

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física

**Formación y Caracterización óptica de Nanopartículas de CuX
y AgX (X=Cl, Br) en Halogenuros Alcalinos MX**

Tesis

Que presenta

Alain Pérez Rodríguez

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física)

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

COMITÉ EVALUADOR

Director: Dr. Raúl Pérez Salas

Interno: Dr. Thomas María Pitors Droog

Interno: Dr. Julio Cesar Saucedo Morales

Externo: Dr. Rafael Ramírez Bon

Externo: Dr. José Alberto Duarte Moller

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CONACyT por la beca brindada y poder llevar a cabo el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a Dios por permitirme terminar con salud este trabajo.

A mi esposa y a mi hijo por estar siempre acompañándome y alentándome a seguir adelante.

A mis Padres y Hermanos que siempre estuvieron al pendiente y me apoyaron tanto económicamente como moralmente en la elaboración de este trabajo.

A mis Suegros por haber estado apoyando moralmente en la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Raúl Aceves Torres y Dr. Mario Flores Acosta por el apoyo académico que me han brindado.

Al Dr. Rafael Ramírez Bon por el apoyo académico que me han brindado.

Al CINVESTAV unidad Querétaro por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación como complemento de la realización de este trabajo.

Al Dr. Ramón Álvaro por el apoyo técnico y académico para la obtención de resultados presentados en este trabajo.

Al Técnico Ingeniero Eleazar Urbina Álvarez del CINVESTAV unidad Querétaro por el apoyo técnico en obtención de imágenes por microscopia electrónica.

Al Técnico Juan C. Ávila Barrera por su apoyo en la fabricación de piezas para los arreglos experimentales.

A todos mis compañeros que estuvieron junto conmigo que me apoyaron moralmente.

CONTENIDO

CONTENIDO	i
INDICE DE FIGURAS	iii
INDICE DE TABLAS	vii
INTRODUCCIÓN	viii
Capítulo 1	1
1.1 Clasificación de los materiales	1
1.2 Estructuras cristalinas	4
1.3 Defectos en Sólidos	5
1.4 Teoría del excitón	7
1.5 Características Ópticas.....	9
1.5.1 Halogenuros de cobre.....	9
1.5.2 Cristales mixtos con cobre	11
1.5.3 Halogenuros de plata	13
1.6 Efectos de la Irradiación en halogenuros alcalinos.....	14
Capítulo 2.....	18
2.1 Material Utilizado	18
2.2 Obtención de cristales.....	18
2.3 Equipo utilizado.....	20
2.4 Métodos de Caracterización.....	23
2.4.1 Absorción Óptica.....	23
2.4.2 Fotoluminiscencia	24
2.4.3 Termoluminiscencia	25
Capítulo 3.....	28
3.1 Cristales con cobre.....	28
3.1.1 Introducción de cobre por difusión. (Imágenes de Microscopía).....	28
3.1.2 Absorción óptica y fotoluminiscencia	29
3.2 Efecto de la temperatura a $T < T_A$ y a $T > T_A$	37
3.2.1 Efectos debido al enfriamiento.....	37
3.2.2 Efecto debido al aumento de la temperatura	42
3.3 Nanopartículas en cristales mixtos con cobre.....	48
3.3.1 Absorción Óptica.....	48

3.3.2 Fotoluminiscencia	51
3.4 Cristales con plata.....	53
3.4.1 Introducción de plata en halogenuros alcalinos.....	53
3.4.2 NaCl con plata.....	54
3.4.3 KCl con plata.....	58
3.5 Cristales con cobre y plata.....	64
3.5.1 Absorción óptica	64
3.5.2 Fotoluminiscencia	64
3.6 Efectos de la Irradiación en cristales	66
3.6.1 Cristales irradiados con radiación beta.....	66
3.6.2 Cristales irradiados con radiación Ultravioleta.	70
CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS.....	83
APENDICE I.....	88
APENDICE II	91

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Formación de un excitón.....	2
Figura 1.2: Representación gráfica de a) un excitón de frenkel y b) un excitón de wannier.	2
Figura 1.3: Representación gráfica de los dos tipos de transición a) directa y b) indirecta	3
Figura 1.4: Redes de bravais a) cubica centrada en el cuerpo, b) cubica centrada en las caras, c) empaquetamiento hexagonal, d) diamante y e) zincblenda [34].....	4
Figura 1.5: Esquema que muestra una parte de un plano en un cristal en la dirección [100] conteniendo diferentes tipos de defectos tal como se señalan en la figura [34].....	6
Figura 1.6: Derivación esquemática de las bandas de valencia y conducción en el punto Γ en CuCl. a) niveles atómicos del cobre y el cloro, b) aumento parcial del nivel “d” y la mezcla en el campo cristalino cubico, y c) desdoblamiento spin-orbita [68, 92].	11
Figura 2.1: Proceso de contaminación de los cristales utilizando una temperatura de 500°C.....	19
Figura 2.2: Diagrama del dispositivo para tratamientos térmicos <i>insitu</i> y medidas de absorción óptica a diferentes temperaturas.	22
Figura 2.3: Esquema de absorción de un material transparente (representado por el rectángulo).	23
Figura 2.4: Diagramas de transiciones electrónicas para explicar la termoluminiscencia.	26
Figura 3.1: Imagen SEM de una muestra de KCl con cobre por difusión.	28
Figura 3.2: imagen AFM de una muestra de KCl con cobre por difusión.	29
Figura 3.3: Espectros de absorción óptica de NaCl, KCl y KBr con cobre metálico introducido por difusión (línea solida) y CuCl introducido por fundente (línea punteada). Medidas realizadas en cristales a temperatura ambiente.....	30
Figura 3.4: Espectros de excitación (1) y emisión (2) de NaCl:Cu medidos a 15K.	32
Figura 3.5: Espectros de excitación 1, 2 y 3 para diferentes longitudes de onda de emisión. 4 es un espectro de emisión con excitación en 370nm de KCl:Cu medidos a 15K. El máximo de emisión se encuentra en 385.8nm.	33
Figura 3.6: Espectros de excitación y emisión de KBr:Cu medidos a 15K. Espectro de excitación (línea solida) con $\lambda_{em}=394nm$ y emisión (línea punteada) con $\lambda_{ex}=265nm$	34
Figura 3.7: Espectros de excitación y emisión de KBr:Cu medidos a 15K.	35
Figura 3.8: Espectros de absorción óptica de muestras preparadas con CuCl, los espectros de muestras con un tiempo de envejecimiento >2 años con línea sólida y con línea punteada el efecto del tratamiento térmico de 500°C de las muestras envejecidas.	36
Figura 3.9: Espectros de absorción óptica de KCl a) y KBr b) contaminados con CuCl desde el fundente.....	37
Figura 3.10: Espectros de emisión de NaCl:Cu preparado por difusión medidos a diferentes temperaturas. ..	38

Figura 3.11: Espectros de emisión de KCl:Cu preparado por difusión medidos a diferentes temperaturas.	39
Figura 3.12: Energía del excitón Z_3 de CuCl dependiente de la temperatura en NaCl a) y KCl b). c) comparación del ajuste con lo reportado.	41
Figura 3.13: Fotoluminiscencia de la banda 394nm del Cu^+ en KCl como función de la temperatura.	43
Figura 3.14: Espectros de emisión de una muestra de KCl:CuCl muy envejecida expuesta a diferentes longitudes de onda de UV.	44
Figura 3.15: Espectros de excitación de una muestra de KCl:CuCl para diferentes longitudes de emisión. En el <i>inset</i> se amplifica la región de baja energía.	44
Figura 3.16: Espectros de fotoluminiscencia de una muestra de KCl:CuCl con diferentes tratamientos previos. Muestra excitada con luz UV de 326nm a) y 350nm b).	45
Figura 3.17: Intensidad relativa de la emisión de 446 nm obtenida al aumentar (círculos) y disminuir (triángulos) la temperatura de una muestra de KCl:CuCl envejecida.	46
Figura 3.18: Espectros de emisión de una muestra antes de ser calentada (línea punteada) y después del calentamiento (línea sólida) de una muestra envejecida de KCl:CuCl.	47
Figura 3.19: Absorción óptica a baja temperatura de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ impurificado con CuCl desde el fundente. ...	48
Figura 3.20: Espectros de absorción óptica de muestras envejecidas $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$:CuCl para diferentes contenidos de Br. Para todas las muestras, el envejecimiento se desarrolló a 120°C por 48h. En el <i>inset</i> se presenta una amplificación de la región de baja energía.	49
Figura 3.21: Dependencia con la concentración de Br de la energía del pico de excitón de nanopartículas de $\text{CuCl}_{1-y}\text{Br}_y$ a 16k. Estos valores se tomaron de los espectros de absorción óptica (círculos y cuadros llenos). Los símbolos abiertos son las energías del material macroscópico de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ a 80K [24].	50
Figura 3.22: Espectros de excitación y de emisión de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ impurificado con CuCl desde el fundente. ...	51
Figura 3.23: Espectros de excitación a) y emisión b) para diferentes composiciones después de la formación de nanopartículas. La composición es expresada en porcentaje molar del contenido de Br. Para los espectros de excitación a) se indica la longitud de onda de emisión y para los espectros de emisión b) se indica la longitud de onda de excitación.	52
Figura 3.24: Espectros de absorción de cristales impurificados con átomos de Ag por difusión a) y desde el fundente b).	53
Figura 3.25: Espectros de NaCl:AgCl impurificado desde el fundente, a diferentes temperaturas.	54
Figura 3.26: Espectros de absorción de NaCl:AgCl a) antes de irradiar (curva sólida) y después de irradiar 300s (curvas a trazos) y después de 1200s de irradiación (curva de trazo y punto).	55
Figura 3.27: Espectros de emisión de NaCl:AgCl a 17K obtenidos con diferentes longitudes de onda de excitación.	56
Figura 3.28: Espectros de excitación de NaCl:AgCl para diferentes longitudes de onda de emisión.	57
Figura 3.29: Espectro de emisión de NaCl:AgCl utilizando las excitaciones encontradas de 300 a 435nm. ...	57
Figura 3.30: Espectros de excitación y emisión de NaCl:AgCl después de ser irradiada 300s con betas.	58

Figura 3.31: Espectros de absorción en KCl:AgCl impurificado desde el fundente, a diferentes temperaturas.	59
Figura 3.32: Espectros de absorción de KCl:AgCl a TA antes de irradiar (curva sólida) y después de irradiar 300s (curvas a trazos) y después de 1200s de irradiación (curva de trazo y punto).....	60
Figura 3.33: Espectros de absorción de KCl:AgCl tratado térmicamente a 500°C por 30 min., irradiado con betas 1200s medidos a TA después de calentar a diferentes temperaturas.	62
Figura 3.34: Espectros de excitación a) y emisión b) de KCl:AgCl impurificado desde el fundente.	63
Figura 3.35: Espectros de excitación a) y emisión b) de muestra de KCl:AgCl(.5%M) medidos a temperatura ambiente.....	63
Figura 3.36: Espectros de absorción en cristales KCl con iones de cobre y plata incorporados. En las gráficas se incluyen los espectros observados para una sola impureza. Se señalan los picos de absorción más evidentes.	64
Figura 3.37: Espectros de excitación y emisión de KCl:CuCl:AgCl.	65
Figura 3.38: Curvas de TL generadas por diferentes tiempos de exposición a la radiación beta sobre una muestra de KCl:CuCl(.5%M). En el <i>inset</i> se presenta la intensidad como función del tiempo de exposición para tres componentes de las curvas de TL.	67
Figura 3.39: Deconvolución de la curva de TL de una muestra de KCl:CuCl(.5%M) expuesta a radiación beta durante 80 segundos.	67
Figura 3.40: Curvas de TL de una muestra de KCl:Ag(.5%M) irradiada con betas con diferentes tiempos de exposición.	68
Figura 3.41: Deconvolución de la curva de TL de una muestra de KCl:Ag(.5%M) expuesta a radiación beta durante 40 segundos.	68
Figura 3.42: Curvas de TL de una muestra de KCl:Cu(.5%M):Ag(.5%M) irradiada con betas con diferentes tiempos de exposición.....	69
Figura 3.43: Deconvolución de la curva de TL de una muestra de KCl:Cu(.5%M):Ag(.5%M) expuesta a radiación beta durante 40 segundos.	69
Figura 3.44: Curvas de TL de muestras con diferentes tratamientos térmicos previos a la irradiación de la muestra. La línea sólida es de una muestra envejecida a temperatura ambiente sin irradiación; la línea punteada corresponde a una muestra envejecida a temperatura ambiente irradiada con luz UV de 260nm, y la línea a trazos corresponde a una muestra calentada previamente en una medida de TL y después irradiada con 260nm.	71
Figura 3.45: Intensidades de TL integrada para irradiaciones de diferentes longitudes de onda.....	71
Figura 3.46: Curvas de TL de KCl:Cu obtenidas para diferentes longitudes de onda de irradiación.	73
Figura 3.47: Curvas de TL de KCl:CuCl tomadas de la figura 3.46 para diferentes longitudes de onda de irradiación.	74
Figura 3.48: Decaimiento de la luminiscencia en una muestra de KCl:Cu cuando uno irradia 10 min con 360nm y mide la luminiscencia de 450nm después de esta irradiación.	74

Figura 3.49: Curvas de TL de KBr:Cu para diferentes longitudes de onda de irradiación.....	75
Figura 3.50: Curvas de TL de KBr:CuCl obtenidas para diferentes longitudes de onda de irradiación.....	76
Figura 3.51: Curvas de TL de una muestra de KBr:Cu recién calentada a 500°C, para diferentes longitudes de onda de irradiación.....	76
Figura 3.52: Intensidad del pico de 103°C para una muestra de KBr:CuCl con diferentes longitudes de onda de irradiación.....	77
Figura 3.53: Intensidad del pico de 147°C para una muestra de KBr:CuCl con diferentes longitudes de onda de irradiación.....	77

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Parámetros de red y tipo de estructuras de algunos materiales utilizados en este trabajo..	5
Tabla 1.2: Posición de los picos de absorción óptica y emisión de la banda de Cu^+ [29, 45, 52].....	9
Tabla 1.3: Diferencias en las bandas de absorción ópticas debidas al tratamiento térmico [12].	10
Tabla 1.4: Posición del máximo de la banda absorción de los excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 [47].....	12
Tabla 1.5: Posición en longitud de onda (nm) de los máximos de las bandas de halogenuros alcalinos con Ag.	14
Tabla 3.1: Posición espectral de las bandas de absorción de muestras irradiadas y no-irradiadas de muestras impurificadas con AgCl.	66

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas, una opción para el desarrollo tecnológico

Recientemente se ha dado mucha importancia a la formación, caracterización y al modelaje de las nanopartículas. Sin embargo, experimentalmente los efectos ópticos debido al tamaño ya se venían notando desde hace tiempo. La formación de nanopartículas esta intrínsecamente ligada al tamaño, no se consideraba que en sistemas estructurados pudieran formarse estas nanopartículas. Poco trabajo se ha hecho en ese aspecto, y este trabajo se ha orientado más a las nanoestructuras observadas en silicio, debido a sus aplicaciones en electrónica. La atención que se le ha puesto a las nanopartículas de CuCl que pueden ser formadas en el interior de los cristales halogenuros alcalinos por impurificación desde el fundente en cristales halogenuros alcalinos [43, 71], o por deposición de CuCl sobre sustratos de vidrio [22, 70, 85] ha sido poca. Y al parecer las nanopartículas de CuCl se pueden formar en los cristales introduciendo cobre de alguna forma, indicando que, si tenemos cloro (Cl) o bromo (Br) en los materiales solo falta introducir átomos de cobre y podríamos formar compuestos de CuCl o CuBr. Los materiales en los cuales se introduce cobre son aquellos de más fácil crecimiento y que son menos higroscópicos tales como el NaCl y el KCl. Se ha visto que las nanopartículas pueden utilizarse para láseres en el azul y hasta formar materiales fotoestimulables para dosimetría de radiación ionizante. Pero creemos que pueden ser precursores del entendimiento de una serie de fenómenos que se presentan con las nanopartículas en otros materiales. Es por esto que consideramos importante extender este tipo de investigaciones, ya que pueden presentarse diversas alternativas de aplicaciones interesantes. En este trabajo realizamos el análisis de las nanopartículas formadas en NaCl, el KCl y lo extendemos a KBr y mezclas de $KCl_{1-x}KBr_x$, impurificándolos con cobre (Cu), y además hacemos un estudio de NaCl, KCl y KBr impurificado con iones de Ag y en algunos casos doblemente impurificados con iones de Cu y Ag con el objeto de ver si estas impurezas tienen afinidad dentro de cristales halogenuros alcalinos.

Objetivo principal

El objetivo general es la formación de nanopartículas de cobre y plata a través de la deposición de átomos sobre sustratos de halogenuros alcalinos y a través del fundente en cristales halogenuros alcalinos mixtos utilizando los halógenos del cristal, a través de su respuesta óptica comparada con la literatura de nanopartículas formadas por otras técnicas.

Objetivos particulares

1. Implementar un nuevo método de síntesis de nanopartículas depositando átomos de cobre y plata sobre sustratos de halogenuros alcalinos para utilizar el método en posteriores estudios.
2. Determinar qué papel tiene la temperatura en los tamaños de las nanopartículas.
3. Determinar la participación de los iones de Cl y Br en la formación de nanopartículas en la mezcla $KCl_{1-x}Br_x$, a través de sus picos de excitación.
4. Caracterizar el efecto de la radiación beta en cristales impurificados con iones de plata a través de los espectros de absorción.
5. Determinar el grado de interacción entre iones de cobre y plata cuando coexisten como impurezas dentro de halogenuros alcalinos.

Este trabajo está dividido en 3 capítulos, en el primero se presentan antecedentes en relación al tipo de materiales utilizados para la formación de nanopartículas de CuX y AgX (X=Cl, Br) en diferentes cristales y sus propiedades ópticas de acuerdo a lo publicado en revistas científicas. En el segundo se presentan los métodos experimentales y una descripción breve de las técnicas utilizadas para preparar y caracterizar los cristales conteniendo las nanopartículas. En este capítulo se incluye el equipo utilizado. En el tercero se presentan los resultados y se incluye la discusión de los mismos en base a los antecedentes presentados en el capítulo 1. En un apartado denominado “Conclusiones” se presenta la conclusión del trabajo. Y en otro apartado se presenta la lista de referencias utilizadas.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

Aspectos básicos

El estudio de materiales ha venido desarrollándose a diferentes escalas macro-, micro- y nanométrico. Durante décadas se han hecho estudios teóricos y experimentales para dar una explicación a los fenómenos observados en su respuesta óptica, eléctrica y magnética, entre otras, así como para encontrar nuevas propiedades o aplicaciones de los materiales. Algunas de las propiedades encontradas en los materiales a escala nano-métrica pueden ser útiles en diferentes aplicaciones tales como foto-detectores de infrarrojo, diodos emisores de luz, y memorias ópticas. Las investigaciones realizadas con este fin han dado lugar a la implementación de diferentes técnicas para la fabricación de nanopartículas, tales como la fabricación de películas, sol-gel, impurificación de monocristales, implantación de iones.

1.1 Clasificación de los materiales

La gran variedad de materiales que existen en la naturaleza se han dividido, en función de su conductividad, en tres grandes grupos: **conductores**, **semiconductores** y **aislantes**. La teoría de bandas establece que los aislantes y semiconductores se caracterizan por tener electrones hasta el borde dentro de una banda conocida como la banda de valencia (BV), encontrándose ésta separada por una banda de energía prohibida (brecha de energía prohibida) de la siguiente banda de mayor energía llamada banda de conducción (BC). Los **conductores** no poseen brecha prohibida por lo que sus electrones de mayor energía son capaces de conducir sin dificultad. En los **semiconductores**, el tamaño de la brecha de energía prohibida es relativamente pequeña que les permite conducir parcialmente. En cambio, en los **aislantes**, la brecha es tan grande que se requiere una gran cantidad de energía para llevar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y por lo tanto son malos conductores eléctricos. Tanto en los semiconductores como en los aislantes es necesario suministrar una cantidad de energía para llevar electrones a la banda de conducción (lo cual puede ser por diferentes medios: estimular con fotones, con electrones, etc.), pero los resultados experimentales indican que es posible arrancar un electrón de la banda de valencia y llevarlo hasta quedar atrapado por debajo del borde inferior de la banda de conducción (como se

puede observar en la Figura 1.1) desde donde el electrón arrancado puede regresar inmediatamente después a la banda de valencia. Físicamente el electrón se mantiene ligado al hueco por una interacción coulombiana atractiva y a esta formación se le conoce como excitón. El excitón puede ser fuertemente ligado, llamado excitón de Frenkel o débilmente ligado, llamado excitón de Wannier.

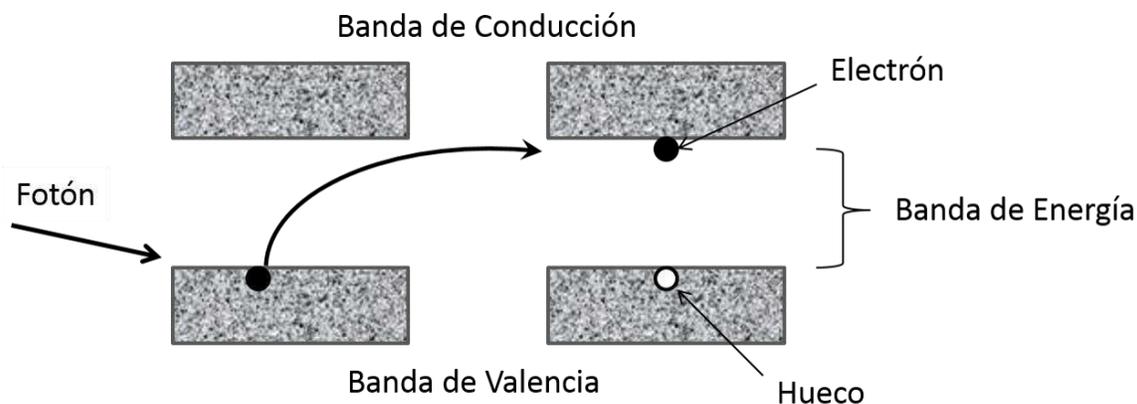


Figura 1.1: Formación de un excitón.

Un excitón de Frenkel es aquel que se encuentra localizado en un átomo de la red y la distancia entre el electrón y el hueco es menor a la constante de red (esencialmente es un estado excitado de un átomo simple) lo cual se esquematiza en la Figura 1.2a. Un excitón de Wannier es aquel en el que la distancia entre el electrón y hueco es muy grande comparada a la constante de red (Figura 1.2b).

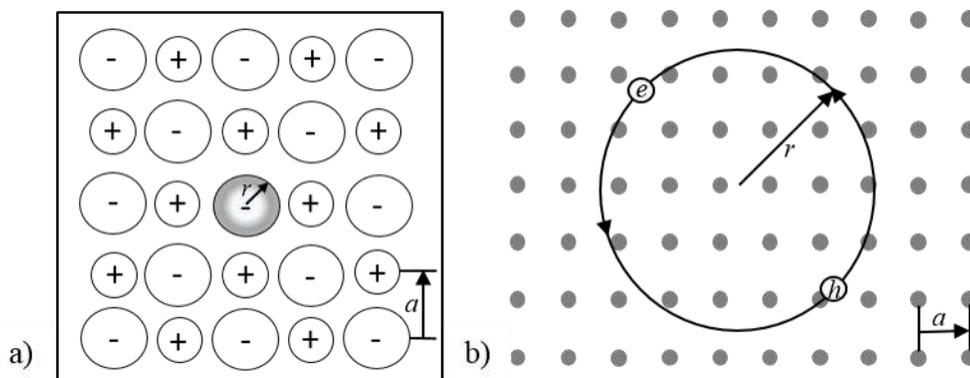


Figura 1.2: Representación gráfica de a) un excitón de Frenkel y b) un excitón de Wannier.

El electrón que es arrancado de la banda de valencia puede tener una transición directa o una transición indirecta como se muestra en la Figura 1.3, una transición directa es la más simple porque en el espacio de momentos $\hbar k$, la k del máximo de la banda de valencia coincide con la k del mínimo de la banda de conducción y la energía de transición sería $E_g = \hbar\omega_g$ (ω_g es la frecuencia límite), mientras que en una transición indirecta las k del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coinciden, por lo que se requiere una energía adicional $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ que es proporcionada por un fonón de frecuencia Ω . Es importante notar que las flechas en la figura solo indican el carácter cualitativo de la transición.

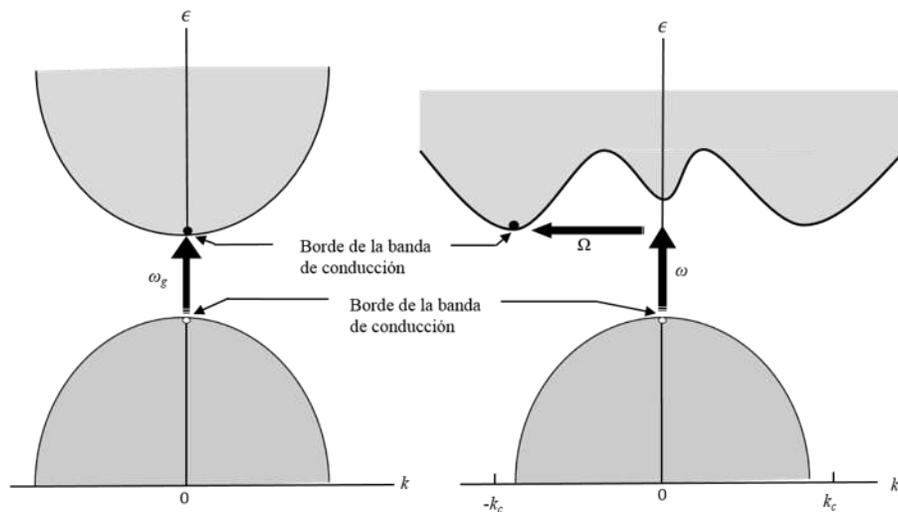


Figura 1.3: Representación gráfica de los dos tipos de transición a) directa y b) indirecta.

