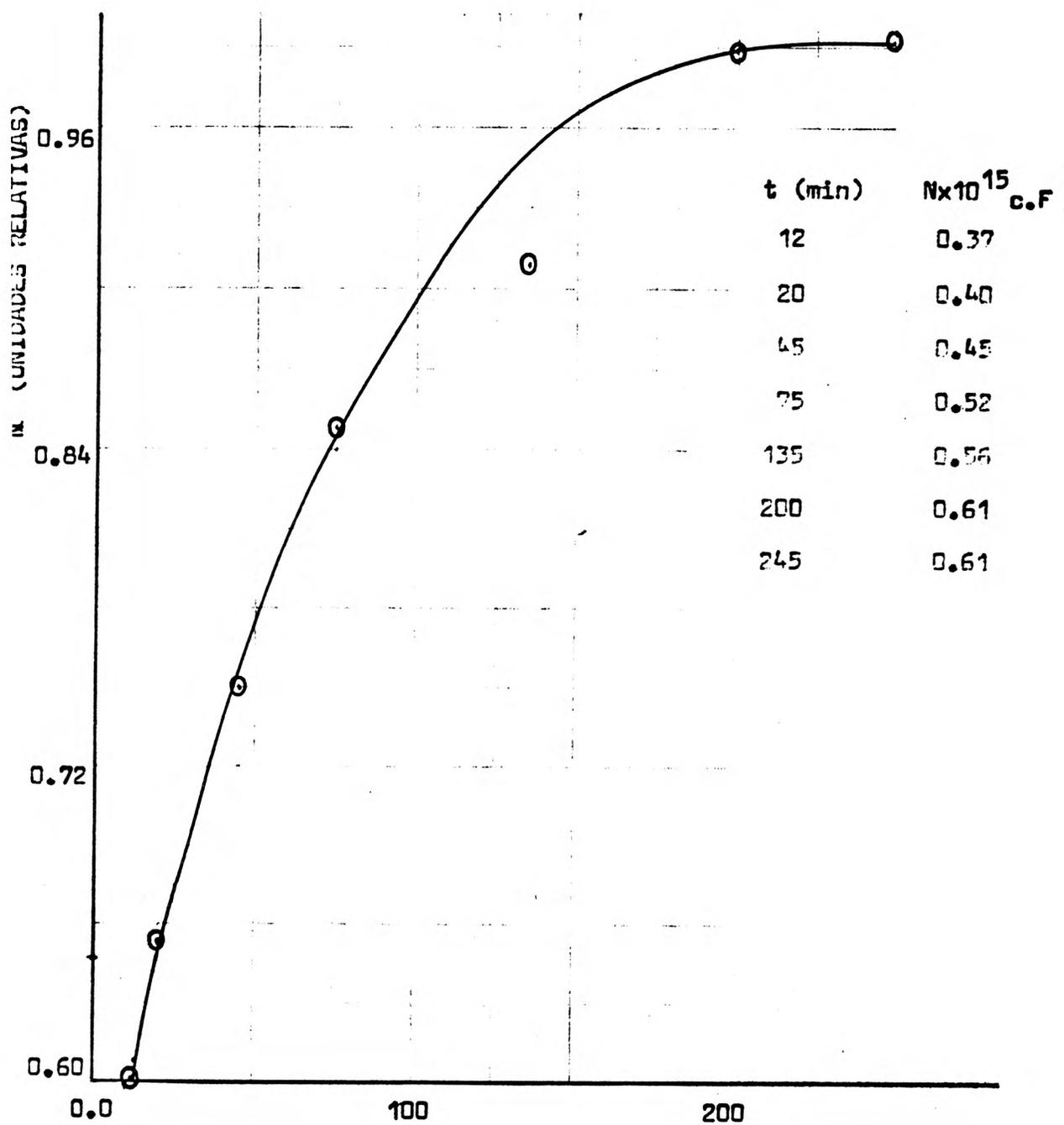


FIG. IV.5. Curvas de crecimiento de centros F en KBr hecha con distintas muestras.