En la formación de excitones ocurre algo similar. Al arrancar un electrón de la banda de valencia, este puede tener una transición directa o indirecta. La diferencia es que el electrón queda atrapado por debajo del mínimo de la banda de conducción. En nanoestructuras, la energía del excitón obedece a las características del material cuasi-sólido de que es formado. Incluso, puede haber una familia de excitones debido a la gran variedad de nanoestructuras. Así como en los sólidos macroscópicos, estas nanoestructuras presentan bandas de energía de conducción y de valencia y también de excitón.

1.2 Estructuras cristalinas

Cada sólido cristalino se identifica por el tipo de celda unitaria que posee. De acuerdo a la cristalografía, existen 14 posibles tipos de celdas unitarias, conocidas como redes de Bravais: la estructura cúbica simple (cs), la cúbica centrada en el cuerpo (bcc), la cúbica centrada en las caras (fcc), la estructura de empaquetamiento hexagonal (hcp) (conocida como wurtzita), la estructura del diamante y la estructura zincblenda (ver Figura 1.4); la de empaquetamiento hexagonal consiste de dos interpenetraciones de la red de Bravais simple hexagonal desplazada una de otra por $\frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$ y la estructura del diamante que consiste en la interpenetración de una fcc desplazada a lo largo de la diagonal del centro del cuerpo de la celda cúbica por un cuarto de la longitud de la diagonal; esto puede ser considerado como una red fcc con dos puntos base $[\mathbf{0}$ y $(\frac{1}{4}\mathbf{a})(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$].

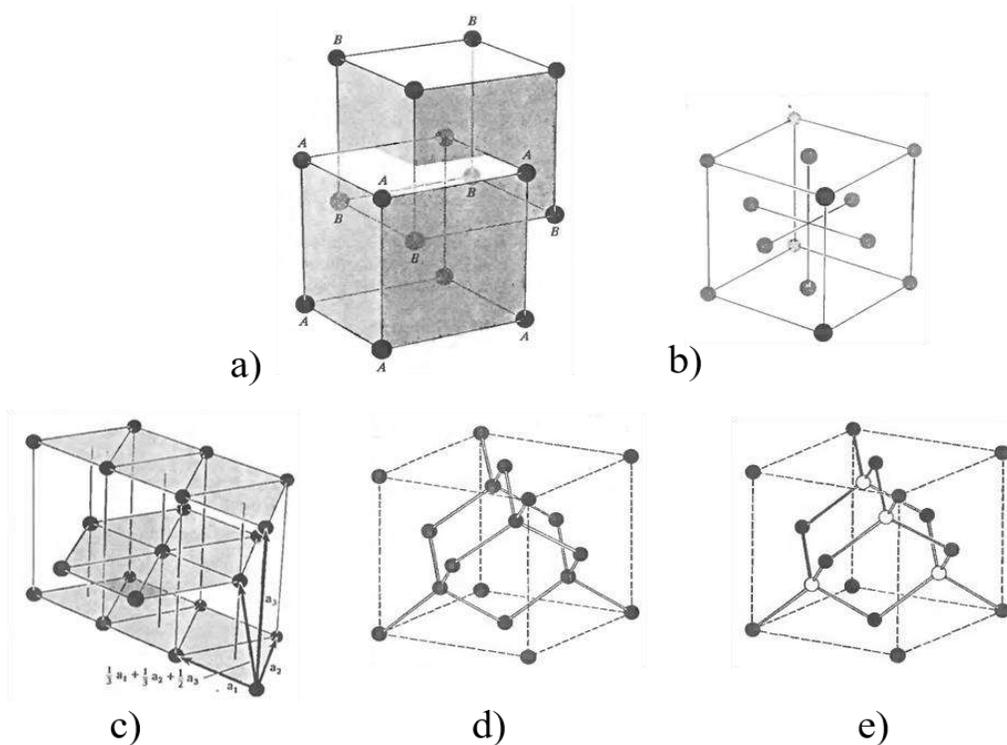


Figura 1.4: Redes de Bravais a) cubica centrada en el cuerpo, b) cubica centrada en las caras, c) empaquetamiento hexagonal, d) Diamante y e) zincblenda [34].

Los cristales de interés en este trabajo NaCl, KCl, KBr, AgCl y AgBr presentan estructura tipo NaCl (fcc). El CuCl mantiene una estructura tipo zincblenda por debajo de los 680K y

una estructura tipo wurtzita (empaquetamiento hexagonal) cuando la temperatura se encuentra por arriba de los 680K; el CuBr adquiere una estructura tipo zincblenda si se mantiene la temperatura de cristalización por debajo de 664K y una estructura tipo wurtzita entre los 664 y 743K [24]. En la Tabla 1.1 se muestran algunos materiales con su tipo de estructura y su constante de red (en angstrom) correspondiente.

Tabla 1.1: Parámetros de red y tipo de estructuras de algunos materiales utilizados en este trabajo.

Material	a (Å)	Estructura	Material	a (Å)	Estructura
NaCl	5.63	fcc	CuCl	5.41	zincblenda
KCl	6.29	fcc	CuBr	5.69	zincblenda
KBr	6.59	fcc	AgCl	5.55	fcc
Cu (metálico)	3.61	fcc	AgBr	5.77	fcc
Ag (metálico)	4.08	fcc			

1.3 Defectos en Sólidos

No todos los sólidos cristalinos se caracterizan por tener una estructura periódica. Sin embargo, la periodicidad se pierde por diferentes circunstancias como, por ejemplo, la introducción de bajas concentraciones de iones de materiales diferentes a los iones del cristal huésped, conocidos como impurezas. La pérdida de periodicidad genera nuevas características ópticas como es el caso de las que son generadas en la absorción óptica de halogenuros alcalinos por la presencia en su interior de centros de color.

Los cristales halogenuros alcalinos puros son transparentes en una amplia región del espectro electromagnético que incluye el visible, cercano ultravioleta y cercano infrarrojo. Este tipo de materiales puede adquirir centros de color por diferentes métodos entre los cuales se tienen: la introducción de impurezas químicas, irradiándolo con radiación ionizante (rayos X, γ , β), neutrones, electrones de alta velocidad, o también por electrólisis.

Un elemento muy común que se encuentra en todo cristal y que modifica la periodicidad es la vacancia o sitio de red que no es ocupado por átomos. Una vacancia se crea llevando al

átomo que ocupa el sitio de red hacia la superficie o a un lugar intersticial en la red (defectos Schottky y Frenkel, respectivamente). También se crean al introducir iones con diferente estado de carga a la de los iones metálicos del huésped en un cristal iónico. Otros tipos de defectos muy estudiados en los cristales iónicos son los centros F , F^- , F_A , F_z , V_K , M , entre otros (ver Figura 1.5). Un centro F es un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo representada por un espacio vacío y un e^- en el mismo lugar como se muestra en la Figura 1.5. Este tipo de centro en halogenuros alcalinos da lugar a una absorción óptica dentro de la región visible. La energía absorbida depende de la constante de red del halogenuro alcalino y se expresa por medio de la ley de Mollwo-Ivey ($E_F=17.7a^{-1.84}$ donde a es la constante de red en Angstroms y E_F es la energía desde el estado base al primer estado excitado en electrón volts) [2]. En NaCl la absorción a temperatura ambiente del centro F se presenta en 454 nm, en KCl, en 560 nm, y en KBr, en 620 nm. Además del centro F , en la misma figura se señalan otros tipos de centros que se pueden presentar en los cristales iónicos.

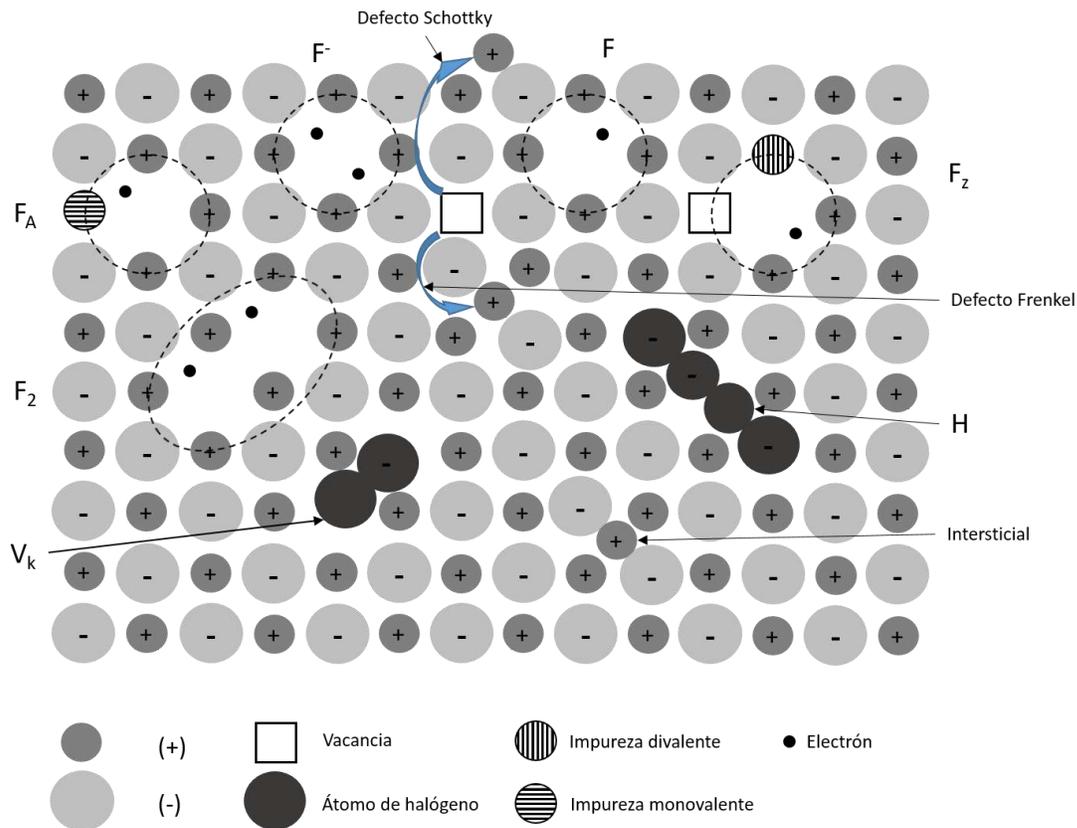


Figura 1.5: Esquema que muestra una parte de un plano en un cristal en la dirección [100] conteniendo diferentes tipos de defectos tal como se señalan en la figura [34].

Otros centros como el centro F^- es un centro formado por una vacancia de ion negativo y dos electrones, un centro F_2 se compone de dos centros F , un centro F_A está constituido por un centro F y una impureza monovalente, el centro F_z se compone por un centro F , una impureza divalente y una vacancia de ion positivo; otro tipo de centros diferentes al F es el V_k que está compuesto por dos átomos de halógenos ligados con un electrón y el centro H que está constituido por cuatro átomos de halógenos ligados con tres electrones.

1.4 Teoría del excitón

El estudio de la respuesta óptica de materiales semiconductores de tamaño nanométrico se ha realizado debido a su importancia en diversas aplicaciones; dichos estudios se han realizado en diferentes medios tales como vidrios, películas delgadas sobre diferentes sustratos, soluciones de sol-gel, suspensión acuosa y halogenuros alcalinos.

Por otro lado, teóricamente se han hecho modelos para explicar la formación del excitón y la absorción óptica del excitón en nanopartículas. Para obtener la energía de formación del excitón de Wannier dentro de una nanopartícula se ha considerado un potencial de interacción coulombiano de la forma [34]

$$U(|\vec{r}|) = -\frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}|} \quad 1$$

en el cual $|\vec{r}| = |\vec{r}_e - \vec{r}_h|$ es la distancia entre el electrón y el hueco, ϵ es la constante dieléctrica. Por otro lado, el modelo más discutido para este sistema es el de un pozo de potencial esférico (una esfera semiconductor de radio R) partiendo de un Hamiltoniano hidrogenoide de la forma [83]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad 2$$

donde los dos primeros términos son las energías cinéticas del electrón y el hueco, y el tercero termino representa el potencial de interacción entre el electrón y el hueco, m_h (m_e) es la masa

efectiva del hueco (electrón) y ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor. Trabajando el problema en coordenadas centro de masa y posición relativa, y aplicando las consideraciones correspondientes al sistema de interés para llegar a la energía mínima del excitón, se obtiene la siguiente relación entre la energía del excitón en la nanopartícula y la energía en el bulk [77] (ver Apéndice I)

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M(a^*)^2} \quad 3$$

donde $\Delta E = E_{ex}(np) - E_{ex}(bulk)$ siendo $E_{ex}(bulk)$ la energía del excitón en el material macroscópico y $E_{ex}(np)$ la energía del excitón de la nanopartícula, M es la masa total traslacional del excitón (M es la suma de m_h y m_e , “ a^* ” es el radio efectivo de la nanopartícula. Itoh [1990] propone que, para ajustar los resultados experimentales al modelo teórico, se requiere que el radio efectivo sea de la forma [20]

$$a^* = a - .5a_B$$

donde a_B es el radio de Bohr del excitón y a es el radio promedio de la nanopartícula. Aplicando la expresión (3) podemos estimar el radio “ a ” aproximado de la nanopartícula a partir de la energía $E_{ex}(np)$ obtenida experimentalmente [38].

1.5 Características Ópticas

1.5.1 Halogenuros de cobre

Experimentalmente se ha encontrado que introduciendo cobre en halogenuros alcalinos se pueden formar nanopartículas con características propias, dando como resultado micro- y nano- cristales de haluros de cobre. En estudios realizados a materiales halogenuros alcalinos conteniendo cobre desde el fundente, se ha encontrado que tienen una respuesta óptica característica que es debida a transiciones electrónicas de iones de Cu^+ entre el nivel $3d^{10}$ y el $3d^94s$ y las posiciones en el espectro de estos materiales a temperatura ambiente (TA) y a temperatura de helio líquido (THL) se enlistan en la Tabla 1.2 [29, 45, 52].

Tabla 1.2: Posición de los picos de absorción óptica y emisión de la banda de Cu^+ [29, 45, 52].

	Absorción [nm (eV)]		Emisión [nm (eV)]	
	TA	THL	TA	THL
NaCl:Cu	255.1 (4.86)	257.8 (4.81)	358.4 (3.46)	349.3 (3.55)
KCl:Cu	261.0 (4.75)	261.0 (4.75)	394.0 (3.12)	--
KBr:Cu	263.8 (4.70)	266.0 (4.66)	392.0 (3.137)	392.4 (3.16)

Estudios sobre el crecimiento de nanocristales de CuCl y CuBr en cristales de NaCl , KCl y NaBr como función de la temperatura (*in situ*), ha mostrado que la temperatura más apropiada para la formación de nanoestructuras de CuCl y CuBr se encuentra entre los 350 y 500K [43]. Así mismo se ha observado que los espectros de absorción óptica en cristales de KCl con CuCl introducido por fundente varían debido a la concentración de CuCl , mostrando bandas en longitudes de onda menores a 300nm, una en 260nm que es característica de los iones de Cu^+ y otra banda en 288nm que ha sido asociada a pares de iones de Cu^+ . Por otra parte, un calentamiento de aproximadamente 350°C a este mismo material produce dos nuevas bandas que se encuentran entre los 300 y 400nm. Las dos bandas se atribuyen a pequeños agregados (cristales) de CuCl y son asignadas a los excitones de estos pequeños agregados, aunque se observan ligeramente desplazados respecto a los picos de excitón del bulk de CuCl [39]. También se ha observado que en espectros de absorción óptica de películas de CuBr depositadas en cuarzo, aparecen bandas en el intervalo de 350 a 430nm a 4K, con máximos relativos en 397.8 (3.117) y 417.1nm (2.973 eV) que han sido asignadas a excitones Z_3 y $Z_{1,2}$ respectivamente; del mismo modo, para películas de CuCl a 4K se han encontrado bandas

que se encuentran en 378.5 (3.276) y 387nm (3.204 eV) que son asignadas a excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 respectivamente [24]. Se han presentado resultados de absorción ópticos de películas de CuBr y CuCl evaporadas sobre cristales de halogenuros alcalinos; teniendo las bandas características del halogenuro de cobre. Dando tratamientos térmicos entre 60°C y 150°C por 15 min. se presentan cambios en el espectro óptico debidos a la difusión de cobre de la superficie al interior del cristal, teniendo como resultado la respuesta del material evaporado y también la respuesta de la formación de Cu^+ en el interior del halogenuro huésped. Las diferencias entre los espectros de absorción se presentan en la Tabla 1.3 [12].

Tabla 1.3: Diferencias en las bandas de absorción ópticas debidas al tratamiento térmico [12].

Material	Sin calentar λ (nm)	Calentado λ (nm)
CuBr en KBr	225, 395.8, 419.4	241.2, 275, 396, 420
CuCl en KBr	298, 370.8, 383.3	248.6, 269.4, 288.9, 395.8, 416.6
CuBr en NaCl	395.8, 415.8	397.3, 415.8, 417.9
CuCl en NaCl	376.1, 383.8	375, 377.3, 383.8

En el bulk de CuCl, las energías de los niveles atómicos “ d ” del cobre y “ p ” del cloro son muy similares (Figura 1.6a)) y debido a traslape entre el nivel “ d ” del cobre con el nivel “ p ” del cloro, la energía del máximo de la banda de valencia es desplazada a mayor energía (Figura 1.6b)). La mezcla genera un aumento del máximo de la banda de valencia haciendo más pequeño la banda del gap del compuesto. La interacción spin-órbita en CuCl en el nivel máximo de la banda de valencia es doblemente degenerada con simetría Γ_7 y el siguiente nivel hacia abajo es cuatro veces degenerado con simetría Γ_8 (Figura 1.6c)). Este trabajo se basa en la interacción Coulombiana entre el electrón en el mínimo de la banda de conducción $\Gamma_6(2)$ y el hueco que se puede encontrar en uno de los dos niveles más altos de la banda de valencia $\Gamma_7(2)$ y $\Gamma_8(4)$; estas formaciones entre electrón y hueco se etiquetan como excitones Z_3 y $Z_{1,2}$, respectivamente. Para el caso del CuBr, el desdoblamiento de los orbitales “ p ” del átomo aumenta con el peso atómico del halógeno, y da lugar a que el desdoblamiento regular de la zincblenda a los niveles Γ_7 y Γ_8 recupere la energía de formación de los excitones Z_3 y $Z_{1,2}$ [24, 68, 92].

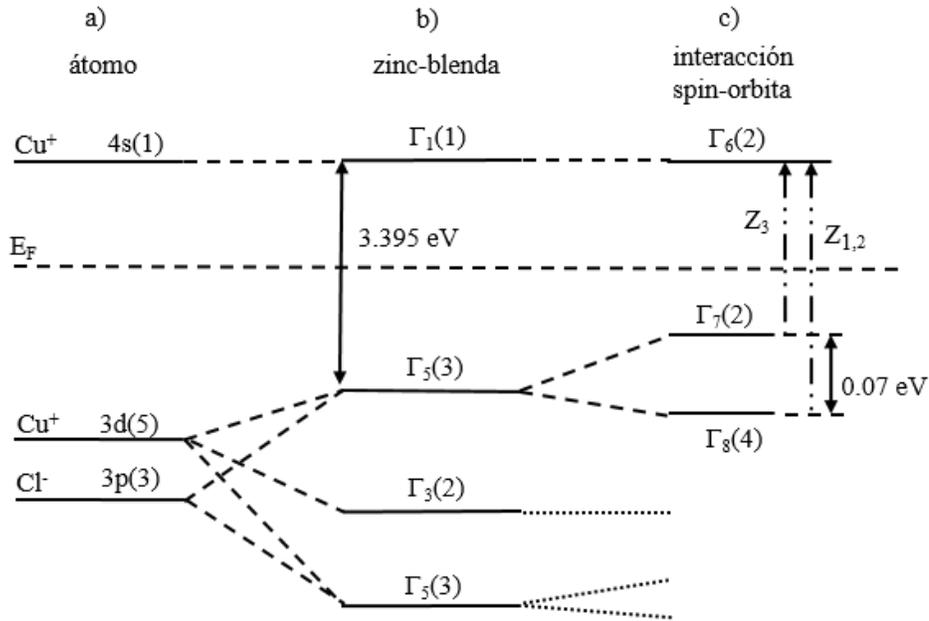


Figura 1.6: Derivación esquemática de las bandas de valencia y conducción en el punto Γ en CuCl. a) Niveles atómicos del cobre y el cloro, b) Aumento parcial del nivel “d” y la mezcla en el campo cristalino cúbico, y c) desdoblamiento spin-orbita [68, 92].

1.5.2 Cristales mixtos con cobre

Se puede generar nuevos materiales halogenuros alcalinos combinando sales simples como NaCl y KCl obteniendo $\text{NaCl}_x\text{KCl}_{1-x}$, lo cual puede abreviarse como $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ dado que las sales tienen al Cl^- como ion común. La Ley de Vegard nos dice que la constante de red de cristales mixtos obedece a un promedio dado por la expresión $a = a_1x + a_2(1-x)$ donde x es la fracción molar de una sal y $(1-x)$ es la fracción molar de la otra, y a_1, a_2 son las constantes de red de las sales que componen al cristal. En muchos casos, las propiedades físicas de estos nuevos materiales se encuentran entre las sales lo componen. Tal es el caso de la energía de absorción del centro F formado en un cristal mixto como el $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$, la cual se encuentra entre la energía de absorción del centro F en KCl y la energía de absorción del centro F en KBr [3, 4]. Esto nos lleva a considerar que también se pueden formar nanoestructuras mixtas cuyas propiedades ópticas de absorción y fotoluminiscencia pudieran estar entre las propiedades de las nanoestructuras de las sales que la componen. Estudios del efecto óptico de películas delgadas de CuCl y CuBr sobre vidrios preparadas por sol-gel, muestra una diferencia considerable entre los espectros ópticos en cada material y en la posición de las

bandas excitónicas [24]. Por lo cual, al realizar una caracterización óptica de la mezcla $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ se presenta un corrimiento en la posición de las bandas excitónicas Z_3 y $Z_{1,2}$, la posición del excitón $Z_{1,2}$ se invierte respecto a la posición del excitón Z_3 encontrándose una coincidencia en la posición de éstos para $x=0.23$ [48]. Por otro lado, al conocer las bandas características de los excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 del CuCl y CuBr , se han realizado análisis de compuestos $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ ($0 < x < 1$) aumentando la concentración de Br y este análisis ha mostrado un corrimiento de las bandas excitónicas $Z_{1,2}$ y Z_3 hacia menor energía y se invierten coincidiendo para $x = 0.23$ entre los extremos ya conocidos [47, 48, 50]. En la Tabla 1.4 podemos observar los cambios en las posiciones de las bandas excitónicas de absorción a dos diferentes temperaturas.

Tabla 1.4: Posición del máximo de la banda absorción de los excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 [47].

x en $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	Absorción 8K (eV)		x en $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$	Absorción 80K (eV)	
	$Z_{1,2}$	Z_3		$Z_{1,2}$	Z_3
0.0	3.275	3.203	0.0	3.294	3.222
0.06	3.238	3.196	0.06	3.252	3.211
0.16	3.214	3.189	-	-	-
0.23	3.187	-	0.20	3.212	3.200
0.28	3.170	3.179	0.32	3.166	3.189
0.38	3.137	3.168	0.40	3.138	3.182
0.53	3.097	3.154	0.64	3.082	3.158
0.72	3.046	3.139	0.72	3.057	3.151
0.87	3.003(Z_2) 2.999(Z_1)	3.125	0.87	3.015(Z_2) 3.008(Z_1)	3.137
1.0	2.972(Z_2) 2.962(Z_1)	3.116	1.0	2.984(Z_2) 2.973(Z_3)	3.129

Modelo de Göbel de dos osciladores

Se ha observado que las bandas de excitón de nanopartículas de CuCl formadas en películas de CuCl sobre sustrato de vidrio, preparados por diferentes técnicas, se corren hacia mayor energía al aumentar la temperatura. Se asume que este comportamiento se origina en la influencia de las vibraciones de los iones en la energía de enlace del electrón y el hueco de cada excitón produciendo un corrimiento hacia mayor energía [70, 85] y sigue el modelo de dos osciladores que describe la dependencia del gap con la temperatura y la masa de los iones (de Cu (63.54) y de Cl (35.453)). La dispersión de fonones de CuCl exhibe un gap entre las

ramas acústicas y ópticas. Debido a la gran diferencia entre las masas de Cu y Cl, los modos acústicos son dominados por desplazamientos de Cu mientras que los modos ópticos involucran mayormente los desplazamientos de Cl. Por lo tanto, se aproxima la dinámica de red que se requiere para la normalización del gap por dos osciladores armónicos efectivos (Modelos de Einstein). Uno con frecuencia de ω_{Cu} de 1THz (33.3 cm^{-1}) representa un **promedio acústico** asociado a puro cobre y otro con energía $\omega_{Cl} = 6\text{THz}$ representa un **promedio óptico**, asociado a iones de cloro. Con esta aproximación, la suma sobre todos los estados fonónicos requeridos para calcular los **cambios de energía** se recurre a los parámetros de interacción de electrón-fonón A_{Cu} y A_{Cl} . Como resultado, se encuentra para la dependencia con la masa y la temperatura de la brecha fundamental.

$$E(T, M) = E_0 + \frac{A_{Cu}}{\omega_{Cu}M_{Cu}} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{Cu}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right) + \frac{A_{Cl}}{\omega_{Cl}M_{Cl}} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{Cl}}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad 4$$

Donde E_0 , A_{Cu} and A_{Cl} pueden determinarse, por ejemplo, de un ajuste a la dependencia térmica del gap obtenido experimentalmente [68].

1.5.3 Halogenuros de plata.

Durante décadas se han realizado estudios de absorción óptica de materiales halogenuros alcalinos con plata los cuales muestran un conjunto de bandas etiquetadas como A, B, C, D, A' y A* que se encuentran a longitudes de onda menores a 250nm (4.96 eV) que son originadas por transiciones electrónicas entre el estado $4d^{10}$ y $4d^9 5s$ de iones de Ag^+ en los diferentes materiales como NaCl, KCl y KBr. Se ha interpretado que las bandas A y B de longitud de onda menores son debidas a iones de Ag^+ aislados, mientras que la banda C es debido a dímeros de Ag^+ [78, 79]. Por otro lado, se observó cambios al bajar la temperatura de muestras de KCl con plata, pero al realizando un estudio más detallado del cambio en el espectro de absorción generado por la disminución de temperatura; se tiene una disminución en la intensidad, un corrimiento de las bandas (ver Tabla 1.5) y una formación más clara de las bandas (encontrando dos nuevas bandas C y D) que se encuentran entre 200 y 250nm en

NaCl, KCl y KBr conteniendo plata. Este efecto o cambio en los espectros ópticos son originados por una reducción de las vibraciones en la red cristalina [80, 81].

Tabla 1.5: Posición en longitud de onda (nm) de los máximos de las bandas de Halogenuros Alcalinos con Ag.

	A		B		C		D		A*	
	TA	THL	TA	THL	TA	THL	TA	THL	TA	THL
NaCl:Ag	217.5	213.4	209.8	210	-	-	195.9	192.5	229.6	224.2
KCl:Ag	228.8	225.8	215.6	220	-	217	210	208.7	-	231.3
KBr:Ag	240	237.5	227	231.7	-	225.4	-	212.7	-	-

TA: Temperatura Ambiente

THL: Temperatura a Helio Liquido

Tomando en cuenta las posiciones de las bandas características en los espectros de absorción óptica de los materiales con plata, se han obtenido espectros de emisión excitando con las longitudes de onda correspondientes a los monómeros y dímeros de plata, dando como resultado que al excitar con la longitud de onda correspondiente a los monómeros, la emisión se encuentra entre 240 y 300nm (NaCl en 250nm, KCl en 279nm y KBr en 308nm) y al excitar con la longitud de onda de los dímeros se obtiene una emisión entre 320 y 420nm (NaCl en 400nm, KCl en 354nm y KBr en 347nm) [79].

Por otro lado, estudios realizados en los halogenuros de plata muestran las bandas de absorción de excitón en AgCl se encuentran alrededor de 380nm y en AgBr, alrededor de 435 y 459nm [1]. Las emisiones reportadas para estos materiales se encuentran en 496nm para AgCl [90] y 510nm para AgBr [91].

1.6 Efectos de la Irradiación en halogenuros alcalinos

Se dice que radiación ionizante es toda aquella que tiene energía muy alta como las radiaciones gama, beta y alfa (radiaciones que resultan de la desintegración de núcleos), radiación X (que surge de las transiciones electrónicas en las capas interiores de átomos con muchos electrones). La radiación UV es una radiación que resulta de las transiciones de los electrones externos de átomos como el Xenón y el Hg. Por esta razón la radiación UV es mucho menos energética que la que de la desintegración de los núcleos.

Los efectos de la radiación ionizante son mucho más fuertes que los de la radiación UV. Sin embargo, la radiación UV tiene suficiente energía como para romper enlaces en algunos compuestos orgánicos y para foto-ionizar materiales semiconductores porque la brecha de energía prohibida en estos materiales es menor que la energía de los fotones de radiación UV. Consideramos que las radiaciones podrían ser usadas para cambiar la estructura y el tamaño de las nanopartículas, por esta razón en este trabajo se hace uso de radiación ionizante como la radiación X o la radiación beta para ionizar nanopartículas de CuCl o AgCl y por efectos secundarios electrostáticos romperlas de tal forma que podamos cambiar su tamaño, lo cual sería detectado en los espectros de absorción y fotoluminiscencia y por medidas de luminiscencia estimulada térmicamente (termoluminiscencia).

Respecto a lo anterior, se ha visto que en cristales de NaCl:Cu irradiados con rayos X se ha presentado una ionización de tal forma que los electrones se atrapan en vacancias de anión (cargadas positivamente) dando lugar a los centros F mientras que los huecos (falta de un electrón) quedan atrapados en iones halógenos intersticiales. Estos pares electrón-hueco desaparecen a una temperatura característica durante el calentamiento lineal de la muestra. La banda de los centros F desaparece del espectro de absorción de las muestras. Sin embargo, también ocurren cambios en las bandas de absorción de los iones de Cu^+ . Aparentemente, la disminución de la banda de absorción del Cu^+ es debido a que también el Cu^+ es ionizado. Además, aparecen otras bandas de absorción que se asocian a Cu^0 y Cu^- . Estos “iones” son un resultado de reacciones químicas con los electrones liberados de diferentes sitios y que finalmente se integran a los iones de Cu^+ cambiando su estado de carga [42]. El mecanismo propuesto para estos procesos es que $\text{Cu}^+ - e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ o bien que $\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$. Así que convertir los iones de Cu^+ en iones Cu^{2+} o átomos Cu^0 es relativamente fácil cuando los cristales halogenuros alcalinos se exponen a radiación ionizante.

Irradiando muestras de KCl:Ag con rayos X se la aparición de varias bandas en el espectro de absorción localizadas en 340 (Ag_a^0), 345(Ag_F^-), 440 (Ag_k^0), 560nm. Las bandas Ag_a^- permanecen inalteradas. Se dice que las bandas Ag^0 y Ag^- se deben a electrones atrapados por los iones Ag^+ y Ag^0 , respectivamente. Las bandas de Ag^{2+} , que tendrían existir a

alrededor de 350nm, no se ven, tal vez porque la intensidad de oscilador de la transición $4d - 5s$ es muy baja comparada con la de las transiciones Ag^0 que son del tipo $5s-5p$ [66].

Se tiene evidencia de la formación de nanocristales de AgCl dentro de cristales de KCl impurificados con 2-3% de AgCl. Esta evidencia es obtenida a través de la resonancia magnética detectada ópticamente de huecos autoatrapados, centros de electrón, y excitones autoatrapados típicos de AgCl [67].

La técnica de envejecimiento es una técnica que se usa para producir agregados de impureza que en muchos casos da lugar a nanopartículas. La agregación es el resultado de la difusión de las impurezas dentro del cristal, sin embargo, la difusión es afectada por el tipo de impureza y la temperatura, mientras que la forma del agregado depende del tipo de impureza, de la rapidez de difusión, de la concentración de impurezas y la temperatura de la muestra. En este trabajo queremos investigar (mediante absorción óptica, fotoluminiscencia y termoluminiscencia) si además de los factores mencionados, la irradiación de un cristal impurificado con cobre y con plata modifica la estructura y tamaño de los agregados.

Las propiedades ópticas de los materiales quedan determinadas por la forma en que los electrones del material responden a la radiación incidente. Las técnicas ópticas han sido extensamente aplicadas al estudio y caracterización de las propiedades electrónicas de sólidos (conductores, semiconductores y aislantes) y líquidos. Sabemos que una de las características de los materiales conductores es que con una pequeña cantidad de energía podemos excitar electrones a niveles más altos, sin embargo, en los semiconductores existe una brecha de energía mayor entre la banda de valencia y la banda de conducción; para un aislante, esta brecha es mucho más grande de manera que se necesita más cantidad de energía para llevar a los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Los conductores tienen una alta reflectividad puesto que los electrones libres presentes en el metal causan reflexión total o parcial de los fotones según su energía. En el caso de los semiconductores, los materiales reaccionan de manera interesante a la luz visible debido a las características de cada material, en donde el valor de la energía para la banda de energía prohibida anda entre los 2 y 10 eV. Sin embargo, la presencia de impurezas y la existencia de defectos en la

red da lugar a niveles de energía que pueden encontrarse dentro de la banda prohibida y pueden dar como resultado la absorción selectiva de algunas componentes entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano. Las transiciones a los diferentes niveles que se encuentran entre la banda de conducción y la banda de valencia dan lugar a otras bandas.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Material Utilizado

En el desarrollo de este trabajo fueron utilizadas sales de KCl, NaCl y KBr con una pureza de aproximadamente 99.2% - 99.9%, las cuales se utilizaron para la obtención de monocristales puros y con dopantes. Para dopar o depositar en materiales puros se utilizaron sales de CuCl, Cu metálico (granular), AgCl y Ag metálica (polvo). En el proceso de la obtención de monocristales dopados desde el fundente, se agregó un 0.5% mol de sal de CuCl o AgCl.

2.2 Obtención de cristales

Las muestras (cristales) contaminadas que se utilizaron fueron extraídas desde monocristales obtenidos por medio de la técnica de Czochralski incorporada a un horno de radiación al vacío. La técnica Czochralski consiste en extraer una semilla de un material de estructura cristalina similar a la del material que se quiere cristalizar y que se encuentra en contacto con el fundente del material a crecer. La sal utilizada para fundir se compone de una sal pura del 99.5% y 0.5% mol de sal contaminante.

Considerando que la impurificación con cobre y plata también se podría lograr por un método similar al de coloración aditiva, lo intentamos y los resultados fueron interesantes. El método consiste en colocar dentro de una ampolleta de vidrio al vacío una muestra de un cristal y un trozo del metal que se usa como contaminante. Enseguida esta ampolleta se coloca dentro de un horno a 500°C durante un tiempo aproximado de 24 horas. Durante ese tiempo, átomos del metal se liberan por la alta temperatura y forman un gas del metal que rodea a la muestra cristalina y parte de ese gas se deposita sobre la superficie de la muestra. Como la muestra también se encuentra a alta temperatura, algunos de los átomos reaccionan con los iones halógenos del cristal y pueden ser integrados en la red cristalina. En nuestro caso hemos contaminado con cobre algunas muestras y otras con plata metálica. Las muestras empleadas

fueron placas de $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. El cobre metálico tiene un punto de fusión a 1083°C y la plata de 962°C , pero su presión de vapor aumenta con la temperatura.

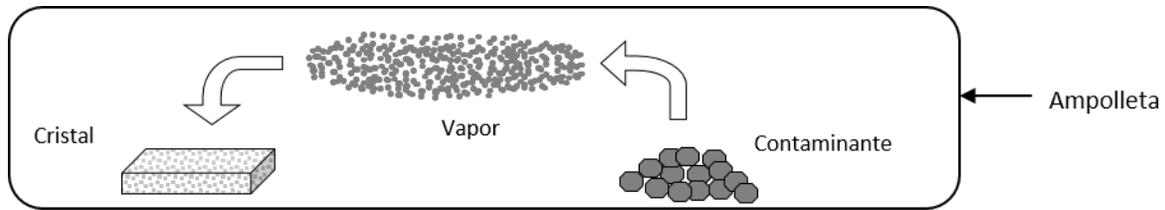


Figura 2.1: Proceso de contaminación de los cristales utilizando una temperatura de 500°C .

Después, las muestras fueron analizadas por medio de diferentes técnicas. La Figura 2.1 muestra un esquema del proceso que se piensa que lleva a la difusión de átomos de cobre en el cristal. Por otro lado, se puede estimar la presión en el interior de la ampolleta mediante una expresión ya establecida y que la podemos encontrar en el HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS como [31]

$$\log(p/\text{atm}) = A + B T^{-1} + C \log T + D T^{-3}$$

donde A , B , C y D son constantes conocidas como, por ejemplo, los valores para Cu sólido son: $A=9.123$, $B=-17748$, $C=-0.7317$, $D=0$ [4]; donde T es la temperatura absoluta y p es la presión del medio. Aplicando la expresión anterior para una temperatura de 773K (500°C) obtenemos un valor aproximado de la presión en el interior de la ampolleta de $\underline{3.73 \times 10^{-14} \text{ atm} > 0}$.

Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos se hicieron en un horno con control de temperatura o a temperatura ambiente. Existen muchas formas de dar tratamiento térmico a las muestras que se desea analizar. En algunos casos consiste en almacenar la muestra durante un largo período de tiempo a una temperatura constante. En otros casos consiste en calentarla con cambios en la temperatura controlados temporalmente. En el caso de termoluminiscencia, el calentamiento

es lineal controlado por un programa existente en el equipo de dosimetría termoluminiscente. En otros el calentamiento es una rampa generada por un controlador para cambiar de una temperatura inicial a otra temperatura final. Estos programas se utilizaron para medir la luminiscencia de las muestras a diferentes temperaturas y en estos casos no se puede evitar el efecto que la temperatura tiene sobre las nanopartículas existentes en las muestras cristalinas. En el caso de muestras de KCl y KBr se aprovecharon los estados de agregación de los iones de cobre generados durante largo tiempo (más de dos años) de almacenamiento a temperatura ambiente después de ser preparados por fundente.

2.3 Equipo utilizado

- Para la obtención de monocristales se utilizó un horno de radiación al vacío en el cual está incorporada la técnica de Czochralski compuesto de tres secciones y una lámpara de halógeno de 1000watts.
- Para Absorción Óptica se utilizó un espectrofotómetro de doble haz UV-VIS Lambda19 de PERKIN ELMER.
- Para medidas de Fotoluminiscencia se utilizó un Spectrofluorómetro Fluoromax de SPEX.
- Para irradiar las muestras se utilizaron tres fuentes de radiación, una fuente de Rayos X de 30kV, 5 μ A, una fuente de betas ^{90}Sr -Y contenida en un equipo RISO TL/OSL DA-15, y una fuente de radiación UV. Como fuente de radiación UV se utilizó una lámpara de Xe de 450W. Para obtener radiación UV monocromática, la luz de la lámpara se hizo pasar por un monocromador Kratos de Oriel con un ancho de banda de 5nm/mm.
- Irradiaciones: Para irradiar las muestras se utilizaron tres fuentes de radiación, una fuente de betas ^{90}Sr -Y contenida en un equipo RISO TL/OSL DA-15, y una fuente de radiación UV. Como fuente de radiación UV se utilizó una lámpara de Xe de 450W. Para obtener radiación UV monocromática, la luz de la lámpara se hizo pasar por un monocromador Kratos de Oriel con un ancho de banda de 5nm/mm. El tiempo de uso de esta radiación es controlada por un bloqueador de luz activado desde un programa de computadora. La luz

UV es transmitida por una fibra óptica hasta la muestra en el equipo de termoluminiscencia.

- Las medidas de termoluminiscencia se hicieron en un RISO OSL/TL-DAS-15 en el rango de 30-400°C bajo un programa de calentamiento lineal con una rapidez de calentamiento de 5°C/s.
- Para medidas de absorción y fotoluminiscencia a bajas temperaturas las muestras se enfriaron en el dedo frío de un refrigerador APD-Cryogenics cuya capacidad de enfriamiento actual es hasta 17 K.
- Para imágenes de AFM se utilizó un microscopio de fuerza atómica (Nanoscope IV Dimensión 3100) marca Digital Instrument – Bruker que cuenta con dos opciones de trabajo, una de contacto y otra de semicontacto.
- Para imágenes de SEM se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips XL30 que permite caracterizar de manera superficial y tiene una resolución de 3-10nm.
- Para medidas en función de la temperatura *in situ* se construyó un arreglo para el control de la temperatura de muestras *in situ*, el cual nos permite realizar medidas a diferentes temperaturas (manteniendo de manera más estable la temperatura). Un esquema de este arreglo se muestra en la Figura 2.2. Consiste de un controlador de temperatura BARBER COLMAN modelo 7EM, al que se ha conectado un termopar tipo K para registrar la temperatura del soporte de la muestra, también se encuentran conectados un abanico que se utiliza para bajar más rápido la temperatura de la muestra y un caudín tipo lápiz de 60 Watts de potencia acondicionado con un porta muestra situado en el extremo, con capacidad para aumentar la temperatura desde temperatura ambiente hasta 400°C; este arreglo nos permite mantener de manera controlable una temperatura por arriba de la temperatura ambiente. Entre el dispositivo de medición y el abanico o el caudín, se encuentran dos SSR (Solid State Relay) que permite controlar el encendido o apagado del

cautín y el abanico; Se ha agregado también un transformador de voltaje para el encendido de los abanicos del dispositivo completo.

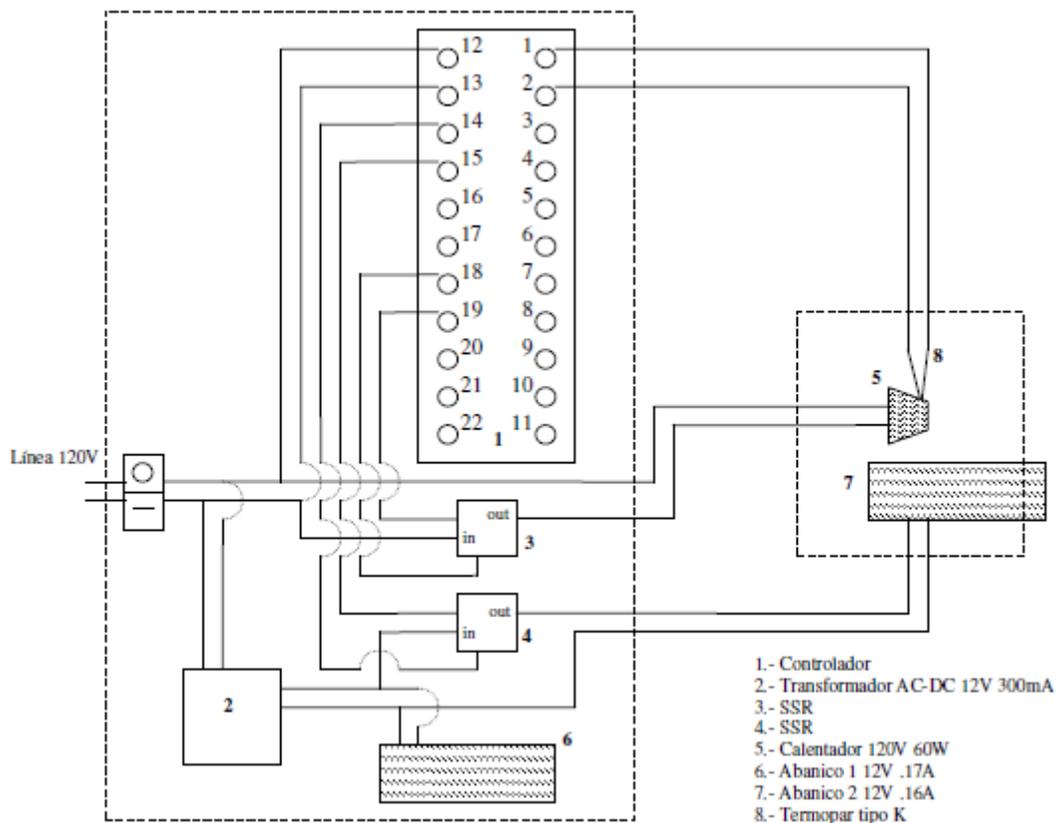


Figura 2.2: Diagrama del dispositivo para tratamientos térmicos *in situ* y medidas de absorción óptica a diferentes temperaturas.

2.4 Métodos de Caracterización

2.4.1 Absorción Óptica

La técnica de absorción óptica que se utilizó en este trabajo fue para detectar la presencia de iones de Cu en diferentes formas contenidos en el material (iones individuales o pares, pares electrón-hueco, defectos originados en el interior de la red de los materiales) y poder determinar cualitativamente los defectos o compuestos absorbentes contenidos en los cristales como también tratar de determinar el tipo de defectos que contiene.

Descripción de la técnica de absorción

Cuando se hace incidir una cantidad de luz con longitud de onda e intensidad conocida I_0 sobre un material semitransparente cualquiera de espesor x , este material responde de manera tal que absorbe una parte de la luz incidente y transmite otra con intensidad I como se muestra en la Figura 2.3.

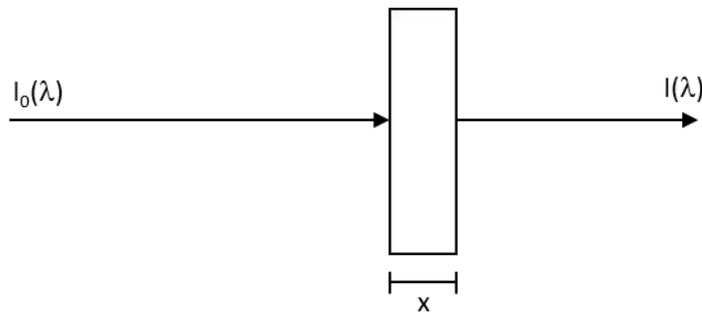


Figura 2.3: Esquema de absorción de un material transparente (representado por el rectángulo).

la intensidad de la luz transmitida $I(\lambda)$ se relaciona con el espesor de la muestra por la ecuación

$$\frac{dI(\lambda)}{dx} = -\alpha I(\lambda)$$

donde x es el *espesor del material* y α es el *coeficiente de absorción de proporcionalidad*; resolviendo para $I(\lambda)$ se obtiene

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

de tal manera que el *coeficiente de absorción* es

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{1}{x} (2.302) \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

donde al factor logarítmico de la derecha se conoce como *densidad óptica*, o sea

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \text{O. D.}$$

2.4.2 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es un método no-destrutivo, que se utiliza para probar la estructura electrónica de materiales. Consiste en medir la luz emitida por una muestra que ha absorbido luz. La luz de excitación se dirige a la muestra, donde después de ser absorbida por un centro absorbedor, éste se relaja hasta un nivel de energía mínimo de excitación, cediendo el exceso de energía al material en un proceso llamado de relajación. La intensidad y el contenido espectral de la fotoluminiscencia son medidas directas de varias propiedades importantes del material. Hay dos procesos que se relacionan: la absorción y la emisión de luz. El primero es conocido como excitación, que sería equivalente a un proceso de absorción, y el segundo como emisión. Por esto la mayoría de los equipos utilizados para medir la fotoluminiscencia consisten de una fuente (lámpara) de excitación, el haz que sale de la fuente se descompone utilizando un monocromador que nos permite seleccionar una longitud de onda (fotones de diferente energía) que se hace incidir en el material. La luz emitida es monocromada y recibida por un detector que indica su intensidad. Esta técnica nos permite obtener el valor de las energías que son absorbidas y emitidas por el material o los constituyentes del material; además nos permite estimar la cantidad de material emisor por medio de la intensidad relativa de las bandas de emisión.

2.4.3 Termoluminiscencia

El fenómeno de termoluminiscencia (TL) consiste en la emisión de luz de un objeto al ser térmicamente estimulado, en esta técnica la intensidad de la luz emitida depende de la temperatura de la muestra y de la historia previa de la misma. Dentro de la historia previa se incluye el haber estado expuesta a una radiación ionizante. La respuesta luminiscente también depende de la rapidez de calentamiento. La técnica para obtener la luminiscencia de una muestra es también conocida como termoluminiscencia. En esta técnica el programa de calentamiento se escoge de tal forma que la cinética de recombinación de pares electrón-hueco, producidos durante la irradiación, se puedan utilizar dentro del modelo matemático de la cinética para que este modelo reproduzca la forma de la curva de intensidad contra temperatura obtenida durante el calentamiento de la misma. Si $T=T_0+bt$ es el programa de calentamiento y $\frac{dn}{dT} = -wn$ es la cinética de primer orden que siguen los n pares $e-h$ al recombinarse, donde w es la frecuencia de recombinación, la cual es dependiente de un factor de Boltzman como $w = w_0 \exp[-E/kT]$.

La termoluminiscencia es la emisión de luz de un aislante o semiconductor cuando éste es calentado hasta temperaturas que se encuentran por debajo de las temperaturas de incandescencia. El modelo más simple que explica la termoluminiscencia de un sólido expuesto a radiación ionizante es el modelo de Randall-Wilkins. En este modelo se parte del diagrama de bandas de un sólido aislante (Figura 2.4). Cuando el sólido se expone a la radiación, los electrones son llevados de un nivel “g” al nivel “e” dentro de la banda de conducción. El diagrama de niveles de energía contiene un nivel metastable “m” dentro de la brecha de energía prohibida entre “e” y “g”. Un electrón excitado en “e” puede ser ahora atrapado en un nivel “m” y permanecer ahí hasta que se le aplica una energía E para que regrese a “e” y tenga la probabilidad de realizar una transición normal de regreso a “g”, con la emisión de luz correspondiente. El tiempo de recombinación entre el electrón y el hueco depende de la temperatura como

$$\tau = s^{-1} e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} \quad (1)$$

donde s es una constante y E es la diferencia de energía entre los niveles m y e (llamada la energía de activación del proceso); k es la constante de Boltzmann. Una vez que el electrón ha sido liberado (una vez hecha la transición m - e en la Figura 2.4), la probabilidad de regresar a “ m ” es mucho menor que la probabilidad de que regrese al estado base “ g ”.

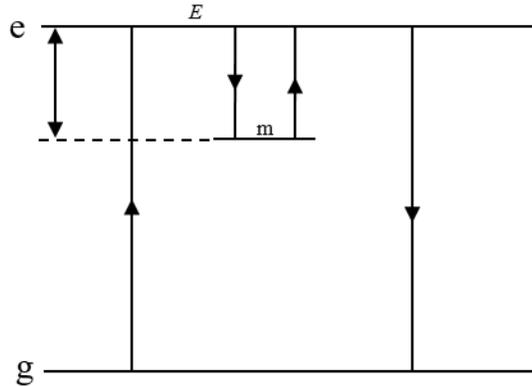


Figura 2.4: Diagramas de transiciones electrónicas para explicar la termoluminiscencia.