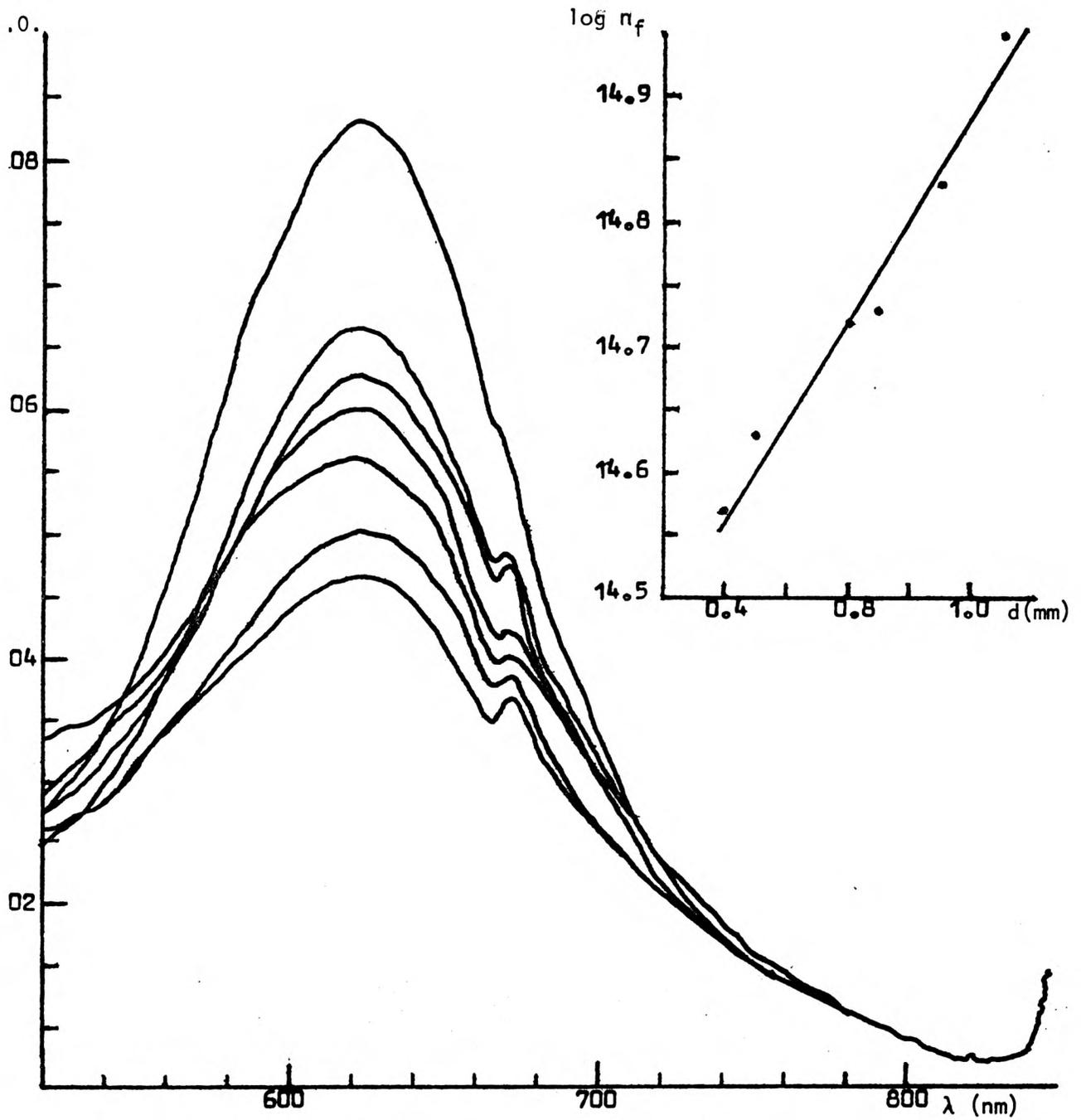


FIG. IV.6. Formación de centros F en función del grosor de las muestras irradiadas.

e) Efectos de Calentamientos Previos a la Irradiación

Se calentaron tres muestras de un cristal de KBr a 600°C durante 15 minutos antes de la irradiación, luego fueron irradiadas 10 minutos la primera, 20 minutos la siguiente y 30 minutos la última. Se hizo lo mismo con otras tres muestras clivadas del mismo pedazo que lo fueron - las anteriores, pero sin calentarlas. En la figura IV.9. se puede observar que las muestras calentadas previamente presentan un aumento de concentración de centros F formados, que no excede a un orden de magnitud. Se puede apreciar el efecto de formación de vacancias durante el calentamiento. Los grosores de las muestras fueron en ambos casos los siguientes:

d (grosor) mm.		t (tiempo de duración minutos)
1.0	—	10
0.9	—	20
0.9	—	30

Todas las muestras fueron irradiadas con una energía de 6.08 eV y a temperatura ambiente.

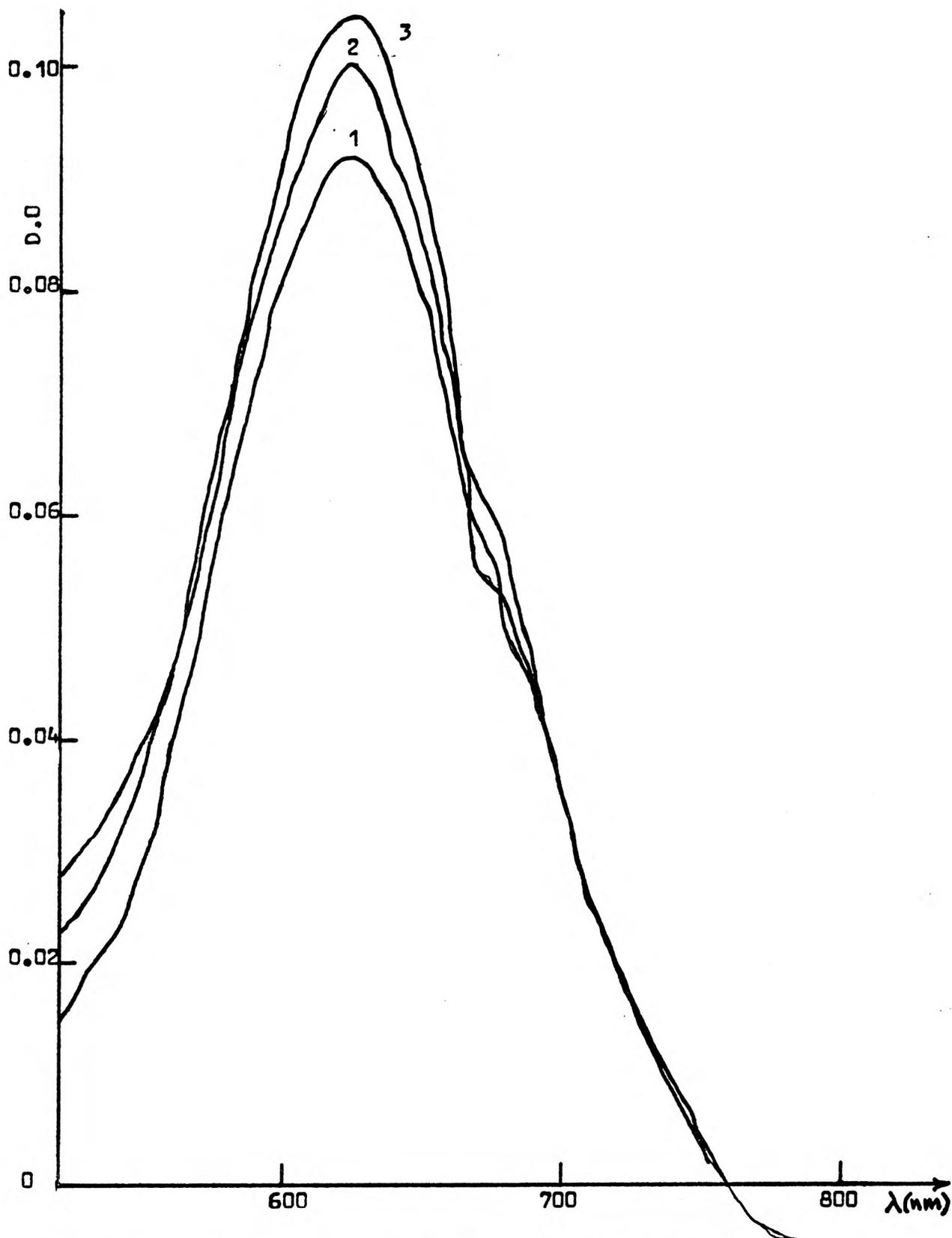


FIG. IV.7. Espectros de absorción de muestras irradiadas durante 10, 20, 30 minutos.