La intensidad de emisión en un instante t , $I(t)$ es proporcional a la frecuencia de recombinación de electrones con huecos. Entonces,

$$I(t) = -C \frac{dn}{dt} = C \frac{n}{\tau} \quad (2)$$

donde C es una constante de proporcionalidad y n es el número de electrones atrapados en el nivel “ m ”. Integrando y expresando la intensidad en función de la temperatura para un proceso de calentamiento lineal $T=T_0+\beta t$, donde β es la razón de calentamiento,

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT\right) \quad (3)$$

La ecuación (3) representa una curva asimétrica con un máximo en T_m . A temperaturas menores que T_m domina la primera exponencial y a temperaturas mayores que T_m , domina la segunda. Es decir que la primera exponencial marca la subida de intensidad y la segunda marca el descenso (que es más rápido). Si uno mide la Intensidad como función de la

temperatura y se obtiene un conjunto de picos tal que cada pico puede compararse con la forma de la curva de este modelo. Cada pico que se ajuste a este modelo corresponde a una cinética de recombinación de primer orden. Si no se ajusta porque el pico de la curva experimental es más simétrico que asimétrico, entonces la cinética de recombinación no corresponde a la predicha por la ecuación (3) y tendría que buscarse otro modelo de cinética que podría ser de segundo orden o fraccionario. En la mayoría de los halogenuros alcalinos se ha observado muy frecuentemente curvas que se ajustan a cinéticas de primer orden, por lo que no presentamos los modelos de mayor orden. En todo caso, para este estudio interesa identificar la curva característica de termoluminiscencia más que el orden de la cinética.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cristales con cobre

3.1.1 Introducción de cobre por difusión. (Imágenes de Microscopía)

En las figuras 3.1 y 3.2 se presentan imágenes de la superficie de una muestra de KCl cubierta con vapores de cobre metálico, la imagen de la figura 3.1 fue obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la de la figura 3.2 por microscopía de fuerza atómica (AFM). En ambas figuras se observa en la superficie de la muestra la presencia de pequeños granos. De acuerdo a la figura 3.1 los granos presentan diversos tamaños que son mucho menores a 5 micras. Aunque en esta escala se detectan granos muy grandes se puede considerar que existen granos mucho más pequeños que por resolución no se pueden detectar. Algo similar se ve en la imagen de AFM de la muestra (Figura 3.2), donde de acuerdo con la escala existen granos menores a 20nm. En este caso, el software del equipo revela, en una escala vertical, que estos granos tienen una altura aproximadamente menor a 10nm. Estos granos que aparecen en las imágenes pudieran ser de CuCl o Cu metálico.

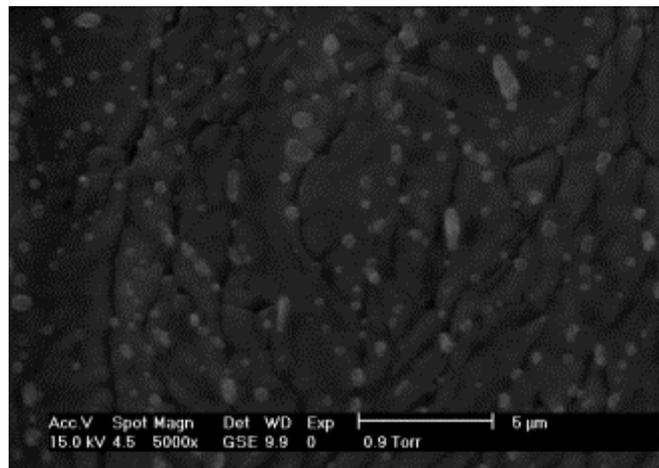


Figura 3.1: Imagen SEM de una muestra de KCl con cobre por difusión.

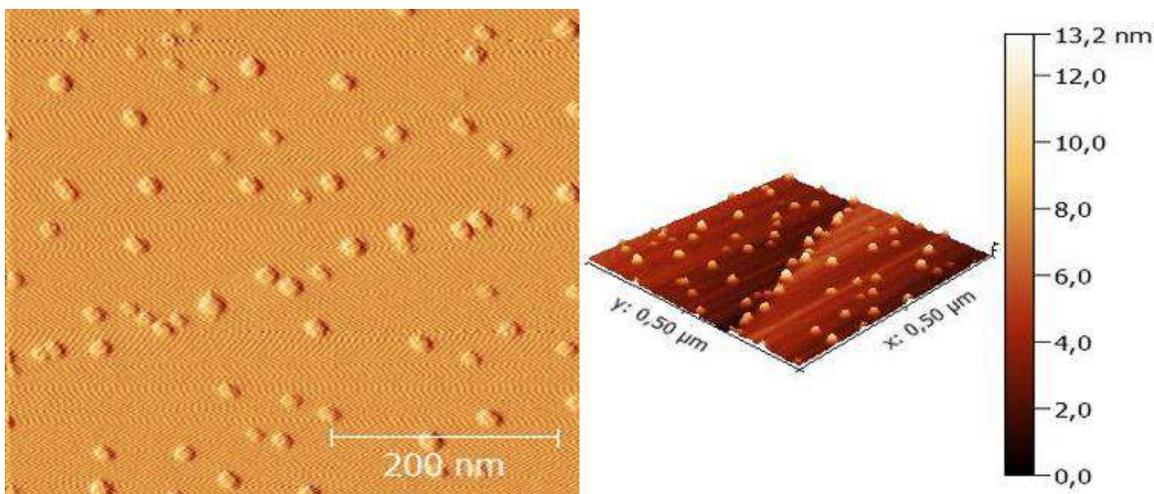


Figura 3.2: Imagen AFM de una muestra de KCl con cobre por difusión.

3.1.2 Absorción óptica y fotoluminiscencia.

Después de confirmar de forma visual la existencia de pequeñas partículas en la superficie de los materiales, se aplicaron técnicas ópticas de absorción y emisión para la detección de las nanopartículas. Es importante señalar que las técnicas ópticas son poco sensibles a la cantidad de centros absorbedores. Como referencia se puede mencionar que para detectar la absorción de centros F en halogenuros alcalinos, por encima de la señal de fondo, se requieren cantidades mayores a $10^{13}/\text{cm}^3$, cuando su intensidad de oscilador es cercana a 1. Por esto, es de esperarse que para que aparezca una banda debida a un complejo de cobre se requiere que la cantidad de centros absorbentes sea mayor a $10^{13}/\text{cm}^3$. Y como se podrá ver, las intensidades de absorción registradas son claras y evidentes indicando que se tiene una concentración de centros mayor a $10^{13}/\text{cm}^3$.

En la Figura 3.3 se presentan medidas de absorción óptica de muestras de NaCl, KCl, KBr impurificados con cobre desde el vapor de cobre (NaCl:Cu, KCl:Cu y KBr:Cu) y de muestras impurificadas con CuCl desde el fundente (NaCl:CuCl, KCl:CuCl y KBr:CuCl). Los espectros de absorción se han obtenido inmediatamente después de impurificar las muestras. Para el caso del NaCl:Cu y del KBr:Cu se presentan absorciones en 254 y 263nm, características de iones de Cu^+ [29, 45, 52]; mientras que para el KCl:Cu no se alcanza a distinguir la banda asociada a los iones de Cu^+ . Además, se presentan otras bandas de

absorción en 345nm para el NaCl:Cu, 280 y 360nm para el KCl:Cu, 313, 389 y 407nm para el KBr:Cu [74]. Estas bandas de absorción se asocian a diferentes tipos de agregados. De acuerdo a la Figura 3.3, las diferencias en la respuesta de absorción por la impurificación de cobre por diferentes métodos, indican que por evaporación de cobre se forman mayor diversidad de tipos de centros absorbedores que los formados al impurificar con CuCl desde el fundente.

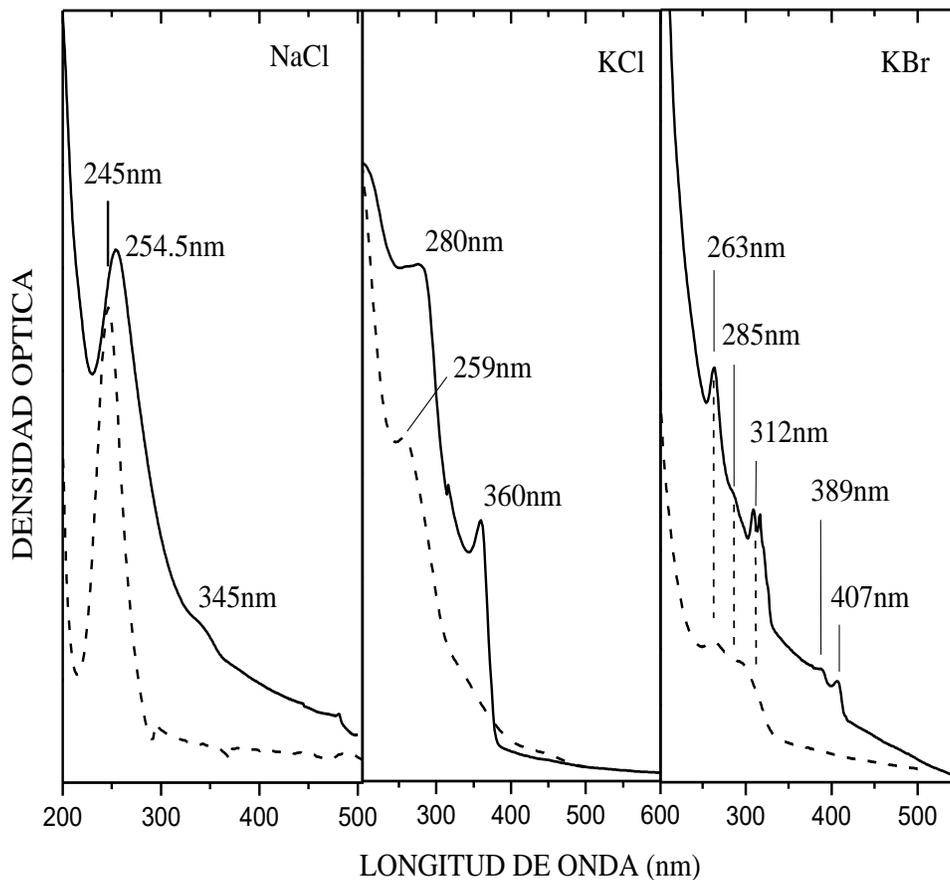


Figura 3.3: Espectros de absorción óptica de NaCl, KCl y KBr con cobre metálico introducido por difusión (línea sólida) y CuCl introducido por fundente (línea punteada). Medidas realizadas en cristales a temperatura ambiente.

El método de impurificación que se ha seguido es similar al que se sigue para colorear aditivamente los halogenuros alcalinos, sin embargo, en los espectros de absorción no se ha encontrado evidencia de la banda F en los espectros de absorción de la figura 3.3, ya que para KCl la banda F se presenta en 560nm; para NaCl, en 454nm y 620nm para el KBr. En

coloración aditiva, átomos de potasio metálico (K^0) es depositado en la superficie del KCl y con la alta temperatura del cristal, el cloro Cl^- se desprende de la red como Cl^0 dejando una vacancia y un electrón en la red del cristal; el potasio depositado le cede un electrón a el cloro que sale de la red y forma en la superficie KCl, el electrón, mientras que el electrón que se encuentra en el interior del cristal y la vacancia que deja el cloro, forman un centro F. En el caso del cobre, el cobre metálico (Cu^0) es depositado en la superficie del cristal NaCl y KCl; la alta temperatura ($500^\circ C$) y al tener mejor afinidad electrónica el cobre que el potasio, permite que el átomo de cobre intercambie el lugar del potasio dejándolo como potasio metálico (K^0), el cual se evapora y en la superficie del cristal quedan regiones del compuesto CuCl. Por otro lado, el cobre también se difunde hacia el interior del cristal de forma intersticial como Cu^+ . Podemos confirmar con las bandas características del Cu^+ en NaCl, KCl y KBr que se encuentran en 254.5, 280 y 263nm respectivamente, también la presencia de los agregados que se encuentran en 345nm para NaCl impurificado con Cu, 360nm para KCl y alrededor de 400nm para KBr de la Figura 3.3.

El punto interesante de comparar los espectros de las Figura 3.3 es la presencia de las bandas de agregados en las muestras que se han impurificado por difusión. A pesar de que no hay un tratamiento térmico se presenta un compuesto de cobre en estos materiales. Esto nos indica que los iones de cobre depositados sobre los cristales se han combinado con los iones de cloro formando el compuesto de CuCl.

De la Figura 3.4 a la Figura 3.7 se presentan espectros de fotoluminiscencia de muestras de NaCl:Cu, KCl:Cu y KBr:Cu preparadas por difusión, después de un tratamiento térmico a $120^\circ C$ por 24 horas (este tratamiento térmico se ha dado, tomando en cuenta los resultados presentados en la literatura sobre la eficiencia de formación de nanopartículas en NaCl:CuCl) [43]. Para las muestras de NaCl y KCl se encontraron diferentes emisiones para diferentes longitudes de onda de excitación. En particular, en la Figura 3.4 al excitar con una longitud de onda de 380nm; se obtuvieron dos bandas angostas de emisión, una cuyo máximo se encuentra en 386nm y es asignada a la emisión del excitón Z_3 [18] y otra en 389nm (menor energía) que es debido a la emisión de un excitón ligado I_1 (un excitón ligado a una impureza y como más probable una vacancia de ion Cu^+) [93]. Para el espectro de excitación de la

figura 3.4 se tomó una longitud de onda de emisión de 395nm, el cual muestra dos bandas intensas una en 376.6nm y otra en 385.5nm, las cuales están asociadas a los excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 del CuCl y el radio promedio de nanopartícula es de 2.5 nm.

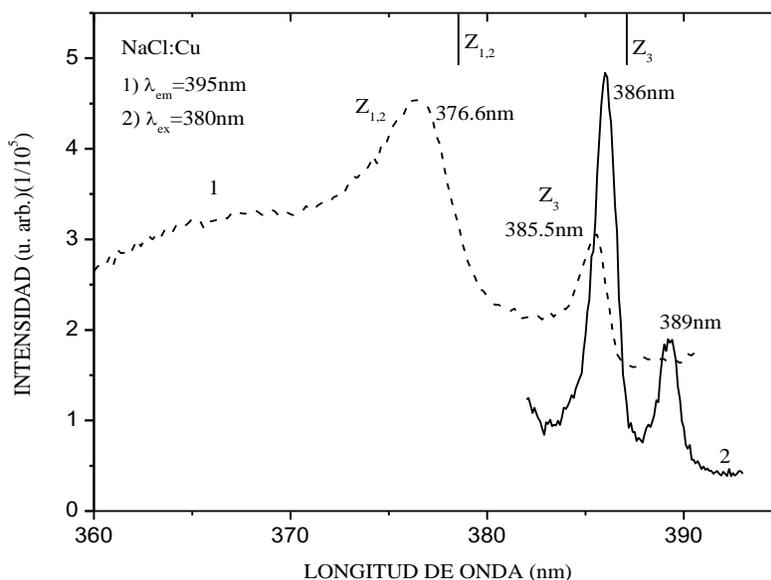


Figura 3.4: Espectros de excitación (1) y emisión (2) de NaCl:Cu medidos a 15K.

A diferencia con el NaCl:Cu, el KCl:Cu no presenta en el espectro de emisión la banda de mayor longitud de onda (menor energía) como se muestra en la figura 3.5, solamente aparece la banda de emisión del excitón Z_3 y una deformación en el espectro. Al obtener espectros de excitación para diferentes longitudes de onda de emisión en KCl:Cu, podemos observar que los espectros muestran diferentes posiciones del borde de excitación, lo cual es indicativo de que la muestra contiene diferentes tamaños de nanopartículas. Utilizando la ecuación 3 del capítulo 1 y los resultados de la energía de excitón de los espectros de excitación de la figura 3.5, los tamaños de las partículas de CuCl se encuentran entre los 2 y 4nm de radio; un comportamiento similar se ha reportado en cristales de NaCl conteniendo CuCl desde el fundente [38, 84]. Esta diferencia entre los espectros podría ser útil para estimar la cantidad de nanopartículas que se tienen de cada tamaño, pero estos espectros no serían puros y hacer una deconvolución no sería fácil cuando no se sabe cuántos tamaños de nanopartículas hay. Por otra parte, al entrar el cobre en la red, podemos considerar que lo hace en forma sustitucional y por lo tanto debe existir Cu^+ en lugar de K^+ , y probablemente agregados de

Cu⁺ como dímeros y trímeros. La banda de Cu⁺ en cada uno de los materiales está identificada y sirve de referencia en muchos casos. Para ver cuál es la relación de Cu⁺ con las nanopartículas se hicieron una serie de medidas de fotoluminiscencia. Primeramente, identificamos las bandas asociadas a Cu⁺. Excitando con una longitud de onda correspondiente a la banda de absorción de Cu⁺ observada para cada cristal se presenta una banda de emisión ancha de menor energía que depende del huésped. En KCl:Cu, excitando en 259nm, la banda de emisión se observa en 394nm, mientras que en KBr:Cu, excitando en 264nm, emite en 394nm. Se puede ver que los valores de absorción y emisión en KCl:Cu son muy cercanos a los de KBr:Cu. En cambio, en NaCl, la absorción se encuentra en 250nm y la emisión en 354nm. En NaCl se nota menos corrimiento que en los otros materiales. Estos valores resultan muy similares a los publicados, donde la introducción de cobre se hace por otras técnicas [65], lo cual significa que los iones de cobre que se han introducido por difusión como los que se han introducido en el fundente ocupan una posición sustitucional [26].

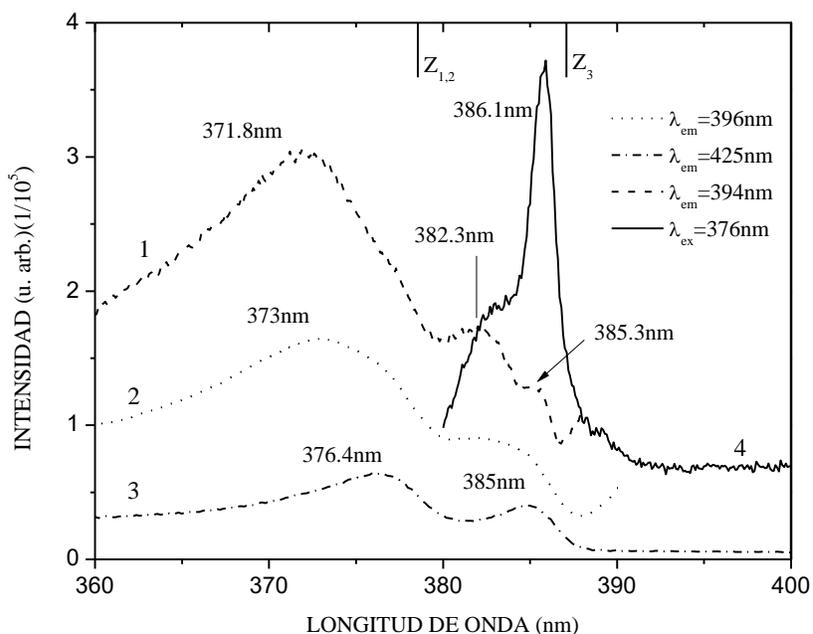


Figura 3.5: Espectros de excitación 1, 2 y 3 para diferentes longitudes de onda de emisión. 4 es un espectro de emisión con excitación en 370nm de KCl:Cu medidos a 15K. El máximo de emisión se encuentra en 385.8nm.

En las figuras 3.6 y 3.7 se muestran espectros de la banda de excitación de Cu^+ y un borde de excitación cercano a 400nm, en una longitud de onda que depende del cristal huésped. En estos espectros se puede observar una banda angosta de excitación en el borde de absorción y otra banda angosta en el espectro de emisión que corresponden a la absorción y emisión del excitón. Utilizando las energías de los máximos de los picos de excitón y el radio de Bohr del excitón Z_3 en el sólido macroscópico correspondiente a CuCl o CuBr , se ha obtenido el radio de las nanopartículas detectadas en este tipo de cristales. Es importante señalar que, aunque el cristal pudiera tener una distribución de tamaños, en el espectro de absorción correspondiente domina la absorción de las nanopartículas que más abundan en la muestra analizada. Pero en el espectro de excitación depende de la emisión que se tome.

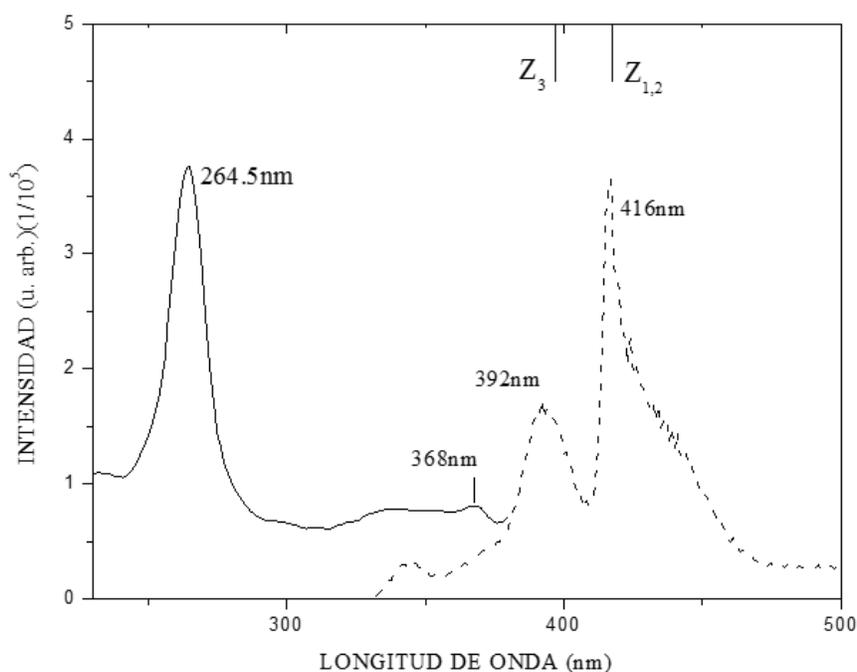


Figura 3.6: Espectros de excitación y emisión de KBr:Cu medidos a 15K. Espectro de excitación (línea sólida) con $\lambda_{em}=394\text{nm}$ y emisión (línea punteada) con $\lambda_{ex}=265\text{nm}$.

En la figura 3.7, el espectro de emisión se obtuvo con una excitación de 260nm. Este espectro presenta dos bandas de emisión, una intensa en 398nm y otra débil alrededor de 417nm, la primera es asociada con Cu^+ y la segunda con el excitón Z_3 (donde los tamaños aproximados de las partículas andan entre 3.1 y 3.6nm de diámetro). Como se excitó el Cu^+ , vemos que la

banda de 417nm que aparece en el espectro de emisión no es excitada externamente con la longitud de onda de los excitones sino internamente por un proceso de transferencia de energía de Cu^+ a nanopartículas.

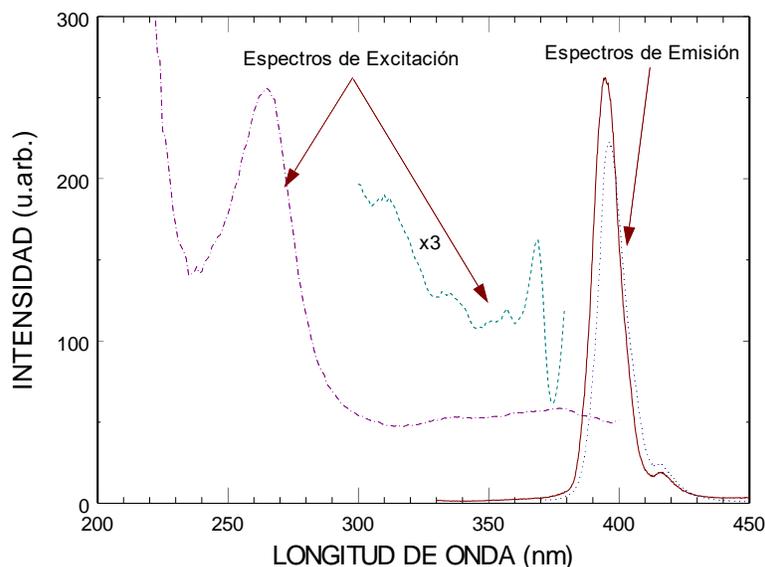


Figura 3.7: Espectros de excitación y emisión de KBr:Cu medidos a 15K.

En la figura 3.8 se presenta espectros de absorción óptica de muestras de KCl y KBr preparadas con CuCl desde el fundente, las muestras fueron envejecidas más de 2 años y presentan una respuesta debido a iones de Cu^+ (200-300nm) y agregados de Cu (300-400nm) para el caso de KCl, pero en KBr la cantidad de agregados de Cu son mayores que los iones de Cu^+ contenidos en la muestra. Al calentar las muestras hasta 500°C , en el KCl:Cu se observa una pequeña variación en la banda de 260nm y en la de los agregados; pero en el caso del KBr:Cu es muy notable la pérdida de agregados y la aparición de la banda característica de los iones de Cu^+ que se encuentran aproximadamente en 265nm.

Para formar nanopartículas en los diferentes materiales vemos que el tratamiento térmico a 120°C funciona muy bien para producir nanopartículas en un tiempo de 24 horas el cual es relativamente poco. Los espectros de emisión muestran bandas excitónicas asociadas a los diferentes tamaños de las partículas de CuCl y CuBr. En NaCl:Cu y KCl:Cu, la energía del pico de excitón se encuentra muy cercana a 387nm, mientras que en KBr se observa entre 410 y 420nm. Como se muestran en los espectros de KBr:CuCl la banda de 263nm se

recupera casi totalmente cuando las muestras son calentadas a alta temperatura (por ejemplo a 500°C) como lo indican los espectros de la figura 3.8. Se hace notar que, a pesar de haber sido calentadas a 500°C, las bandas de baja energía (300-400nm) no desaparecieron completamente.