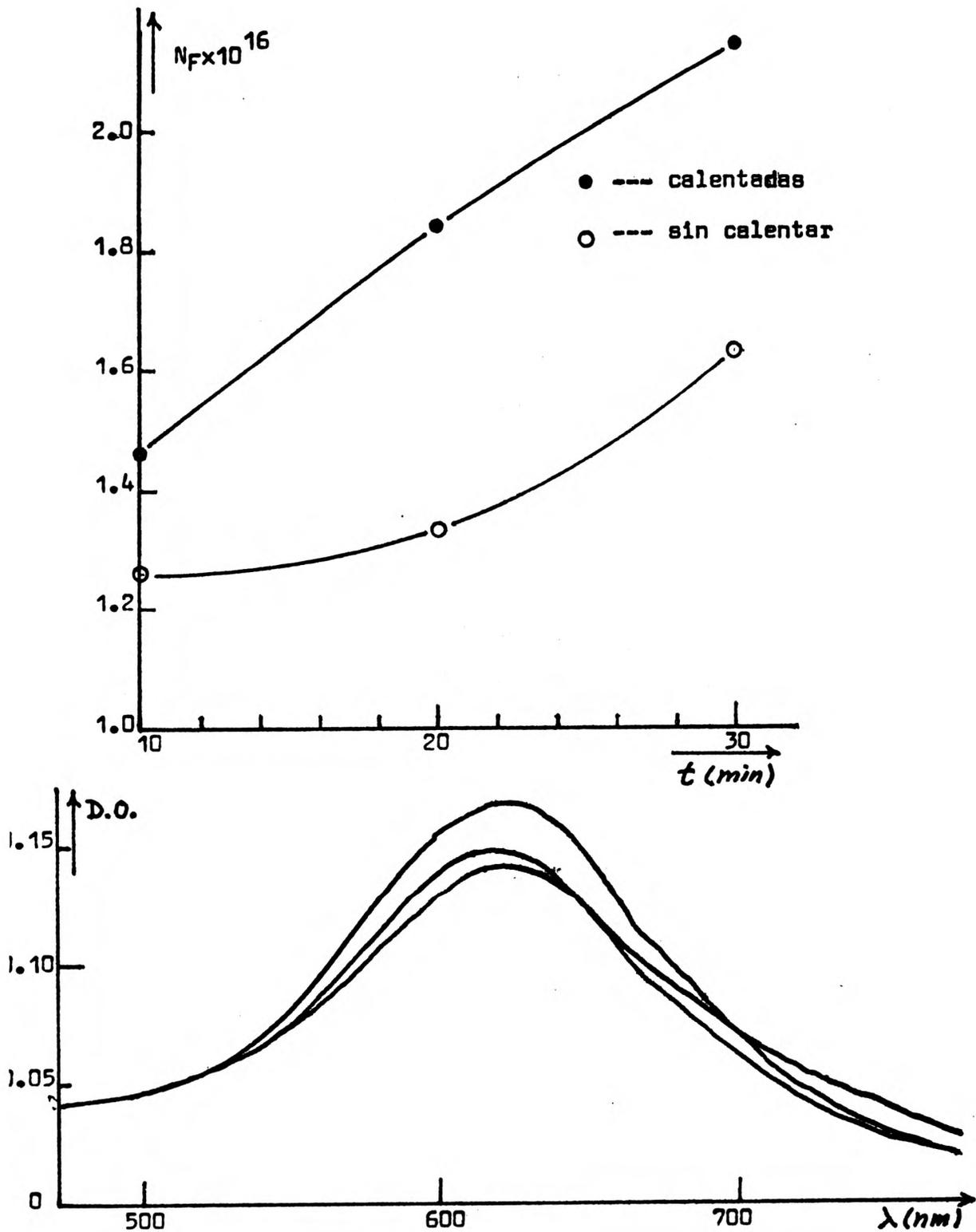


FIG. IV.8. Espectro de absorción de muestras irradiadas durante 10, 20, 30 minutos calentadas previamente b) Se comparan los resultados de las muestras calentando previamente con las no calentadas,  $N_F$  es la concentración de centros F.

f) Aniquilamiento de Centros F,

Durante las primeras pruebas que se hicieron se observó que en los primeros diez minutos se producía un aniquilamiento apreciable de centros F. Las posibles causas de este efecto podrían ser: blanqueo óptico (las condiciones de trabajo no eran de obscuridad completa), blanqueo térmico (se trabajaba a temperatura ambiente) o recombinación de centros F con defectos y centros H que no habían sido estabilizados y que seguían difundiendo por efecto de la temperatura. Para determinar cuál de los tres era el factor dominante se realizaron tres pruebas.

1) Blanqueo óptico. Se irradió una muestra a temperatura ambiente durante 30 minutos con una energía de 6.03 eV y se dejó expuesta a la luz de la lámpara del techo a una distancia de aproximadamente 2.5 metros (lámpara de gas neón). Se sacaron los espectros de absorción después de haber transcurrido 2, 4, 8... 64, 82, 180 minutos. Esta misma muestra ya blanqueada (dentro de la resolución del espectrofotómetro) a los 180 minutos, se volvió a irradiar 30 minutos. De los cálculos resulta que el blanqueo anterior no afecta a la nueva formación de centros F (figura IV.9.). La curva del blanqueo óptico del centro F se muestra en la figura IV.9.

2) Prueba en la obscuridad. También se irradió una muestra 30 minutos con una energía de 6.03 eV a temperatura ambiente. La muestra se dejó en la obscuridad y se obtuvieron los espectros de absorción después de haber transcurrido 2, 4, 8, 16, 32, 75 minutos. En la figura IV.10 se observa que la razón del aniquilamiento de centros F no permanece constante.

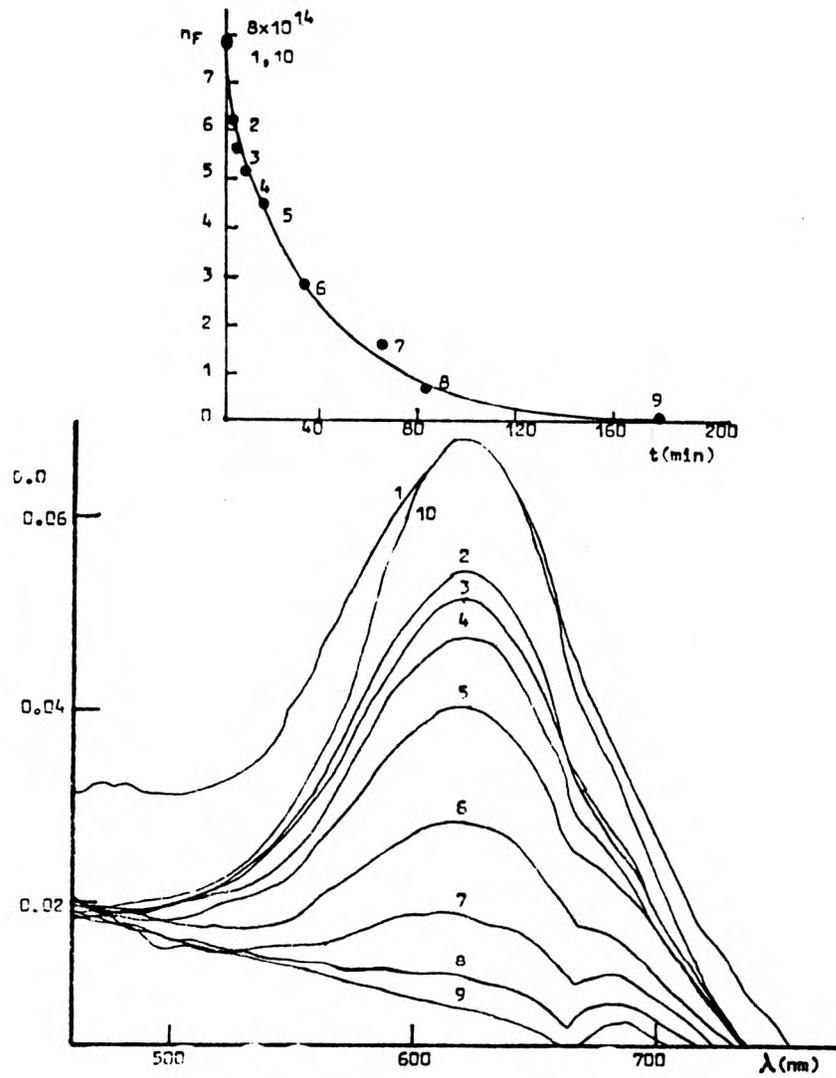


FIG. IV.9. Blanqueo óptico. Las curvas muestran los espectros de absorción; la 1, a los 30 minutos de irradiada, 2, 3... 9 a los 2, 4... 64, 82, 180 minutos de haber sido irradiada y permanecido en un lugar expuesto a la luz de una lámpara (gas neón) y por último la curva 10 es el espectro de la muestra blanqueada e irradiada de nuevo durante 30 minutos. En el recuadro se muestra el decaimiento de centros F en función del tiempo.