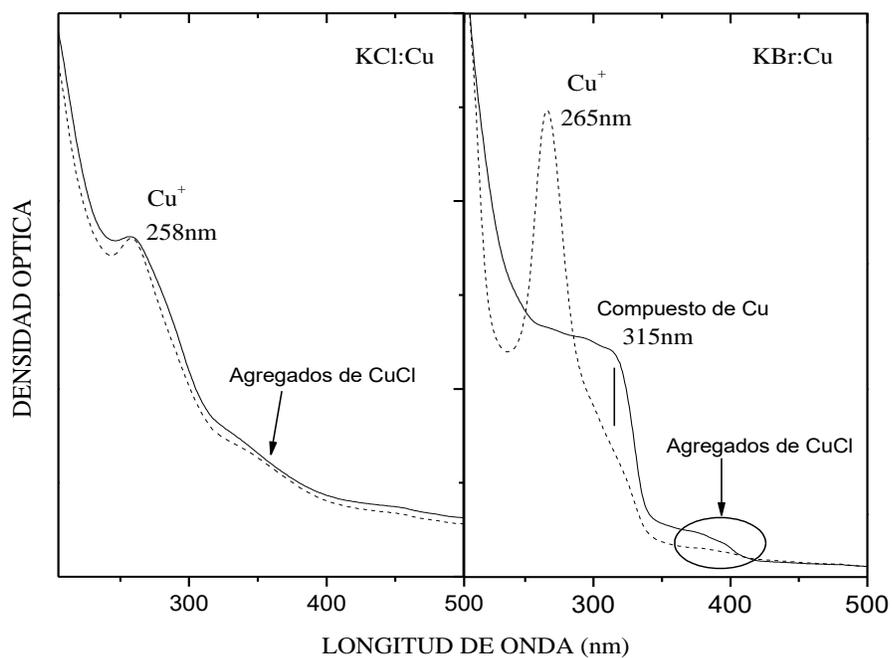


Figura 3.8: Espectros de absorción óptica de muestras preparadas con CuCl, los espectros de muestras con un tiempo de envejecimiento >2 años con línea sólida y con línea punteada el efecto del **tratamiento térmico de 500°C** de las muestras envejecidas.

3.2 Efecto de la temperatura a $T < T_A$ y a $T > T_A$

3.2.1 Efectos debido al enfriamiento

En la figura 3.9 a) y b) se presentan espectros de absorción óptica de KCl y KBr con CuCl incorporado desde fundente. Se realizaron medidas a diferentes temperaturas en el rango de temperatura ambiente (aproximadamente 300 K) hasta 14K, obteniendo una mejor resolución de la banda de 260nm debido a los iones de Cu^+ en KCl:CuCl; en los espectros a temperatura ambiente y observando cuidadosamente se puede ver que hay rasgos de varias bandas: una por debajo de los 300nm, otra en aproximadamente en 340nm y posiblemente otra en 450nm. Las que se encuentran de 300nm hacia mayor longitud de onda podrían deberse a agregados de cobre. Mientras que para el KBr:CuCl se observan cambios de intensidad pero no se puede observar con claridad la banda característica correspondiente a los iones del Cu^+ , por otro lado aparecen varias bandas no muy bien formadas que se encuentran aproximadamente en 313 y 410nm que pueden deberse a los agregados de cobre en el material.

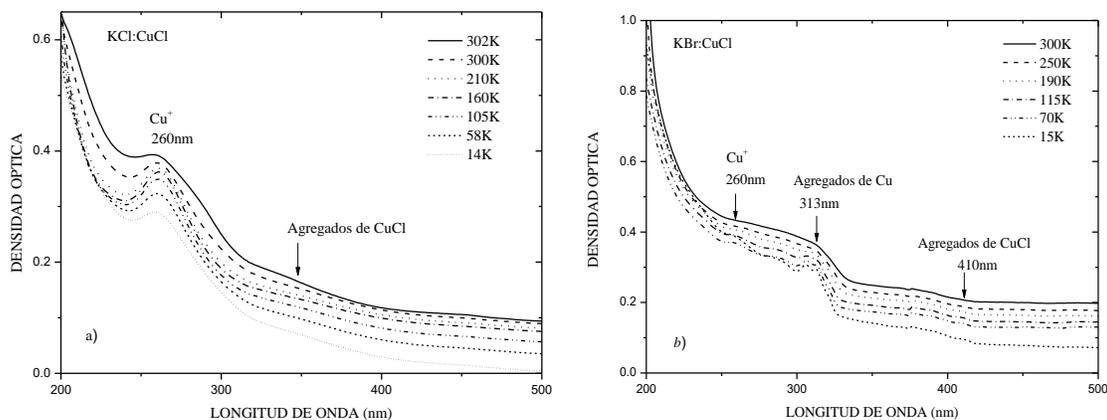


Figura 3.9: Espectros de absorción óptica de KCl a) y KBr b) contaminados con CuCl desde el fundente.

Como se pudo observar, en cristales impurificados por fundente no es muy clara la formación de agregados a pesar de bajar la temperatura hasta aproximadamente 15K y sin dar a las muestras un tratamiento térmico previo como es reportado en la literatura [43].

Se han reportado cambios en el pico de excitón al cambiar la temperatura de las muestras de CuCl desde una temperatura de LHT, este cambio en la temperatura produce un corrimiento de los picos de absorción de excitón hacia mayor energía. Asumiendo que se forman nanopartículas en los cristales introduciendo Cu^+ por cualquiera de las tres técnicas empleadas, uno esperaría un fenómeno de dilatación al aumentar la temperatura o una contracción al disminuir ésta. La dilatación traería consigo un aumento de tamaño de la nanopartícula y, como consecuencia, la energía de excitón debe disminuir. En esta sección se muestra el efecto de la temperatura en el pico de emisión del excitón Z_3 en muestras de NaCl:Cu y KCl:Cu. En las figuras 3.10 y 3.11 se presentan los resultados de medidas de emisión de una longitud de onda del espectro de excitación de NaCl:Cu y KCl:Cu vistos en las figuras 3.4 y 3.5, como función de la temperatura. Para NaCl:Cu se utilizó una longitud de onda de excitación en 350nm y para KCl:Cu en 378nm.

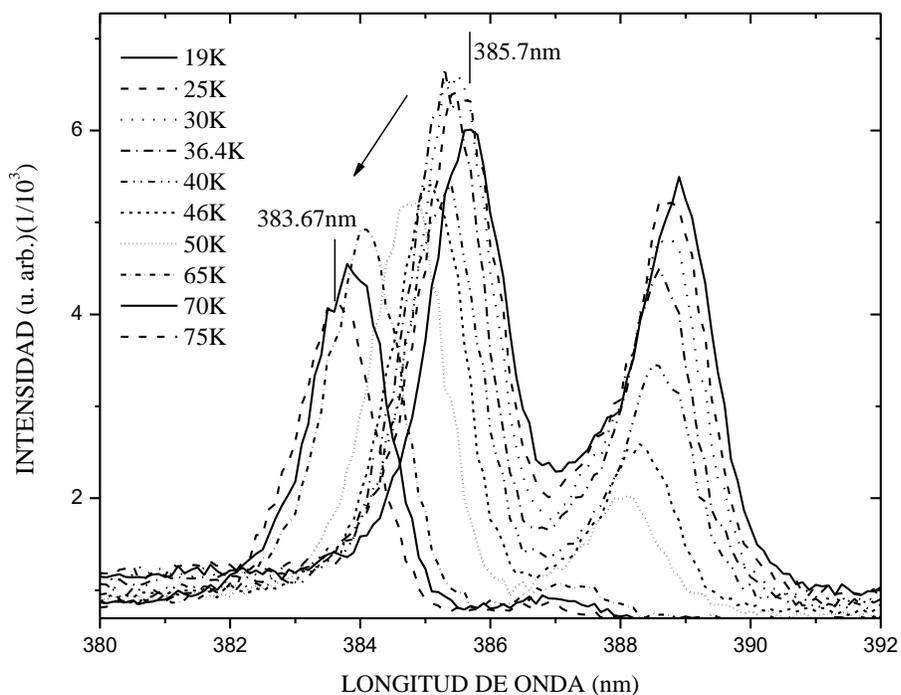


Figura 3.10: Espectros de emisión de NaCl:Cu preparado por difusión medidos a diferentes temperaturas.

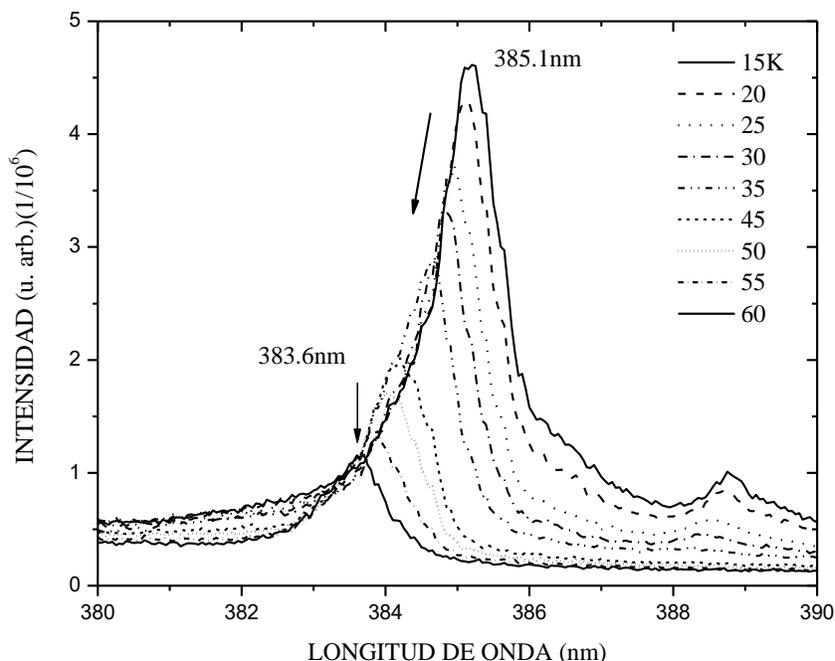


Figura 3.11: Espectros de emisión de KCl:Cu preparado por difusión medidos a diferentes temperaturas.

De acuerdo a los resultados de la figura 3.11, la intensidad del pico de excitón decrece conforme la temperatura aumenta. Este efecto es considerado como un efecto de inhibición (quenching) de la luminiscencia por aumento en la temperatura. Esto se explica por un decaimiento parcial no radiactivo de los centros absorbedores. En trabajos publicados han reportado el cambio súbito en la disminución de intensidad que produce el “thermal quenching” aproximadamente a 100K, lo cual no se pudo alcanzar en nuestras mediciones. El efecto del corrimiento ya se ha reportado en el caso de NaCl, pero para la absorción de excitón. Esto quiere decir que el pico de excitón se corre también en excitación. Sin embargo, si fijamos la longitud de onda de excitación y el pico de excitón se corre, estaríamos perdiendo intensidad en el espectro de emisión, pero no tendría efecto en el corrimiento de la emisión.

Pero aún más interesante resulta el hecho de que se presenta un corrimiento de la longitud de onda del pico de excitón hacia menor longitud de onda (mayor energía). Se sabe que la posición relativa del pico de excitón es un efecto del tamaño de la nanopartícula (manteniendo la temperatura relativamente constante), sin embargo, los espectros de las figuras 3.10 y 3.11 muestran un corrimiento de la posición en la emisión del excitón debido al cambio en la temperatura. Un efecto similar se ha reportado en la literatura para películas de CuCl, el cual se ha explicado utilizando el modelo de dos osciladores [70, 85, 68]. Al aplicar el mismo modelo de dos osciladores (ecuación 4, capítulo 1) se pudo ajustar el corrimiento mostrados en las figuras 3.10 y 3.11. Del ajuste se obtuvieron la energía del gap no normalizada (E_0) y los parámetros de la interacción electrón-fonón para el CuCl ($A_{Cu/Cl}$) en NaCl y KCl. En la figura 3.12 a) y b) se muestra el ajuste realizado a los valores experimentales y las respectivas componentes acústica y óptica del modelo. El ajuste arroja una energía del gap no normalizada E_0 de 3.255 eV para el NaCl y KCl. La energía del gap no normalizado es mayor que la reportada en la literatura y comparando la energía del excitón Z_3 de estos materiales respecto al bulk (3.210 eV) [68, 95], se tiene un corrimiento hacia el azul de aproximadamente 4.93 y 9.94 meV para el NaCl y el KCl respectivamente. El corrimiento observado probablemente se podría explicar por el cambio en el tamaño de las partículas; otra probable explicación de la generación de este corrimiento son los esfuerzos generados en la interface entre la partícula de CuCl con el material donde se encuentre contenida causado por el cambio en la simetría [94]. Los parámetros de interacción de electrón-fonón calculados para el CuCl en NaCl son $A_{Cu}=0.00103 \text{ eV}^2 \text{ amu}^{-1}$ y $A_{Cl}=-0.01357 \text{ eV}^2 \text{ amu}^{-1}$, para el CuCl en KCl $A_{Cu}=0.00122 \text{ eV}^2 \text{ amu}^{-1}$ y $A_{Cl}=-0.01357 \text{ eV}^2 \text{ amu}^{-1}$ y son del mismo orden que los encontrados en la literatura y observamos en la figura 3.12 c) que el ajuste tiene un comportamiento muy parecido al mostrado en la literatura [68]. La ecuación 3 del capítulo 1 nos muestra el corrimiento al azul de la energía en el nanocrystal, que en la literatura lo atribuyen al confinamiento cuántico de los excitones. Tomando las posiciones de la energía del excitón en NaCl y KCl de las muestras analizadas a temperatura de 15K, obtenemos un corrimiento con respecto al bulk y los tamaños de los nanocristales obtenidos en estas muestras son de 6.09 y 4.58nm para el NaCl y KCl respectivamente.

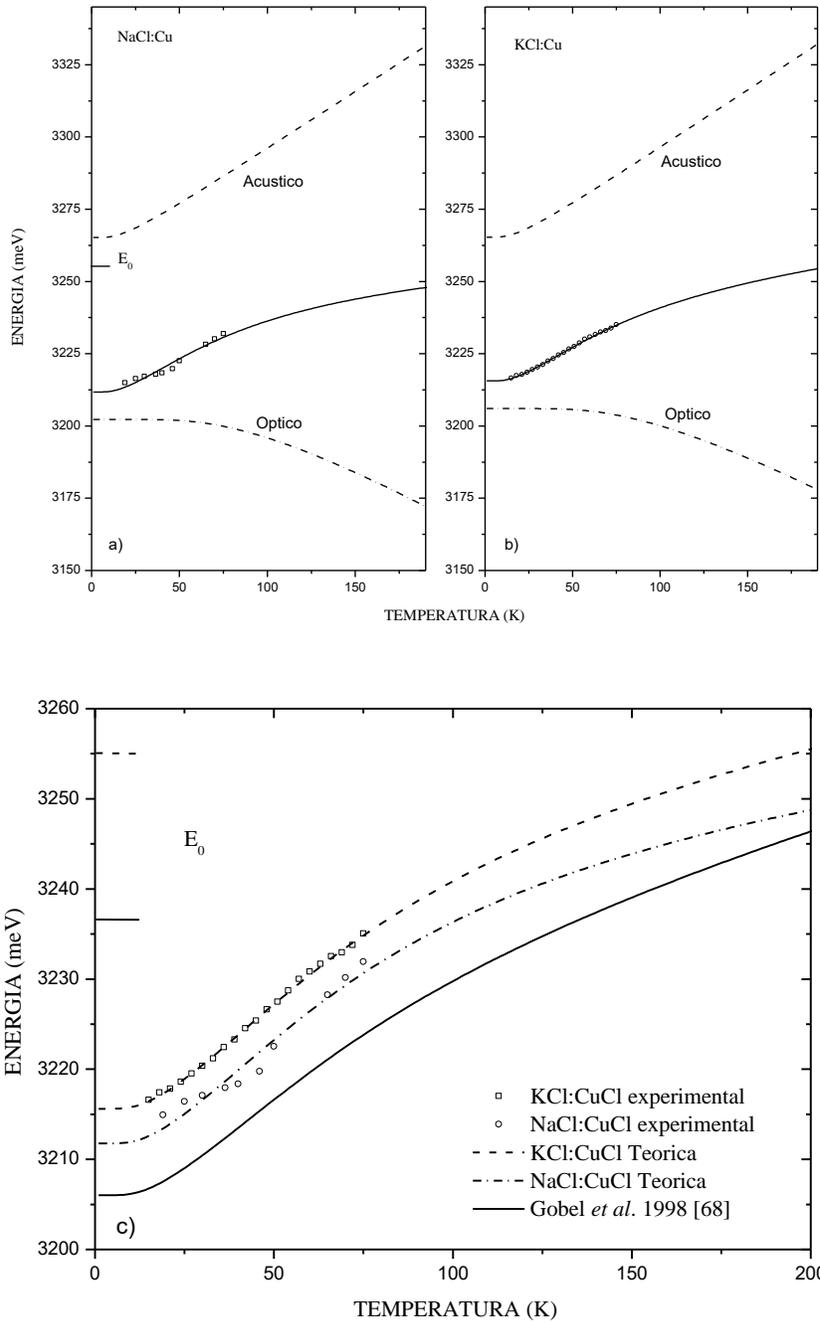


Figura 3.12: Energía del excitón Z_3 de CuCl dependiente de la temperatura en NaCl a) y KCl b). c) comparación del ajuste con lo reportado.

3.2.2 Efecto debido al aumento de la temperatura

Por otra parte, tenemos el problema de estabilidad de las nanopartículas. Algunos autores han visto en muestras vítreas con CuCl que la absorción del pico de excitón cae abruptamente cuando la muestra al calentarse alcanza los 320°C, pero al disminuir se recupera [22]. Esto muestra que la nanopartícula de CuCl no es estable a altas temperatura. Según los autores, la nanopartícula se convierte en líquido y deja de absorber. Pero llama la atención que este cambio de fase se presente a menor temperatura que en el cristal macroscópico de CuCl, el cual tiene un punto de fusión de 430°C. Por lo tanto, parece que este es otro fenómeno que distingue a las nanopartículas de CuCl del sólido macroscópico CuCl. En ese sentido se investigó un posible cambio de fase en las nanopartículas de CuCl inmersas en KCl. Se hicieron una serie de medidas a alta temperatura siguiendo diferentes técnicas para conocer los detalles de la respuesta fotoluminiscente de las nanopartículas.

Para esto se han utilizado muestras de KCl:Cu muy envejecido con la seguridad de que tiene nanopartículas. La muestra se sujeta a la punta de un caudín y su temperatura se eleva mediante un controlador de temperatura mientras se mide la fotoluminiscencia de Cu⁺ en 394nm. El resultado puede verse en la figura 3.13, el calentamiento hasta 120°C presenta una ligera disminución de la luminiscencia. Consideramos que la intensidad de la luminiscencia es proporcional al número de centros emisores. Esto significa que hasta 120°C disminuye el número de centros emisores, pero de 120 a 300°C aumenta bastante. Todavía, al disminuir la temperatura la luminiscencia sigue aumentando, lo cual significa que a temperaturas mayores a 100°C se incrementa el número de centros emisores que provienen seguramente de los agregados de CuCl. Al alcanzar una temperatura cercana a 100°C vuelve a verse el efecto de disminución de la luminiscencia.

Este proceso nos indica que la fotoluminiscencia depende de la temperatura, pero no manifiesta un efecto abrupto que se pueda relacionar con el cambio de fase de la nanopartícula, más bien es un efecto de la movilidad de iones de cobre que salen de las partículas debido al aumento de temperatura, que más allá de los 120°C, su desplazamiento dentro de la red ocurre relativamente más fácil y es función de la temperatura. Este procedimiento nos indica que el calentamiento en un cristal con agregados produce la

“liberación” de iones de Cu^+ quienes participan en la luminiscencia después de liberarse. Sin embargo, como ya se ha visto, el calentamiento produce la disolución de las fases agregadas, por lo que podemos entender que los iones de Cu^+ son liberados desde las fases agregadas, al calentar rápidamente.

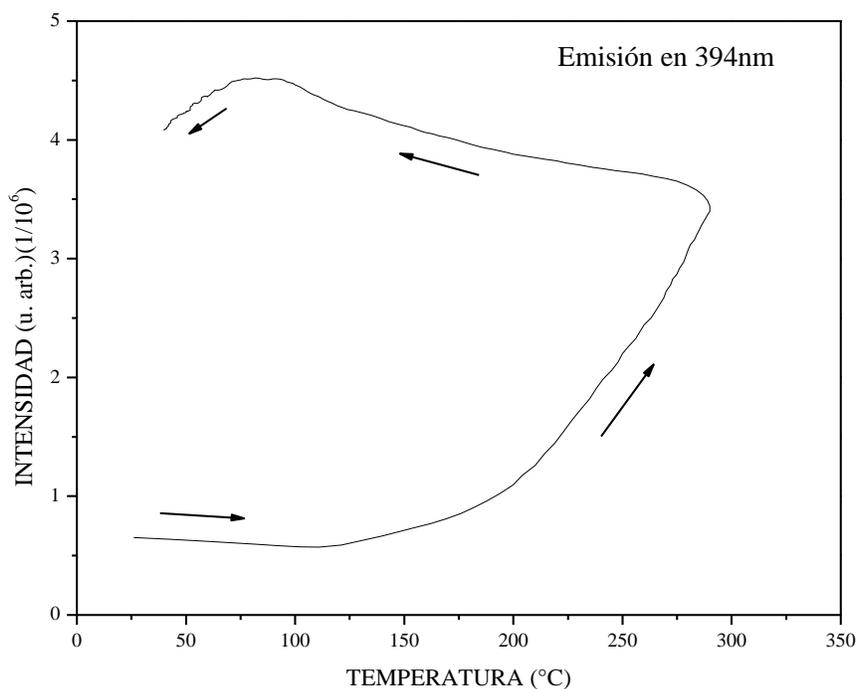


Figura 3.13: Fotoluminiscencia de la banda 394nm del Cu^+ en KCl como función de la temperatura.

Por otra parte, los efectos en el espectro de agregados se obtuvo realizando medidas de fotoluminiscencia en muestras muy envejecidas de $\text{KCl}:\text{CuCl}$ a diferentes temperaturas durante el calentamiento y enfriamiento de la muestra, lo cual ha sido realizado por etapas desde temperatura ambiente (TA) hasta 400°C . Se ha encontrado que los espectros de emisión se componen de al menos tres bandas que están situadas en 394, 416 y 446nm cuando la luz de excitación utilizada es 260nm. Sin embargo, las bandas de emisión de 416 y 446nm se resuelven mejor cuando la luz de excitación está en el rango de 300-400nm (Figura 3.14). La banda de emisión centrada en 394nm cubre la región espectral de 350 a 430nm, así que se superpone a las bandas de 416 y 446nm, aunque menos a esta última.

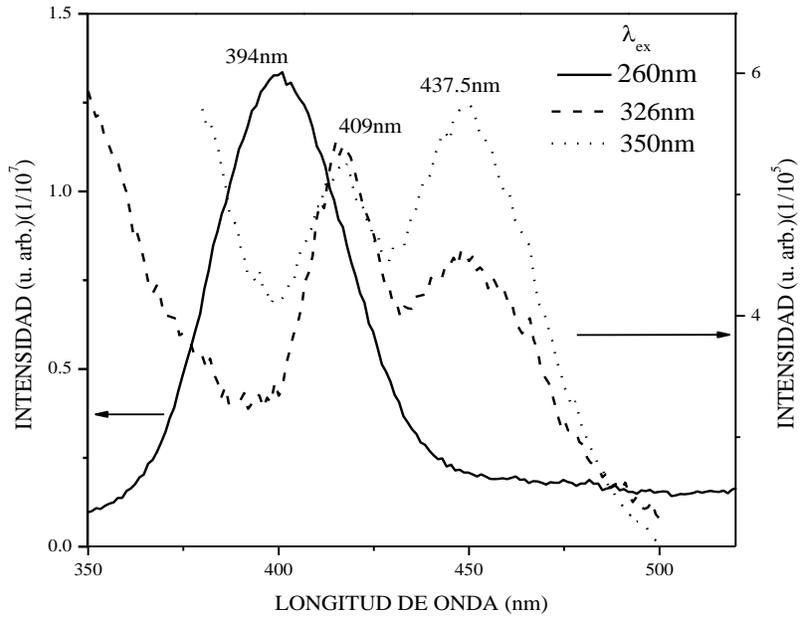


Figura 3.14: Espectros de emisión de una muestra de KCl:CuCl muy envejecida expuesta a diferentes longitudes de onda de UV.

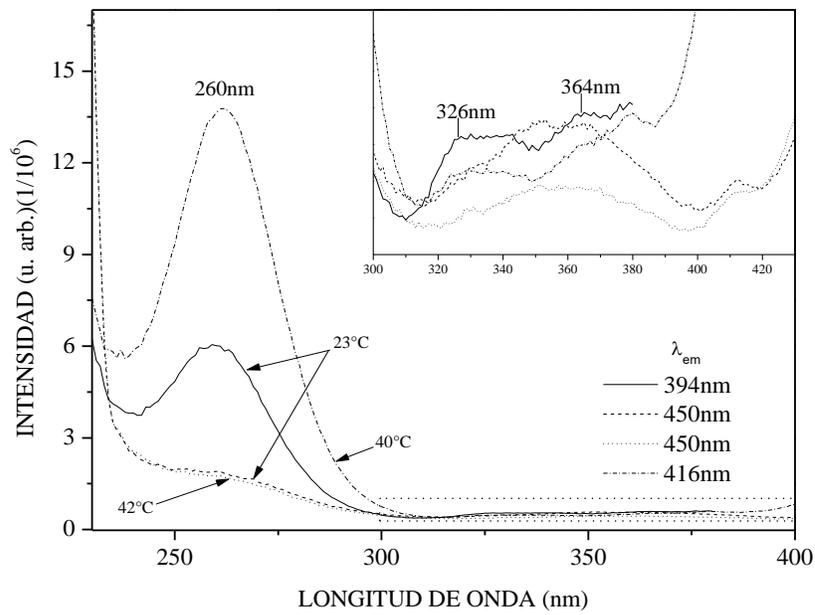


Figura 3.15: Espectros de excitación de una muestra de KCl:CuCl para diferentes longitudes de emisión. En el inset se amplifica la región de baja energía.