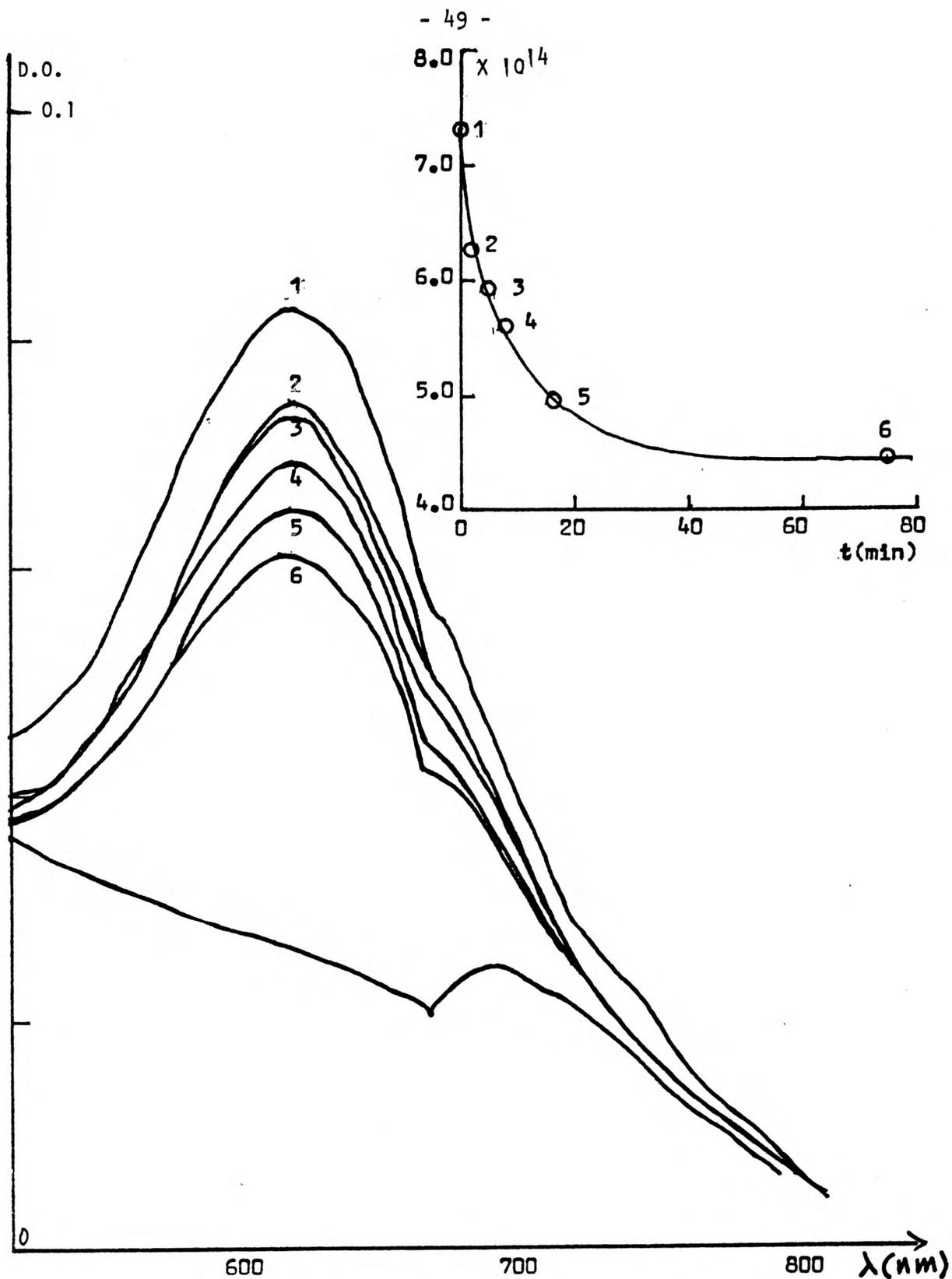
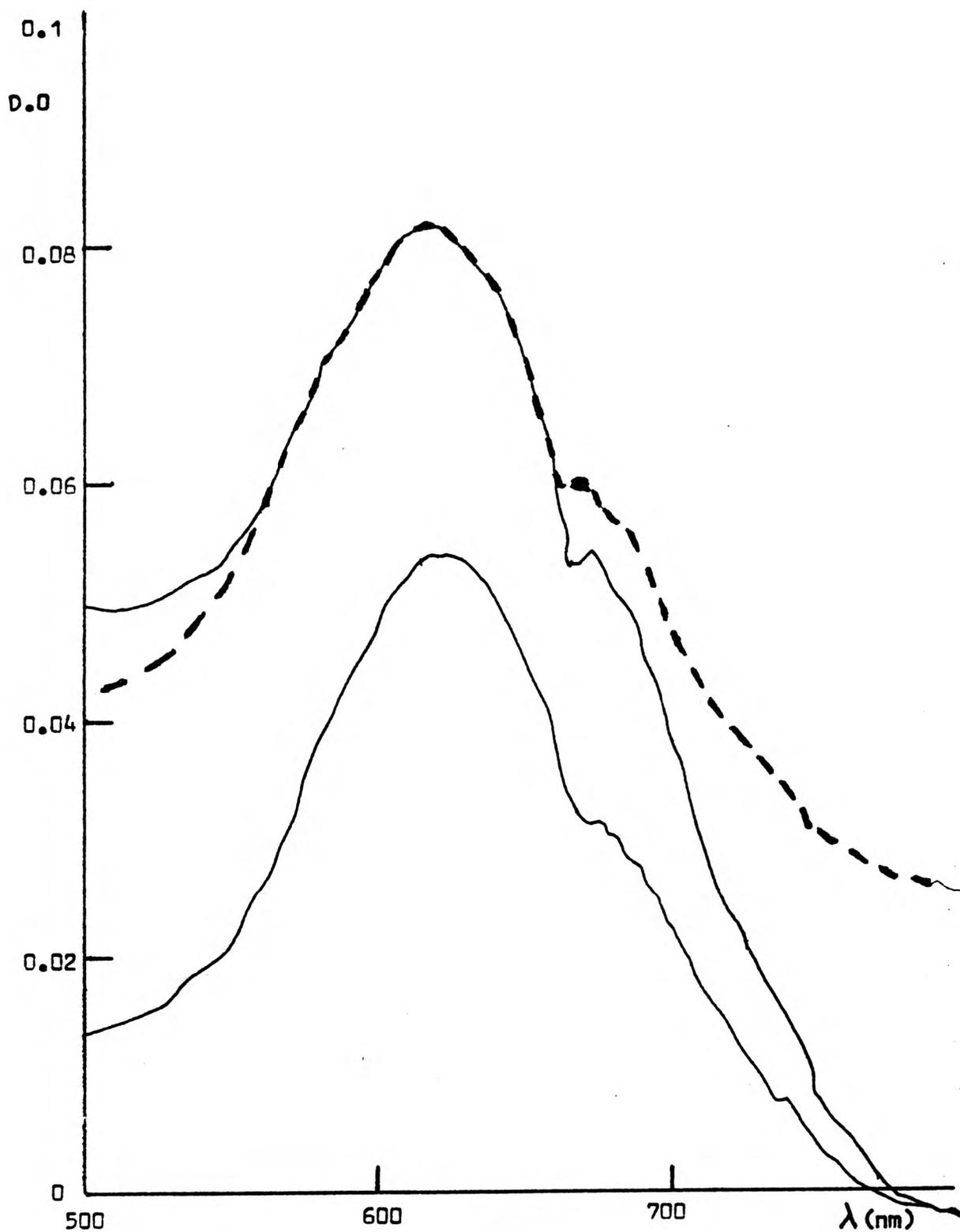


FIG. IV.10. Muestra a oscuras. Las curvas muestran los espectros de absorción: la 1, a los 30 minutos de irradiada la muestra de KBr, las 2, 3... 7 a los 2, 4, 8, 16, 32, 75 minutos de haber transcurrido después de ser irradiada, mientras permanecía en un lugar obscuro. En el recuadro se muestra el decaimiento de centros F.

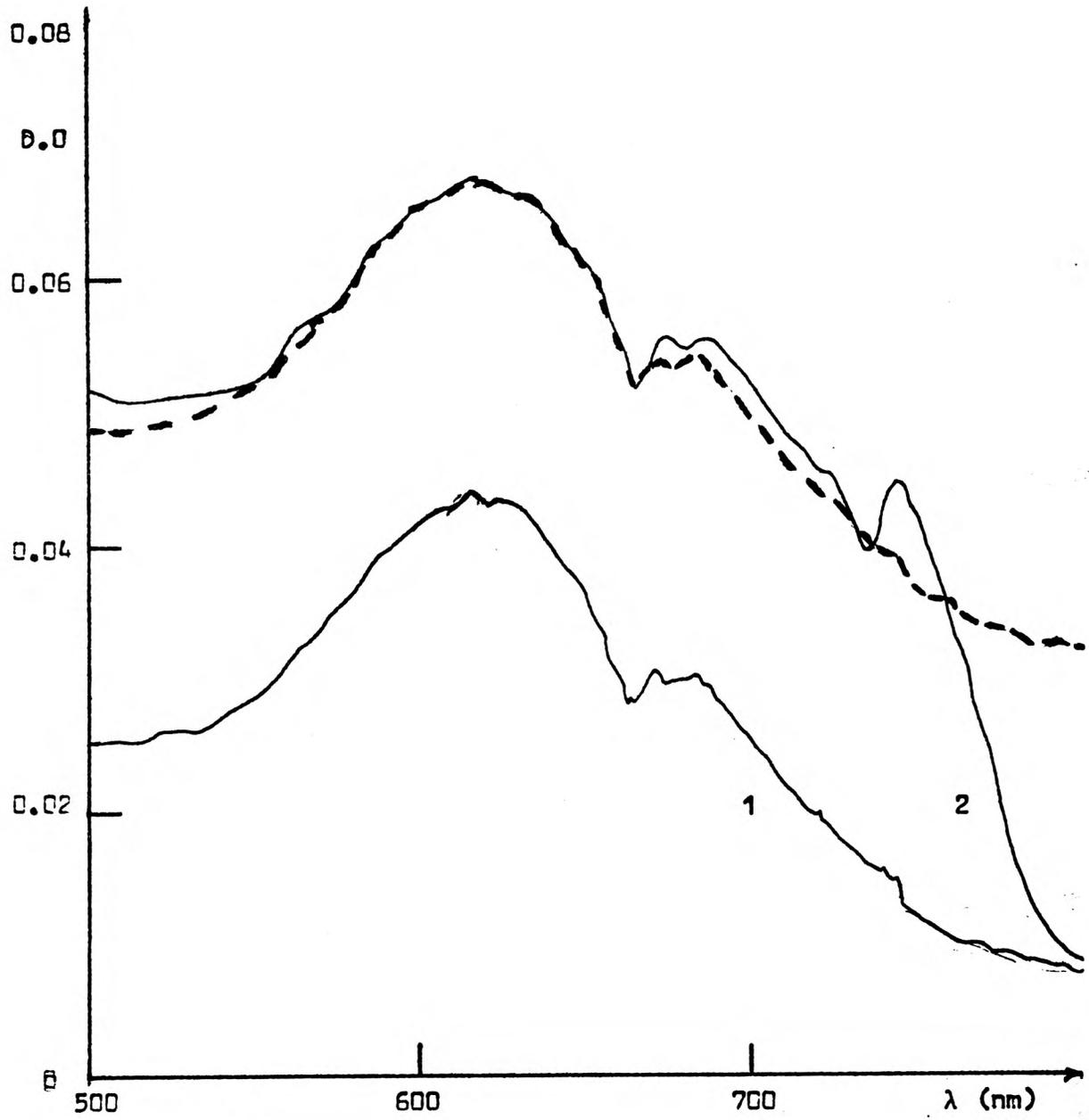
3) Recombinación de Centros F con defectos y centros H inestables.

Con una energía de 6.03 eV y temperatura ambiente se irradiaron dos muestras 20 y 30 minutos, se obtuvieron sus espectros de absorción y se colocaron en hielo seco, dentro de una hielera, durante 10 minutos. Al término de los 10 minutos se obtuvieron nuevamente los espectros de absorción. Se observa en la figura IV.II que el proceso de aniquilamiento de centros F es paralizado al bajar la temperatura.



a)

FIG. IV.11. a) Espectros de absorción de una muestra irradiada 30 minutos, antes y después de colocarla en hielo seco durante 10 minutos. La curva punteada es la misma curva de abajo recorrida.



b)

FIG. IV.11. Espectros de absorción de una muestra irradiada 20 minutos, antes y después de colocarla en hielo seco durante 10 minutos. La curva punteada es la misma curva de abajo recorrida.

### IV.3. Conclusiones

En la revisión de la literatura se manifiesta que se han obtenido más resultados experimentales sobre los mecanismos de excitón, que modelos teóricos para tratar el decaimiento de excitaciones en defectos. - Esto puede ser debido en gran parte a que el excitón en halogenuros alcalinos corresponde a un tipo intermedio entre el de Frenkel y el de Wannier y no es fácil de modelar.

De esta revisión se concluye que experimentalmente ha quedado probado que los mecanismos de dislocaciones <sup>(3)</sup> (Seitz) y de ionización múltiple <sup>(4)</sup> (Varley) no son mecanismos dominantes en los halogenuros alcalinos - tratados con radiación ultravioleta y rayos X. Los mecanismos que consideran la formación de la molécula  $X_2^e$  como precursora en el decaimiento del excitón para la generación del centro F tienen consistencia con algunos de los experimentos realizados, pero un tratamiento teórico más consistente y completo sería de gran ayuda para discernir entre mecanismos propuestos y - determinar el mecanismo dominante en los halogenuros alcalinos.

Por otra parte se observó en la revisión monográfica que no existe en occidente un trabajo sistemático dedicado al estudio de los mecanismos de formación de centros F en Halogenuros Alcalinos por radiación ultravioleta y rayos X.

En la Unión Soviética han realizado un buen número de trabajos experimentales en los halogenuros alcalinos que han permitido una mayor comprensión de los mecanismos de formación de centros F.

De esta revisión se desprenden dos cosas que han quedado bien establecidas: primero, la gran importancia que tiene el efecto de autolocalización en los mecanismos propuestos y segundo, que las excitaciones ---

elementales pueden producir defectos en sitios regulares de la red.

El principal problema que se tuvo que resolver en los trabajos experimentales fue la necesidad de contar con las condiciones de repetibilidad apropiadas en las irradiaciones y en las medidas de absorción. Fue en la última etapa del trabajo cuando se lograron obtener condiciones de repetibilidad confiables. Tuvieron que desecharse algunos resultados de experimentos anteriores, que se obtuvieron suponiendo dichas condiciones.

Por ejemplo, se intentó varias veces hacer una curva de crecimiento (durante las primeras pruebas) en una sola muestra. Por lo general cuando ya se llevaban tres mediciones a los 30 minutos de irradiación, al hacer la cuarta medición a los 40-50 minutos el número de centros F disminuía. Por eso se decidió hacer la curva de crecimiento en varias muestras de un mismo clivaje.