El efecto del traslape de bandas de emisión se nota más en los espectros de excitación de la Figura 3.15. Los espectros de excitación fueron medidos con la emisión en 394, 416 y 446nm. El espectro de excitación de la emisión de 394nm está compuesto por sólo una amplia banda en 260nm, mientras que los espectros de excitación para 416 y 446nm están compuestos por la banda de 260nm y varias bandas en el rango de 300-390nm que se superponen con la banda de emisión de 394nm. La banda de emisión ubicada en 394nm se atribuye a la transición electrónica del ion Cu^+ desde $3d^94s - 3d^{10}$. Como puede verse en el recuadro de la Figura 3.15, el espectro de excitación de la emisión de 416nm es diferente al espectro de excitación de la emisión de 446nm. Máximos de excitación para la emisión de 416nm son vistos en 260, 326 y 370nm, mientras que para la emisión de 446nm los máximos de excitación ocurren en 260 y 350nm. Las emisiones de 416 y 446nm están relacionadas con los agregados de CuCl . Estas emisiones de agregados son diferentes a la emisión de agregados de Cu^+ observada en 420nm en los espectros de termoluminiscencia de la literatura [62]. En la Figura 3.15, la banda de 260nm es más intensa en los espectros de excitación cuando fijamos una longitud de onda de emisión mayor (450nm) que la longitud de onda característica de los Cu^+ (394), esto podría ser debido a una transferencia de energía de Cu^+ hacia los agregados debido a la superposición de la banda de 394nm con las bandas de 416 y 446nm. Como la superposición de banda 394nm con el espectro de excitación de 300-390nm de ambos grupos, entonces las emisiones de Cu^+ podrían ser absorbidas por los dos agregados, pero en una proporción diferente.

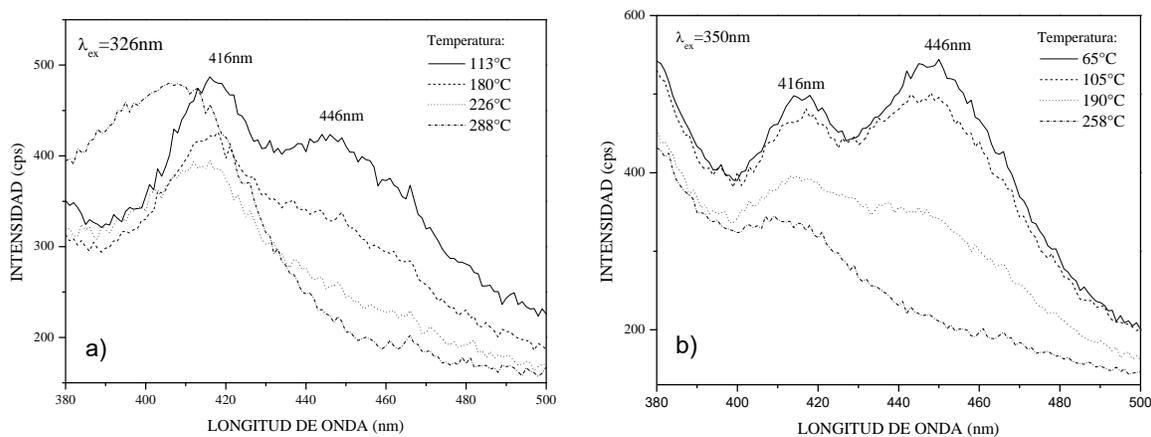


Figura 3.16: Espectros de fotoluminiscencia de una muestra de $\text{KCl}:\text{CuCl}$ con diferentes tratamientos previos. Muestra excitada con luz UV de 326nm a) y 350nm b).

A temperatura ambiente, antes de calentar la muestra, la transferencia de energía a los agregados emitiendo en 416nm es más eficiente que a la de 446nm. Durante el calentamiento y enfriamiento de la muestra, se aumenta la eficiencia de transferencia de energía. La emisión en 446nm es mayormente afectada por el proceso de calentamiento (Figura 3.16), al aumentar la temperatura disminuye y desaparece casi totalmente a 288°C. Sin embargo, al bajar la temperatura a temperatura ambiente, esta emisión se recupera parcialmente como puede observarse en la Figura 3.17 donde se grafica la intensidad de la banda de 446nm observada durante el ciclo térmico. De acuerdo con los espectros de excitación, tanto la emisión de 416nm como la de 446nm disminuyen después de un ciclo térmico (Figura 3.18). Esta pérdida de emisión debido al calentamiento de la muestra indica una menor recuperación de los agregados.

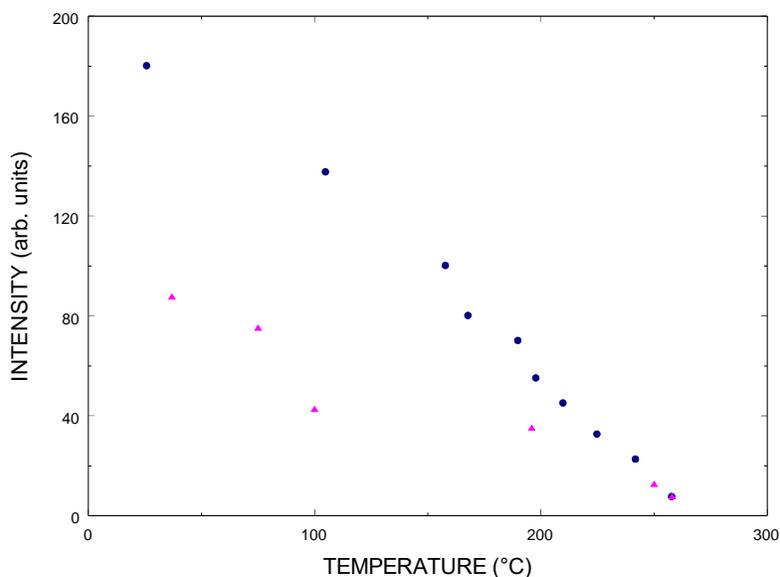


Figura 3.17: Intensidad relativa de la emisión de 446 nm obtenida al aumentar (círculos) y disminuir (triángulos) la temperatura de una muestra de KCl:CuCl envejecida.

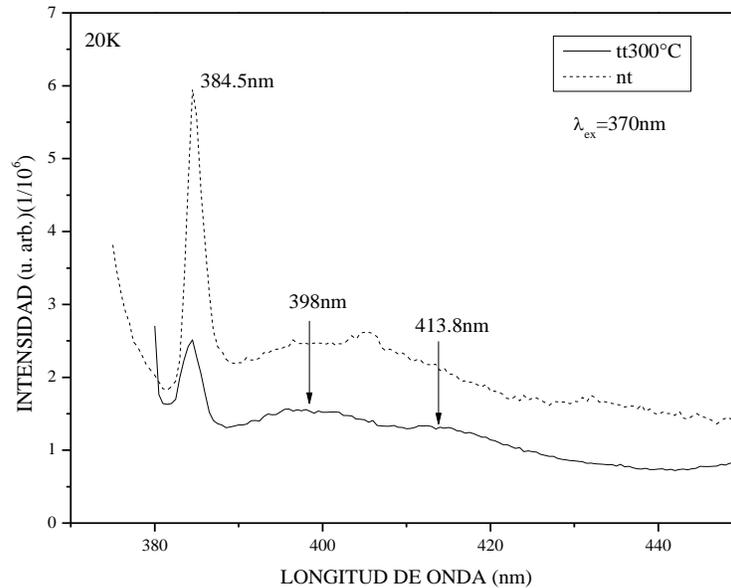


Figura 3.18: Espectros de emisión de una muestra antes de ser calentada (línea punteada) y después del calentamiento (línea solida) de una muestra envejecida de KCl:CuCl.

Para ver el efecto de ese calentamiento sobre la formación de excitones de las nanopartículas, se midieron los espectros de luminiscencia de una muestra antes y después de ser tratada térmicamente a 300°C y las medidas se realizaron a 20K. En la Figura 3.18 los espectros de emisión muestran las intensidades relativas del excitón Z_3 de CuCl. El área de la banda de excitón es menor después del calentamiento de la muestra, pero su posición no cambia. Como es sabido la banda corresponde a una distribución de tamaños, así que el calentamiento reduce la población de la distribución, pero se mantiene su forma y la posición.

3.3 Nanopartículas en cristales mixtos con cobre

3.3.1 Absorción Óptica

Las figuras 3.19 y 3.20 muestran los espectros de absorción óptica de cinco composiciones diferentes $x = 0.25, 0.40, 0.50, 0.60,$ y 0.70 , los cuales fueron medidos a 20K. Antes de medir los espectros de la figura 3.19, las muestras fueron envejecidas a 120°C por dos días para formar agregados que parecen tener una estructura fija. En la figura 3.19 se presentan espectros que muestran varias bandas de absorción, donde la más intensa se presenta entre 255 y 265nm. Esta banda es asignada a la transición electrónica del ion Cu^+ , indicando la presencia de este tipo de ion en los cristales. En longitudes de onda mayores se observa la respuesta de agregados de Cu, donde la banda de 385nm es debido a la respuesta de pares de iones en el cristal.

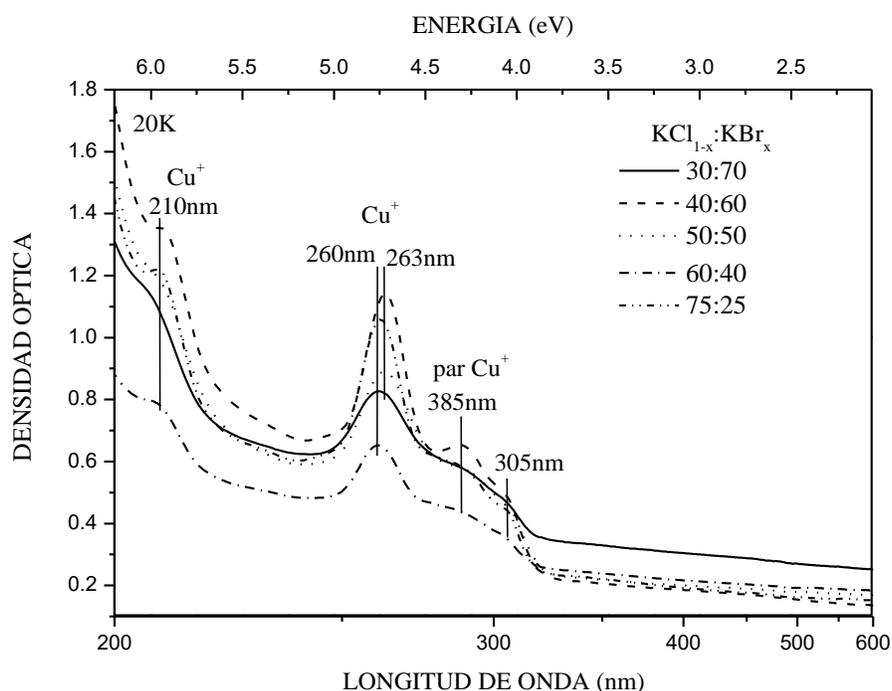


Figura 3.19: Absorción óptica a baja temperatura de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ impurificado con CuCl desde el fundente.

En la figura 3.20 se muestra la banda correspondiente a la banda característica del Cu^+ , junto a esta banda se observa otra en 242nm de menos intensidad que se asigna a Cu^0 . Entre 300 y 420nm aparecen una serie de bandas que se han relacionado con nanoestructuras de halogenuros de cobre. En particular las de más baja energía se asignan a excitones formados

en nanoestructuras [24]. En muestras recién templadas de 500°C, estas bandas no aparecen, lo que indica que son un producto de la agregación de cobre en el cristal. La formación de nanoestructuras de halogenuro de cobre parece ser menos eficiente en cristales que contienen una alta cantidad de Br. Probablemente esto es debido a que la temperatura de 120°C del envejecimiento es menos efectiva para la formación de las nanoestructuras en cristales con mayor proporción de Br.

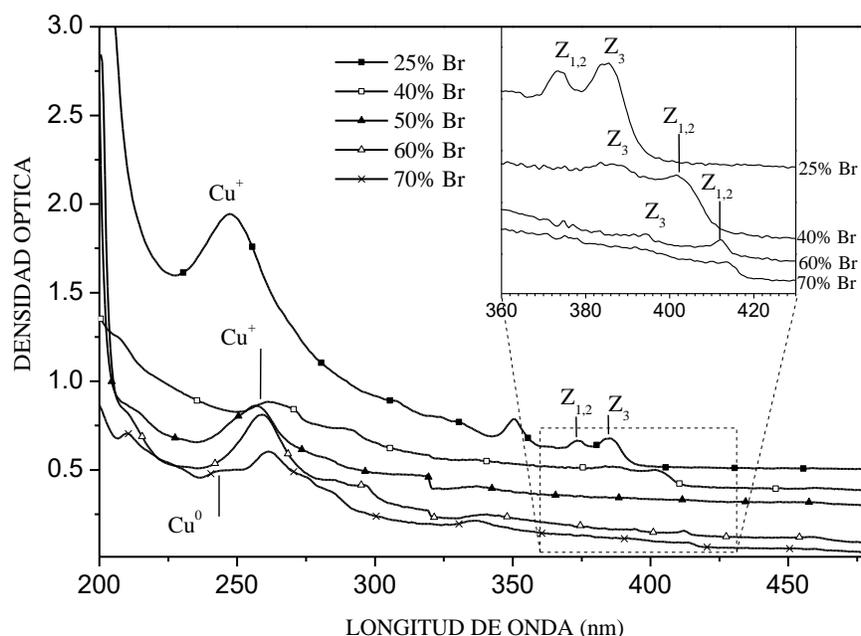


Figura 3.20: Espectros de absorción óptica de muestras envejecidas $KCl_{1-x}Br_x:CuCl$ para diferentes contenidos de Br. Para todas las muestras, el envejecimiento se desarrolló a 120°C por 48h. En el inset se presenta una amplificación de la región de baja energía.

La figura 3.21 muestra la posición de las bandas de excitón $Z_{1,2}$ y Z_3 en los cristales mixtos y las posiciones reportadas para $CuCl_{1-x}Br_x$ como función de la proporción de bromo de la mezcla. Las bandas $Z_{1,2}$ y Z_3 se corren al cambiar la proporción de bromo. Puede verse que de 0 a 25% de Br, la energía de los excitones se mantiene relativamente constante y es muy aproximada a la energía de los excitones en $CuCl$; mientras que de 70 al 100% de Br, es muy aproximada a la energía del excitón en $CuBr$. Esto nos indica que la mayor parte de las nanopartículas que dan lugar al espectro de absorción de excitón contienen principalmente el halógeno mayoritario y no siguen la composición del mixto $KCl_{1-x}Br_x$. También puede verse

que la energía del excitón $Z_{1,2}$ es más afectada por la proporción de halógenos, y se intercambia con la banda Z_3 cuando la concentración de Br es aproximada al 30% coincidiendo con los efectos observados en la literatura. El cambio en el espectro de los cristales mixtos más notable se da en el intervalo de 25 al 70% de Br, en el cual se observa el corrimiento de la posición de las bandas de excitón $Z_{1,2}$ y Z_3 del compuesto $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ como los presentados en la literatura [47, 48, 50].

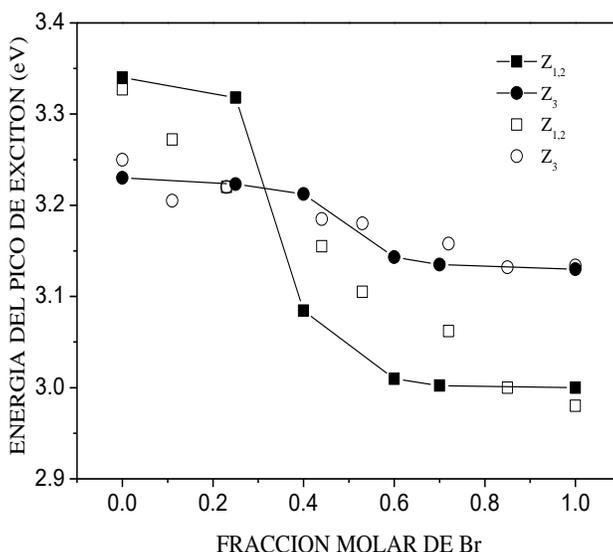


Figura 3.21: Dependencia con la concentración de Br de la energía del pico de excitón de nanopartículas de $\text{CuCl}_{1-y}\text{Br}_y$ a 16K. Estos valores se tomaron de los espectros de absorción óptica (círculos y cuadros llenos). Los símbolos abiertos son las energías del material macroscópico de $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$ a 80K [24].

Haciendo un análisis a los cambios que tiene el excitón $Z_{1,2}$ de la figura 3.21, trazamos una línea recta en la región entre el 25 y 60% de Br, de manera que la energía cambia de 3.3181 a 3.0097 eV y nos da una pendiente negativamente más grande que la pendiente en $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$. Sin tomar en cuenta los extremos en el cristal de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$, la razón de la mezcla de los halógenos es $\frac{x}{1-x}$, mientras que para la mezcla $\text{CuCl}_{1-y}\text{Br}_y$ sería $\frac{y}{1-y}$; donde y es casi igual a x en $x \sim 0.3$.

3.3.2 Fotoluminiscencia

Las figuras 3.22 y 3.23 muestran espectros de excitación y espectros de emisión de las muestras envejecidas. Como se puede observar las bandas de emisión y excitación relacionadas con los excitones de halogenuro de cobre se encuentran en el mismo rango espectral. Además, los espectros de emisión y excitación revelan la aparición de bandas adicionales en los cristales mixtos que pueden corresponder a nanopartículas de halogenuro de cobre con diferentes composiciones. Sin embargo, es muy difícil hacer una verificación detallada de esta relación debido al traslape entre las bandas de excitación y las bandas de emisión que se quieren medir. Esto dificulta la interpretación de estas bandas adicionales significativamente. A pesar de ello, puede verse en la figura 3.23 un comportamiento regular como resultado de la composición de la mezcla de Cl y Br de las nanopartículas. En todos los casos, la respuesta óptica corresponde a iones dispersos en el huésped o a agregados tipo CuCl o CuBr dependiendo del huésped.

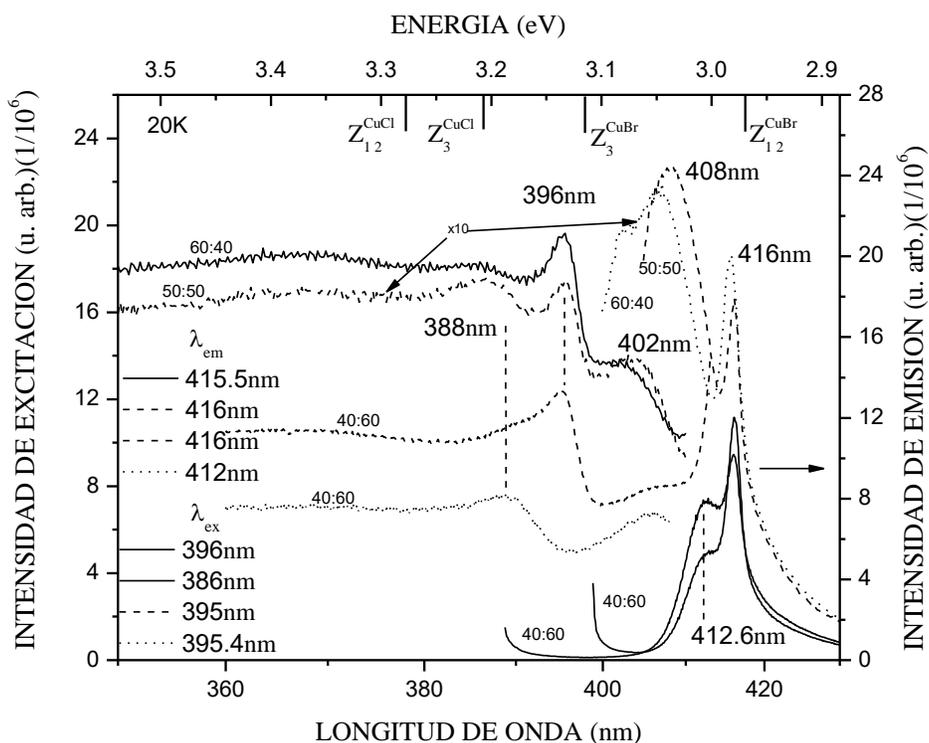


Figura 3.22: Espectros de excitación y de emisión de $KCl_{1-x}Br_x$ impurificado con CuCl desde el fundente.

Los espectros de luminiscencia y absorción óptica de los cristales mixtos impurificados con Cu^+ muestran bandas relacionadas con nanopartículas. Las bandas excitón en los espectros de absorción cambian en los cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ de menor a mayor energía con el aumento del valor de x para la composición. Para una composición de Br mayor al 30% el excitón $Z_{1,2}$ siempre se encuentra a menor energía que el excitón Z_3 , tal como ocurre en los cristales de $\text{KBr}:\text{Cu}$, por lo que podemos señalar que el Br domina el comportamiento excitónico en las nanopartículas. Para concentraciones cercanas a 0 o a 1, se observa que se forman más nanopartículas en regiones ricas en Cl y Br.

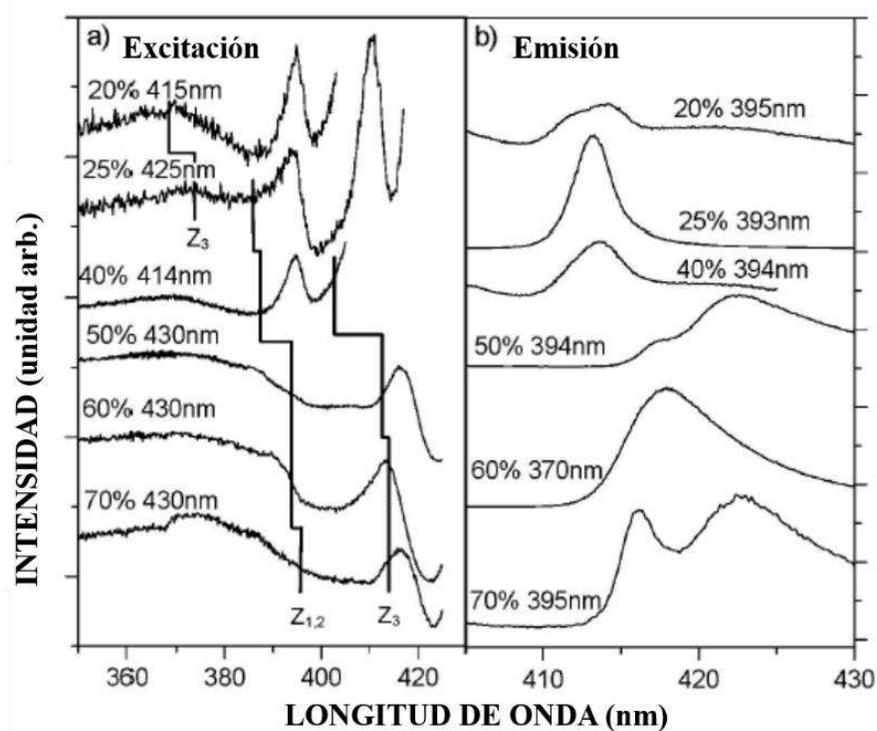


Figura 3.23: Espectros de excitación a) y emisión b) para diferentes composiciones después de la formación de nanopartículas. La composición es expresada en porcentaje molar del contenido de Br. Para los espectros de excitación a) se indica la longitud de onda de emisión y para los espectros de emisión b) se indica la longitud de onda de excitación.

Debemos señalar que en los cristales estudiados no se ha tenido evidencia de la formación de nanopartículas de cobre metálico. Solo se forman nanopartículas de CuCl cuando el huésped es KCl o NaCl y de CuBr cuando el huésped es KBr .

3.4 Cristales con plata

Al igual que la incorporación de iones de Cu en materiales como NaCl y KCl, utilizamos las mismas técnicas para la incorporación de Ag y analizar por técnicas ópticas el comportamiento dentro de estos medios.

3.4.1 Introducción de plata en halogenuros alcalinos

Los espectros de absorción de cristales de NaCl, KCl y KBr impurificados con plata introducida por difusión se presentan en la figura 3.24 a). Las bandas de absorción en la región de 200 a 230nm se asocian con Ag^+ . En KCl:Ag se presenta una banda adicional en 245nm la cual podría deberse a parejas de iones de Ag_2^+ o bien podría ser una banda asociada a AgCl. En la figura 3.24 b) se muestran los espectros para el caso en que la plata se introduce por en el fundente como AgCl. Nuevamente vemos que los espectros muestran bandas de absorción en la región de 200 a 230nm y el KCl:AgCl muestra también una banda adicional pero es muy ancha y se extiende de 250 a 325nm.