La primera etapa de coloración de la curva de crecimiento, que corresponde al llenado de vacancias previas a la irradiación, fue aproximadamente de una dosis de 100 minutos.

De las pruebas de calentamiento previo, podemos deducir que todavía a los 30 minutos (como habíamos indicado) el cristal se encuentra en su primera etapa de coloración, pues el número de centros F formado en cristales calentados previamente es mayor que en los no calentados.

Puede apreciarse que la curva de crecimiento hecha con varias muestras es más pronunciada que la de una sola muestra. Esto es debido a que en la última el efecto del blanqueo, actuaba durante el tiempo que tardaba en hacerse la medición de absorción.

En cuanto al papel que juegan los defectos en el cristal se observó lo ya reportado en otros artículos. La coloración de muestras obtenidas de un corte hecho en la superficie del cristal crecido es diferente a la obtenida en muestras de cortes hechos en el volumen del cristal.

Otra cosa que observamos es que los fotones tienen una penetrabilidad de aproximadamente 0.6 mm, pues en cristales más gruesos la coloración es más intensa en cercanías de la superficie expuesta a la radiación, mientras que en cristales más delgados que 0.6 mm la coloración es uniforme. Además se observó que la irradiación con luz ultravioleta únicamente coloreaba el volumen comprendido en el área de exposición al haz luminoso. Una posible explicación de esto, sería que a temperatura ambiente, el centro F todavía no adquiere una movilidad suficiente para que sea apreciable ese efecto y por otra parte, aunque el excitón es altamente móvil a temperatura ambiente, este decae en estos cristales antes de difundirse.

El factor dominante en el decaimiento de centros F es la recombinación de centros F con defectos y centros H, pues aún a oscuras y a temperatura ambiente había aniquilamiento de centros F, por otra parte si fuese el blanqueo térmico el causante del decaimiento, la razón de aniqui-

lamiento al transcurrir el tiempo debería permanecer constante.

De los datos reportados en un artículo<sup>(2)</sup> tenemos que a 295°K en el rango de energía entre 6.4→8 eV se obtiene la mayor eficiencia para formar centros F, sin embargo nosotros encontramos que es más eficiente la energía de 6.08 eV que 6.2 eV para formar centros F en KBr. (Algunas bandas de excitones reportadas son 6.2 eV<sup>(2)</sup> y 6.5 eV<sup>(18)</sup><sup>(5)</sup>). Para KCl hay coloración con energía de 6.36 eV (energías de excitón reportada son 6.7 eV<sup>(2)</sup> y 7.8 eV<sup>(18)</sup><sup>(5)</sup>).

Esta diferencia entre lo ya reportado y lo nuestro es quizá debida al tipo de cristales usados.

Por último, podríamos decir que la energía de excitón es ~~ne-~~cesaria y suficiente para generar centros F que no lo hayan sido por el llenado de vacancias previas a la irradiación. Pues se calcula que el número de vacancias de un cristal perfecto de KBr, es casi despreciable. En cristales de KBr con defectos este número sería del orden de  $10^{13}$ .

Un arreglo experimental apropiado puede hacer de la irradiación con luz ultravioleta un medio para afectar en forma sistemática a los cristales iónicos. Particularmente el arreglo que hemos utilizado será de gran utilidad al Laboratorio de Investigación en Física de la Escuela de Altos Estudios, que prescinde por el momento de rayos X.

R E F E R E N C I A S :

1. M. W. Thompson, "Defects and Radiation Damage in Metals", Cambridge University Press, 1969
- (2) 2. CH. B. Lushchik et al, Sov. Phys., Usp, 20, 489 (1977)
3. A. A. O'Connell-Bronin and V.6. Plekhanov, Sov.Phys. Solid State, 21, 356, (1979)
4. R.J. Elliot and A. F. Gibson, "An Introduction to Solid State - Physics and its applications" Macmillan, 1974
5. R. S. Knox, "Solid State Physics" Suplemento 5, 1963
6. H. Rabin and C.C. Klick, Physical Rev., 117, 1005 (1960)
7. P. D. Townsend and J. C. Kelly, "Colour Centres and Imperfections in Insulators and Semiconductors", Crone, Russak and Company, Inc., (1973).
8. D. L. Dexter, Physical Rev. 118, 934, (1960)
9. A.G. Maddock, Special Topics in Radiochemistry (Lectures) Centro de Estudios Nucleares, UNAM 1976
- (1) 10. T. P. P. Hall et al, Proc. Phys, Soc., 84, 719 (1964)
11. V. V. Bichevin et al, Sov. Phys., Solid State, 12, 2332 (1971)
12. CH. B. Lushchik et al, Sov. Phys. Solid State, 6, 1789 (1965)
13. CH.B. Lushchik et al, Sov. Phys. Solid State, 10, 2166 (1969).
14. H.N. Hersh, Phys. Rev. 148, 928 (1966)
- (3) 15. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 26, 7 (1954)
16. V. M. Lisitsyn et al, Sov. Phys. Solid State, 19 (1977)
17. P. B. Still y D. Pooley, Phys. Solid State, 32, K147 (1969)
- (5) 18. J. E. E.By et al, Phys. Rev. 116, 1099 (1959).  
Eby