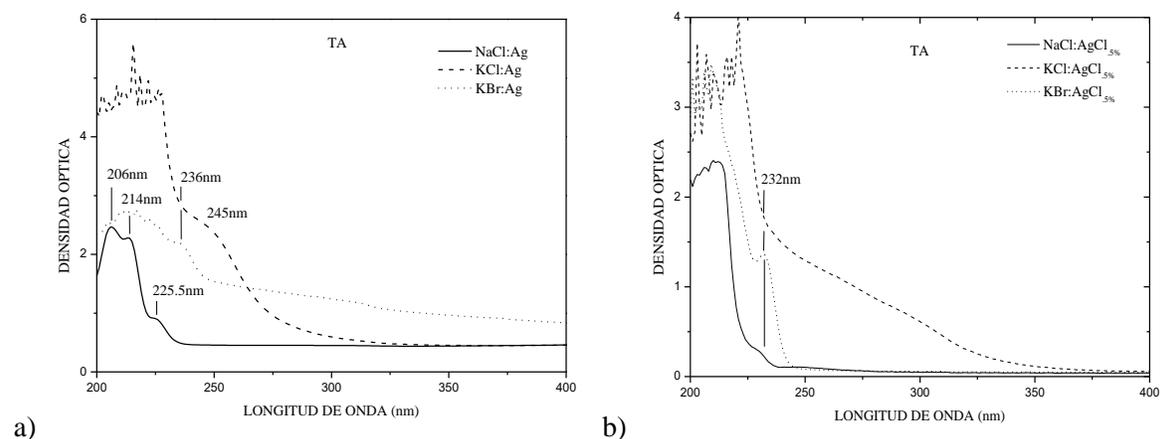


Figura 3.24: Espectros de Absorción de cristales impurificados con átomos de Ag por difusión a) y desde el fundente b).

3.4.2 NaCl con plata

Absorción óptica: En la figura 3.25 se presentan espectros de absorción óptica a diferentes temperaturas de NaCl crecido por fundente con 0.5% mol de AgCl. Las bandas más intensas se presentan en la región de 200-250nm y son debidas a transiciones electrónicas de Ag^+ . Como se puede ver en la figura 3.25, el enfriamiento de las muestras a 15K produce una mejor definición de las bandas de absorción notándose que la absorción en la región de 200 a 250nm corresponde a varias bandas angostas muy juntas. Sin embargo, éstas son de menor intensidad a las que se presentan a temperatura ambiente. A baja temperatura se puede ubicar la posición aproximada de las bandas en 206, 211, 214, 221 y 230nm; estas bandas han sido etiquetadas por otros autores como *A*, *B*, *C*, *D* y *A**. Se ha mencionado que las bandas *A*, *B*, *C* y *D* son proporcionales a la concentración de iones dispersos de Ag^+ en el cristal y la banda *A** se ha asignado a dímeros de Ag^+ [79, 81]. En el inset se presenta la ampliación de los espectros de absorción donde se puede observar que a longitud de onda mayores de 240nm aparecen bandas de menor intensidad.

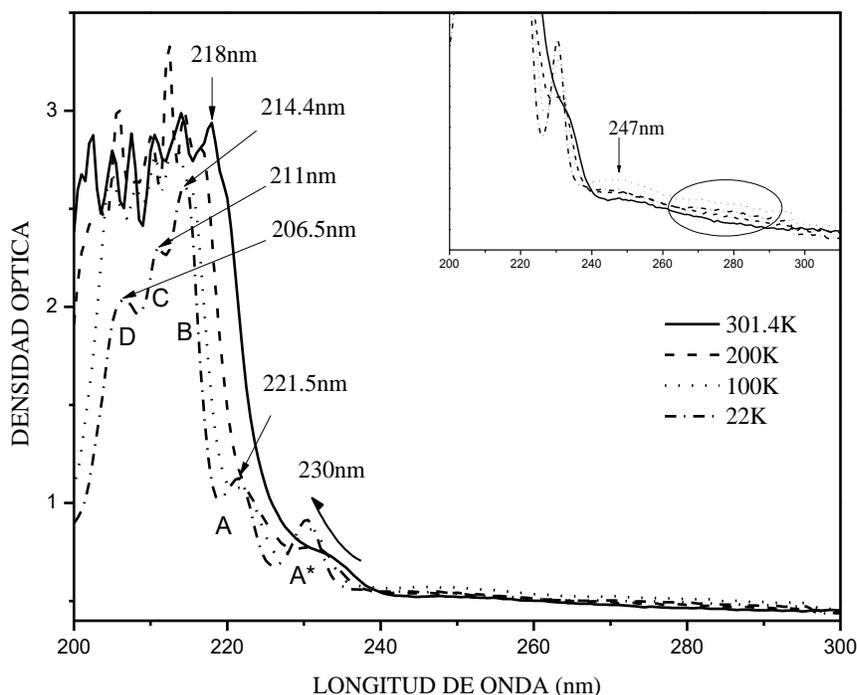


Figura 3.25: Espectros de NaCl:AgCl impurificado desde el fundente, a diferentes temperaturas.

El espectro de absorción de NaCl:AgCl después de la irradiación puede verse en la figura 3.26. Para efectos de comparación en la misma figura se incluye el espectro del mismo cristal no irradiado. Puede verse que se generan 3 bandas localizadas en 353, 471 y 570nm. La primera puede deberse a la absorción de centros Ag^{2+} , la de 471nm a centros F y la de 570nm a la transición electrónica de centros Ag^0 .

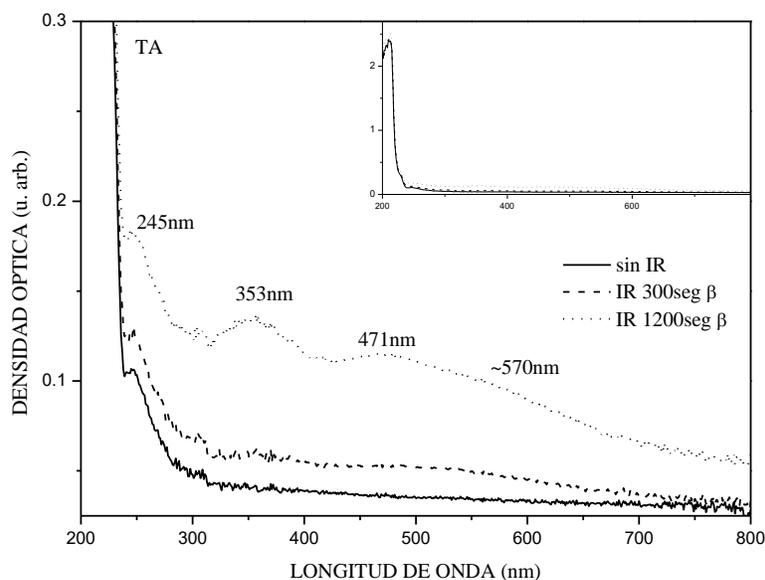


Figura 3.26: Espectros de absorción de NaCl:AgCl a TA antes de irradiar (curva sólida) y después de irradiar 300s (curvas a trazos) y después de 1200s de irradiación (curva de trazo y punto).

Fotoluminiscencia: Tomando en cuenta la posición de las bandas de absorción del NaCl con AgCl impurificado por fundente que fue visto en la figura 3.25, se generaron los espectros de emisión. En la figura 3.27 se muestran los espectros de emisión generados con 208, 214, 221, 250 y 275nm, presentando bandas de emisión en 348, 371.5, 478 y 492nm. Sin embargo, el espectro de excitación obtenido para cada una de estas emisiones muestra varias bandas de absorción en la región de 300 a 450nm como se indica en la figura 3.28. La banda de emisión de 492nm se asocia con excitaciones en 386, 413 y 435nm, mientras que la emisión de 478nm se asocia con bandas de 386, 413 y 422nm y la emisión de 471nm con una excitación en 340nm. Excitando con estas longitudes de onda se obtienen resultados como el indicado en la figura 3.29. Se puede observar que las excitaciones en 386, 414 y 422nm producen emisiones en 478 y 492nm mientras que la excitación con 435nm produce la

emisión casi única de 492nm. Esto indica que puede haber muchos canales de decaimiento que terminan con una transición radiativa en las emisiones de 478 y 492nm. Por ejemplo, hay un decaimiento no radiativo entre niveles hasta un nivel más bajo desde donde se da el decaimiento de la banda de 348nm. Así pues, el proceso de transiciones es complejo y requiere mayor trabajo porque parece estar relacionado con diferentes estados de agregación de la plata que dependen de la historia del cristal y no solo de la forma de crecimiento. También cabe señalar que las muestras impurificadas por difusión son muy inestables debido a un rápido proceso de oxidación posterior a la deposición de la plata en la superficie del cristal.

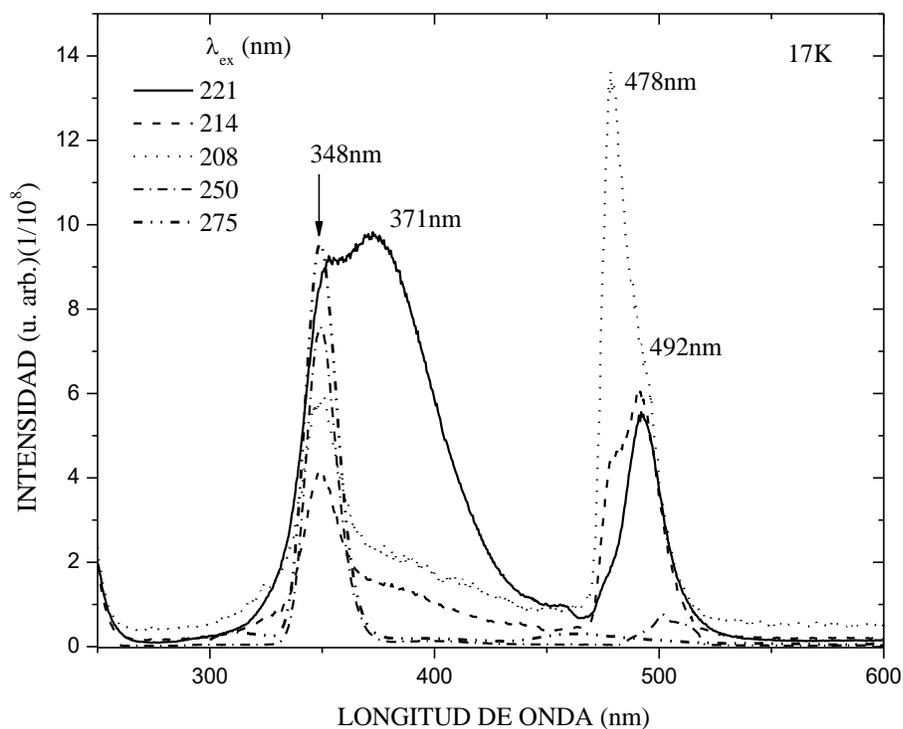


Figura 3.27: Espectros de Emisión de NaCl:AgCl a 17K obtenidos con diferentes longitudes de onda de excitación.

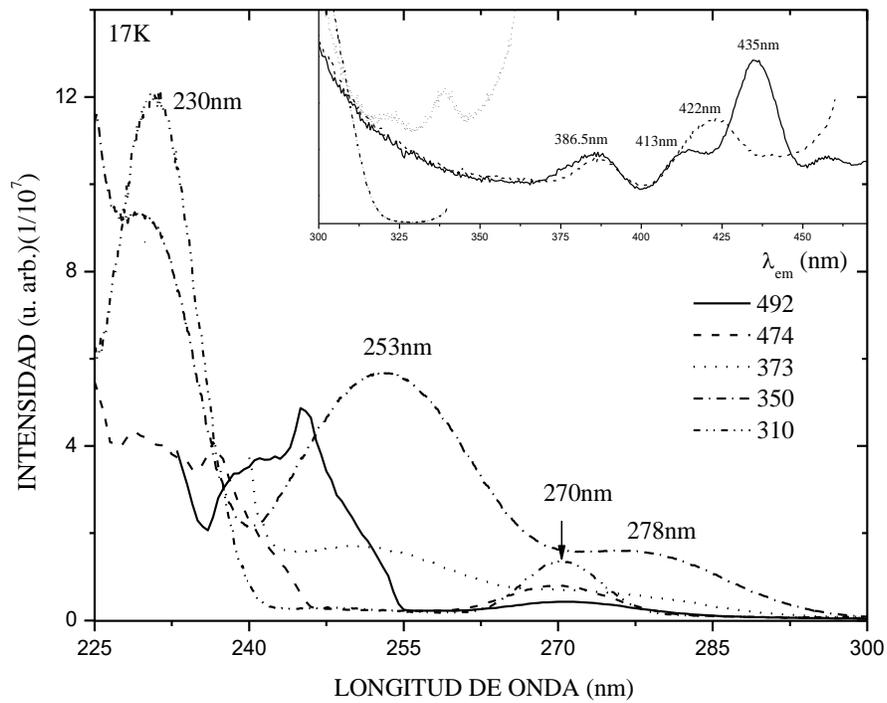


Figura 3.28: Espectros de excitación de NaCl:AgCl para diferentes longitudes de onda de emisión.

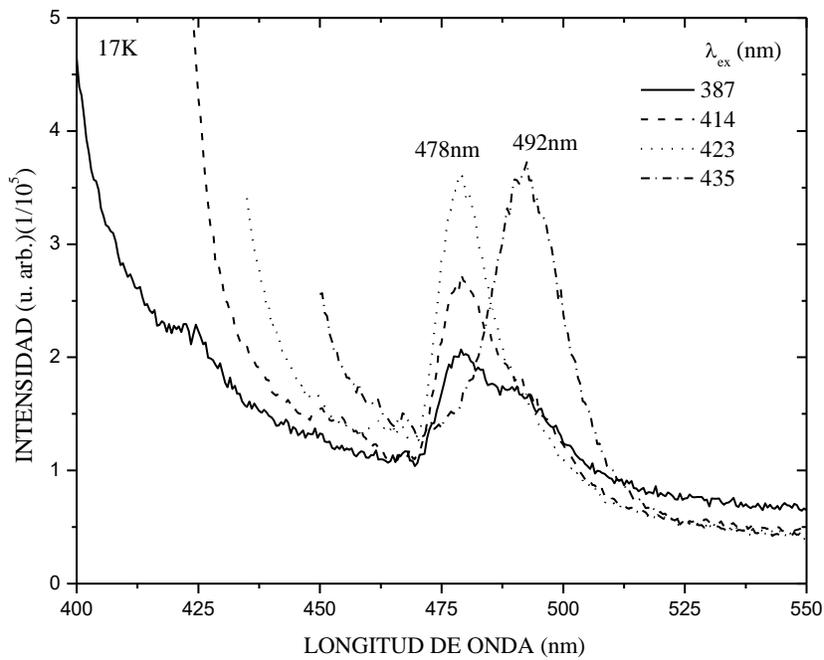


Figura 3.29: Espectro de Emisión de NaCl:AgCl utilizando las excitaciones encontradas de 300 a 435nm.

La figura 3.30 presenta los espectros de fotoluminiscencia de una muestra de NaCl:AgCl después de ser irradiada 300s. En este caso se encuentran dos emisiones intensas en 356 y 494nm cuyos espectros de excitación presentan bandas de 216 y 249nm. Al comparar con el espectro de emisión obtenido en una muestra sin irradiar, podemos ver que solo se presenta un corrimiento de las bandas: de 348 a 356nm y de 492 a 494nm. Es decir que hay efectos alrededor de los iones Ag^+ pero son muy pequeños.

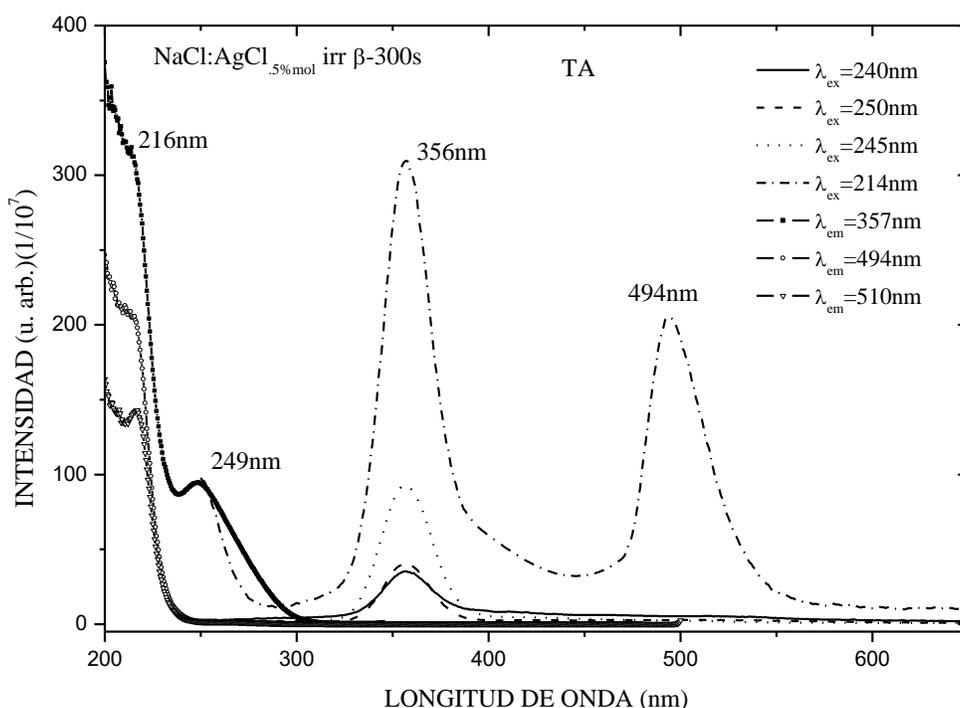


Figura 3.30: Espectros de excitación y emisión de NaCl:AgCl después de ser irradiada 300s con betas.

3.4.3 KCl con plata

Absorción óptica: Espectros de absorción óptica a diferentes temperaturas de KCl:AgCl obtenido desde el fundente se presenta en la figura 3.31. Como en el caso de los espectros ópticos de NaCl:AgCl (figura 3.25), en la figura 3.31 se muestra un espectro a temperatura ambiente en el cual solo se ve un par de bandas anchas que se encuentran entre 200 y 240nm y presenta alguna estructura con máximos relativos cercanos a 213 y 225nm. Al enfriar la muestra hasta 14.5K se produce la definición de cuatro bandas que son las denominadas anteriormente bandas A, B, C, D, A' y A* [79, 81]. Sin embargo, en este caso, se presenta una

tendencia clara de las bandas angostas. La banda *D* se corre a mayor energía, mientras que las bandas *B* y *A* tienden a juntarse en una sola. Esto nos lleva a pensar que el nivel energético correspondiente del ion Ag^+ es degenerado y al interactuar con las vibraciones del cristal se produce un rompimiento de la degeneración dando lugar a dos niveles de energía que se asocian a las bandas *A* y *B*. Por otra parte, también vemos que la intensidad de estas absorciones disminuye tanto que pudiera tratarse de transiciones permitidas por interacción con las vibraciones.

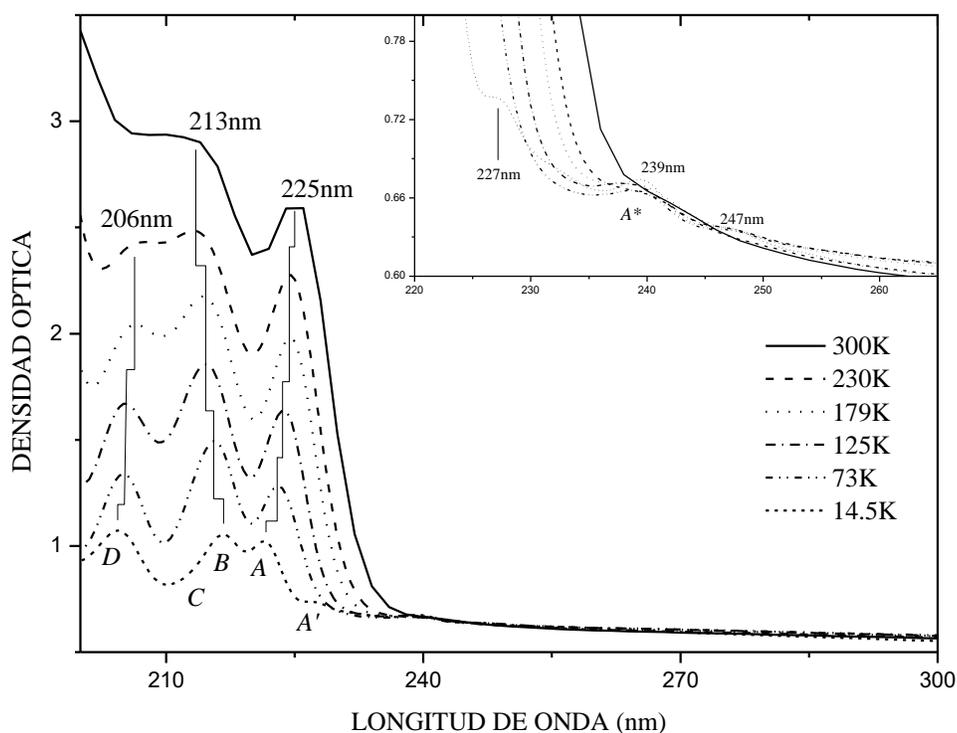


Figura 3.31: Espectros de absorción en $\text{KCl}:\text{AgCl}$ impurificado desde el fundente, a diferentes temperaturas.

En una muestra de $\text{KCl}:\text{AgCl}$ sin tratamiento térmico irradiada no pudimos observar cambios claros en la absorción de 200 a 240nm. Sin embargo, puede verse claramente en la figura 3.32 que se forman dos bandas anchas después de la irradiación y estas bandas se encuentran en 425 y 560nm. La banda de absorción que se encuentra en 560nm es característica de la absorción de centros *F* en KCl , que en nuestro caso puede ser debida a la irradiación que desprende electrones y son atrapados en vacancias existente desde la obtención del material

o fue originada por la radiación sobre iones de Ag, que al perder un electrón se convierte en Ag^0 y este ion queda de forma intersticial en la red, abandonando su posición en la red. La de 425nm puede deberse a la absorción de centros Ag^0 [80].

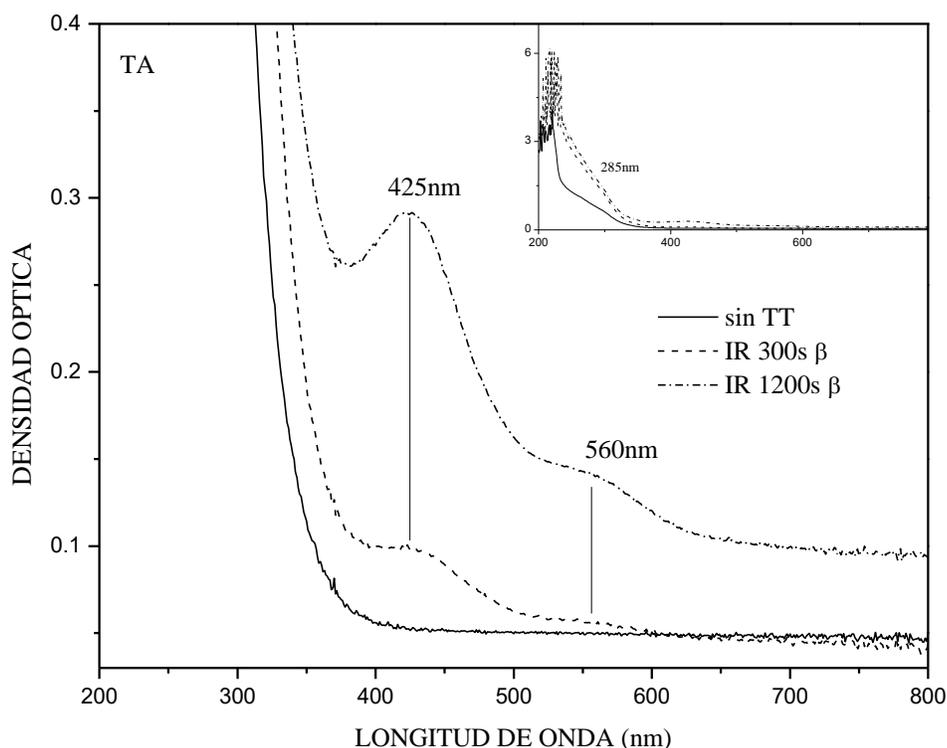


Figura 3.32: Espectros de absorción de KCl:AgCl a TA antes de irradiar (curva sólida) y después de irradiar 300s (curvas a trazos) y después de 1200s de irradiación (curva de trazo y punto).

Después de realizar el análisis a la muestra de KCl:AgCl que dio como resultado los espectros de la figura anterior, se calentó a $500^{\circ}C$ durante 30 min. y se irradió nuevamente durante 1200 segundos y se midió su espectro de absorción. La irradiación dio lugar a más bandas que en el caso anterior. Apareció una banda en 338nm la cual podría ser debida a centros Ag^{2+} [80]. Para ver la estabilidad de las bandas generadas por la irradiación la muestra se calentó primeramente a $106^{\circ}C$ y se enfrió inmediatamente sin retirar la muestra del equipo. Esto afectó a las bandas generadas por irradiación disminuyendo la absorción de todas como si todas correspondieran a un mismo centro. Se siguieron dando calentamientos a la muestra a temperaturas mayores y después de calentar hasta $155^{\circ}C$ se eliminaron casi totalmente los

centros absorbedores (curvas de absorción de menor intensidad de la figura 3.33) creados durante la irradiación. La disminución de la banda F se da debido a la salida del electrón de la vacancia donde se atrapó durante la irradiación. Durante la irradiación el electrón salió de un ion de cloro o un ion de Ag^+ . Cuando los electrones salen de centros Ag^+ , éstos se convierten en Ag^{2+} [80]. Sin embargo, entre los centros a los cuales se asignaron las bandas de absorción observadas no se encuentran los centros Ag^{2+} [66]. Ellos consideran que estos centros son más difíciles de detectar, pero podrían participar en los mecanismos de recombinación. Por lo tanto, se cree que existen otros mecanismos que dan lugar a las bandas observadas. Otro posible mecanismo para la formación de los centros F es que iones de Ag^+ al ser irradiado pierde un electrón y son atrapados por vacancias que existen en la red (de forma natural para tener la red en equilibrio) o que se formen vacancias cuando el ion de Ag atrapa un electrón y forma Ag^0 ($\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$) de manera que en este estado se suelta de la red y queda de forma intersticial, por otro lado, el ion Ag^+ al perder un electrón se unan a otro centro Ag^+ y se formen iones Ag^{2+} ($\text{Ag}^+ - e^- \rightarrow \text{Ag}^{2+}$). Algo interesante que puede notarse en el espectro de absorción de la figura 32 es que la banda de 425nm es más intensa que la banda F. Si esta banda se asocia a centros Ag^0 , significaría que los iones Ag^+ ganan un electrón el cual no formaría un centro F. Pero recientemente se publicó un trabajo en el que se refieren a coloides formados durante la irradiación y luego la exposición a luz ultravioleta [82]. Esto genera nanopartículas metálicas de plata y potasio en el interior de los cristales de KCl. Esto abre nuevas interrogantes alrededor de los cristales halogenuros alcalinos que contienen iones de plata, sin embargo, lo que sucede en estos materiales también podría estar sucediendo en otros materiales en donde se alojan iones de plata, tales como zeolitas.

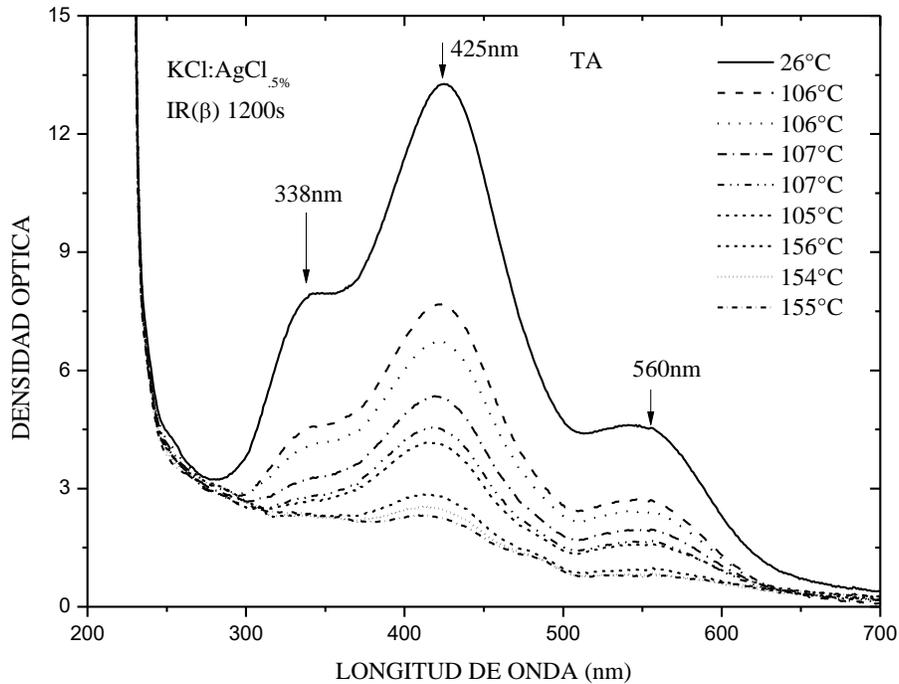


Figura 3.33: Espectros de absorción de KCl:AgCl tratado térmicamente a 500°C por 30 min., irradiado con betas 1200s medidos a TA después de calentar a diferentes temperaturas.

Fotoluminiscencia: En la figura 3.34 b) se presentan espectros de emisión de una muestra de KCl:AgCl con diferentes longitudes de onda de excitación donde se puede observar que solo aparece una banda en 507nm que se debe al decaimiento de excitones autoatrapados [90]. Tomando diferentes longitudes de onda de la banda de emisión, tenemos espectros de excitación y que son presentados en la figura 3.34 a), mostrando que solo aparece una sola banda en aproximadamente 278nm asociada a banda de absorción de excitón de AgCl [1, 86, 87].

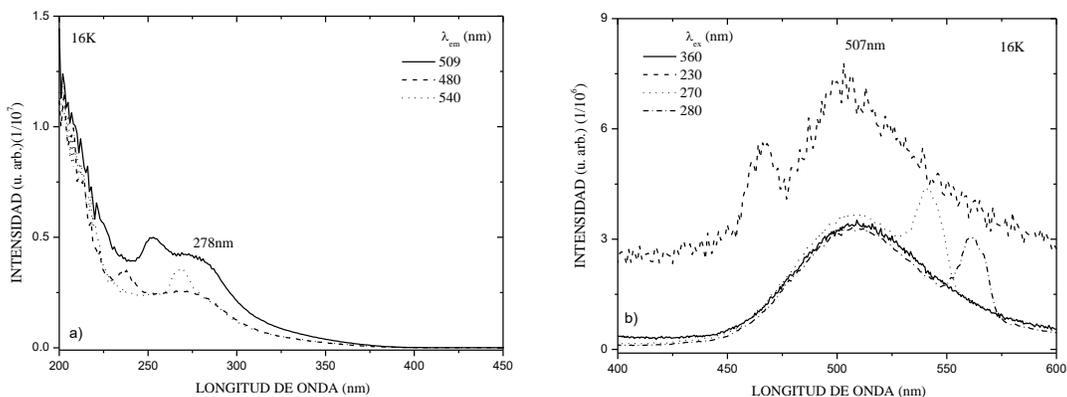


Figura 3.34: Espectros de excitación a) y emisión b) de KCl:AgCl impurificado desde el fundente.

La figura 3.35 a) y b) muestra el efecto de la irradiación beta en muestras de KCl:AgCl. Comparando el espectro de la muestra irradiada con la no irradiada observamos que se presentan dos bandas como efecto de la irradiación, una en 425nm y otra en 555nm. Estas bandas crecen al aumentar el tiempo de exposición. Estas bandas se encuentran en una región de baja energía comparada con la absorción de los iones de Ag^+ . Estas absorciones podrían ser transiciones debidas a Ag^{2+} o a Ag^0 .

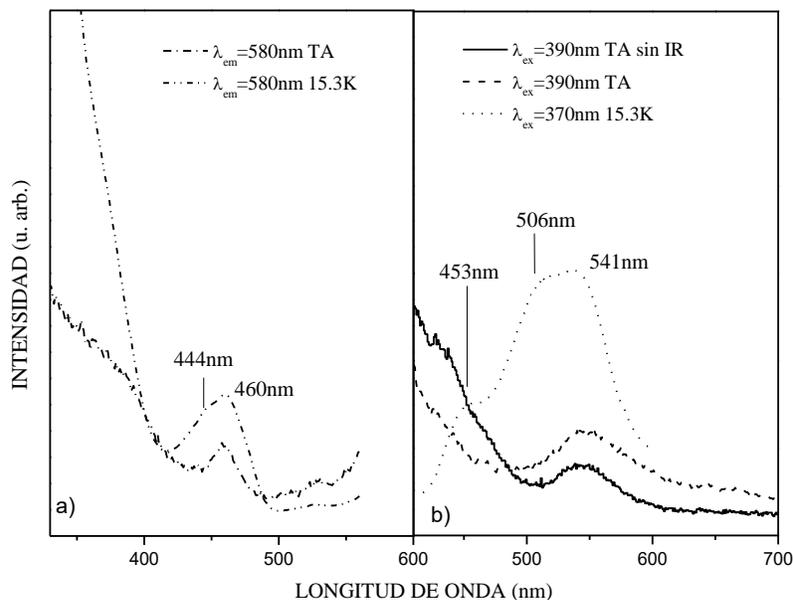


Figura 3.35: Espectros de excitación a) y emisión b) de muestra de KCl:AgCl(.5%M) medidos a temperatura ambiente.

3.5 Cristales con cobre y plata

3.5.1 Absorción óptica

La figura 3.36 presenta espectros de cristales impurificados con cobre, plata y doblemente impurificados con cobre y plata introducidos desde el fundente como CuCl y AgCl, las mediciones se realizaron recién crecidos. Los espectros de la figura 3.36 a) se hicieron a TA y los de la figura 3.36 b) a 14K. Comparando los espectros de la mezcla de impurezas con los de una impureza, encontramos que, en el cristal doblemente impurificado, se presentan las bandas correspondientes a ambas impurezas, pero en forma independiente. En ambas figuras se puede observar una banda que se encuentra aproximadamente en 282nm en el espectro de la muestra impurificada con cobre, por lo que dicha banda puede ser originada por un agregado de cobre.

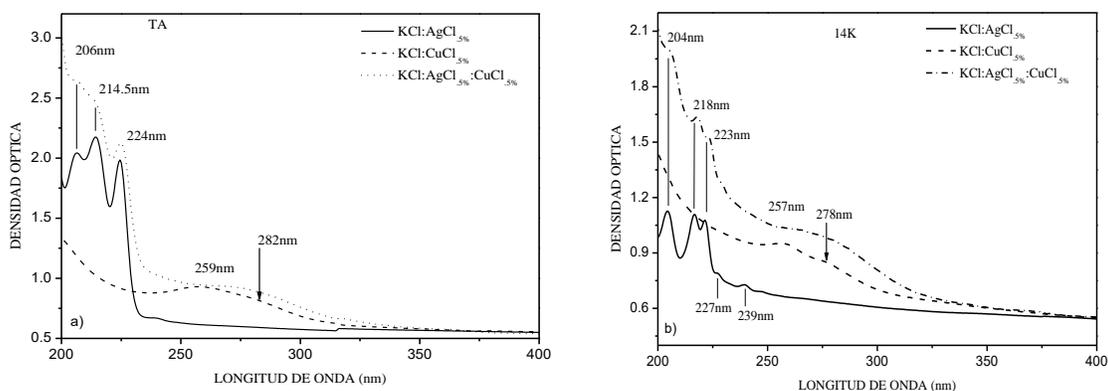


Figura 3.36: Espectros de absorción en cristales KCl con iones de cobre y plata incorporados. En las gráficas se incluyen los espectros observados para una sola impureza. Se señalan los picos de absorción más evidentes.

3.5.2 Fotoluminiscencia

En la figura 3.37 se presenta un análisis de la respuesta óptica de los cristales doblemente impurificados con cobre y plata. Tomando como referencia la absorción del Cu^+ en KCl, se excita el cristal con 260nm. Bajo esta excitación el material presenta un espectro de emisión con dos bandas anchas con máximos en 390 y 435nm. Estas dos emisiones tienen los espectros de excitación 1 y 2 que se presentan en la figura. En los espectros de excitación 1 y 2 se puede ver que son tres las bandas relacionadas con estas emisiones, que se encuentran

alrededor de 262, 272 y 282nm. La excitación de 282nm genera el espectro de emisión (curva 6 de la figura) con máximos en ~400 y 466nm diferente a los espectros 4 y 5 descritos anteriormente. Podríamos decir que la banda de 390nm corresponde a los iones de Cu^+ y las bandas de 272 y 282 en los espectros de excitación se han visto en cristales de $\text{KCl}:\text{Cu}$ pero con menos intensidad que la de 262nm, por lo que pudieran corresponder a compuestos de cobre.

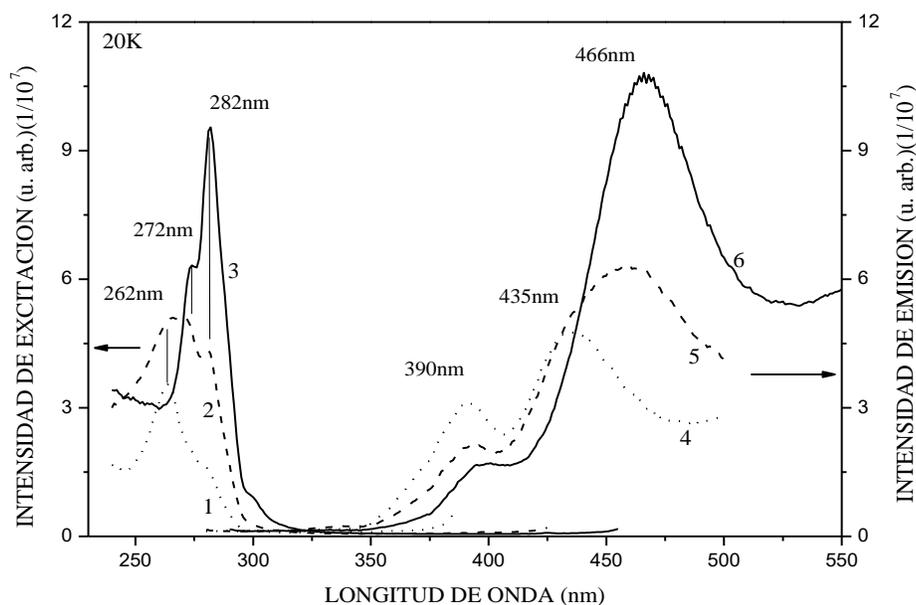


Figura 3.37: Espectros de Excitación y Emisión de $\text{KCl}:\text{CuCl}:\text{AgCl}$.

Comparando con los espectros de $\text{KCl}:\text{Cu}$ y $\text{KCl}:\text{Ag}$, se observa que aparece una banda en 272nm, por arriba de la banda de $\text{KCl}:\text{Cu}$ además de las bandas asociadas a Cu^+ y a Ag^+ , aunque las asociadas a Ag^+ no presentan la resolución que tienen en $\text{KCl}:\text{Ag}$. Al parecer, la banda de 272nm corresponde a la transición de centros de Cu^{2+} , es decir a parejas de iones de Cu^+ con un electrón menos.

Las medidas anteriores no presentan bandas de absorción o emisión que indiquen una interacción entre los iones de cobre y los de plata. Pareciera que están aislados.

Tabla 3.1: Posición espectral de las bandas de absorción de muestras irradiadas y no-irradiadas de muestras impurificadas con AgCl.

	Bandas de absorción óptica (nm) Cristal no-Irradiado	Bandas de absorción óptica (nm) Cristal Irradiado	
KCl:AgCl (0.5%)	285	285, 425 (np), 560 (F)	La banda de 285 nm crece al doble
KCl:AgCl		340 (Ag_a^0), 345 (Ag_F^0), 440(Ag_k^0), 560 (F)	Posiciones de las bandas de absorción en KCl:AgCl (Irradiados con RX) [66]
Nanopartículas de Plata metálica		400-410 (10 y 40nm) 510 (50-60nm)	Bandas anchas
Np de plata metálica		Max. =423 a 454nm ancho (325 a 700nm)	Np de plata metálica

3.6 Efectos de la Irradiación en cristales

3.6.1 Cristales irradiados con radiación beta

La exposición de una muestra envejecida a la radiación ionizante genera electrones libres y huecos, que al ser estimulados térmicamente dan lugar a luminiscencia. Las curvas de TL obtenidas de muestras irradiadas con rayos betas se muestran en la figura 3.38, 3.40 y 3.42. Como se puede ver en la figura 3.38, los máximos de intensidad se presentan a 76, 124 y 154°C, en la figura 3.40 se puede ver un máximo de intensidad a 117, 127 y 132°C y en la figura 3.42 se presentan dos máximos que se encuentran en 107, 126, 139 y 154°C. Para diferentes tiempos de exposición a la radiación, los máximos de intensidad se presentan a las mismas temperaturas, lo cual significa que las trampas de electrones y huecos parecen ser los mismos. Las trampas para electrones y huecos generan el mismo tipo de defectos para cualquier dosis de radiación dada a razón constante desde un segundo hasta 80 segundos. Sin embargo, la intensidad de estos máximos depende del tiempo de exposición. En el inset de la figura 3.38, 3.40 y 3.42 hemos graficado la intensidad de las componentes de la curva de TL como función del tiempo de exposición. Estas componentes se han obtenido por deconvolución de las curvas de TL (ver figura 3.39, 3.41 y 3.43), lo cual se hizo utilizando la cinética de primer orden del modelo de Randall y Wilkins [37].

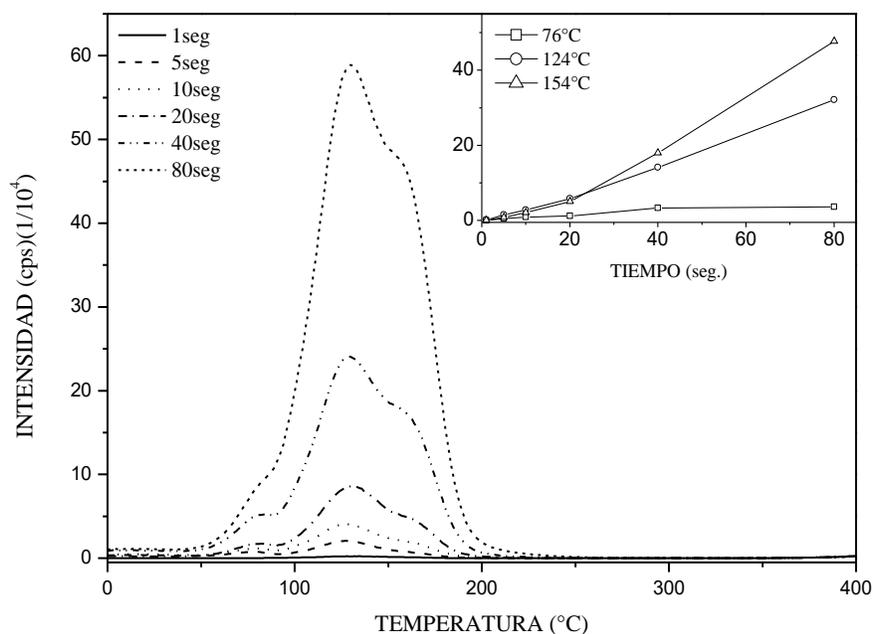


Figura 3.38: Curvas de TL generadas por diferentes tiempos de exposición a la radiación beta sobre una muestra de KCl:CuCl(.5%M). En el inset se presenta la Intensidad como función del tiempo de exposición para tres componentes de las curvas de TL.

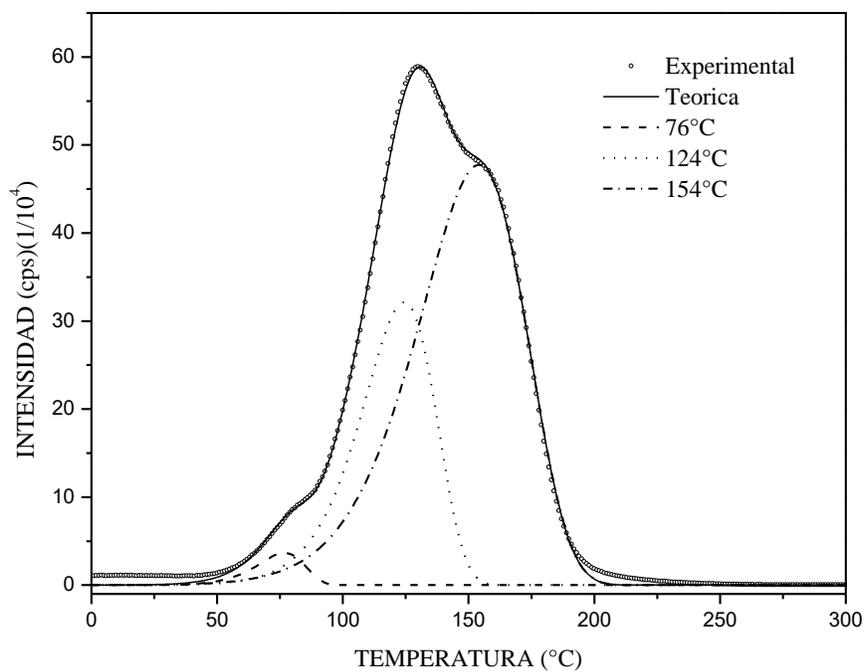


Figura 3.39: Deconvolución de la curva de TL de una muestra de KCl:CuCl(.5%M) expuesta a radiación beta durante 80 segundos.

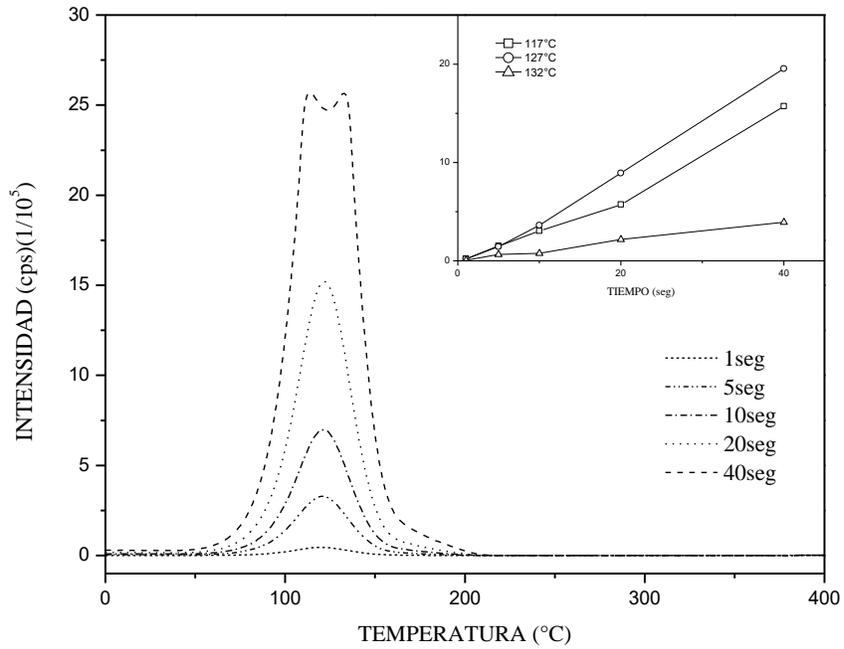


Figura 3.40: Curvas de TL de una muestra de KCl:Ag(.5%M) irradiada con betas con diferentes tiempos de exposición.

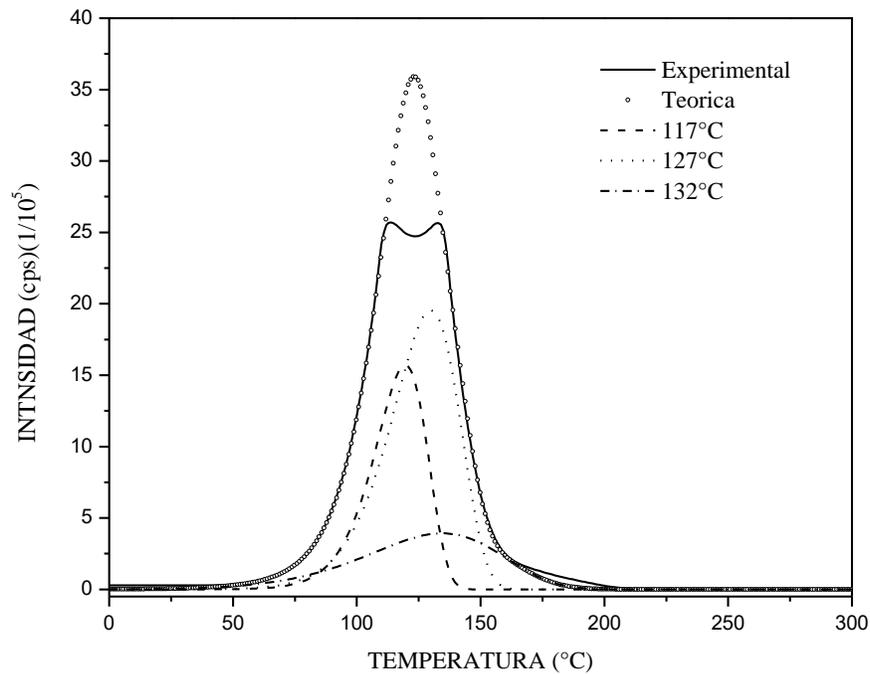


Figura 3.41: Deconvolución de la curva de TL de una muestra de KCl:Ag(.5%M) expuesta a radiación beta durante 40 segundos.

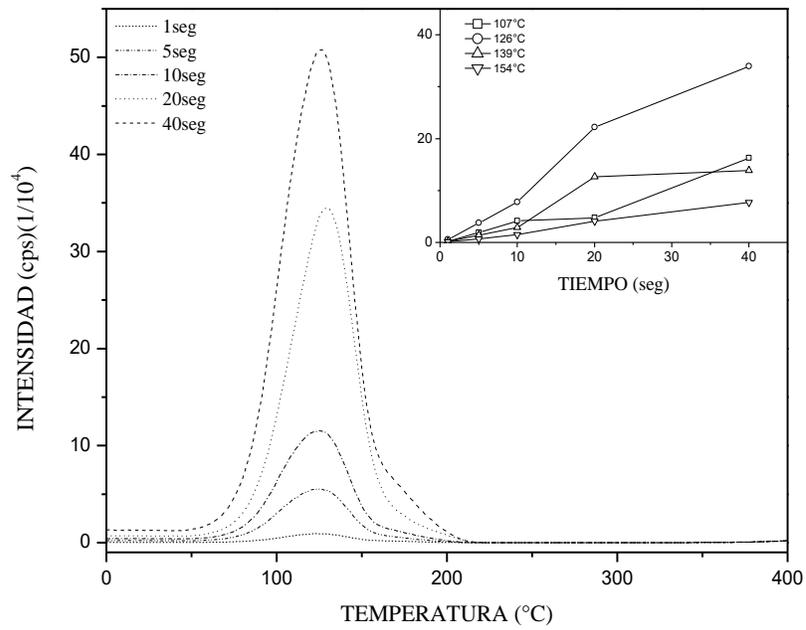


Figura 3.42: Curvas de TL de una muestra de KCl:Cu(.5%M):Ag(.5%M) irradiada con betas con diferentes tiempos de exposición.

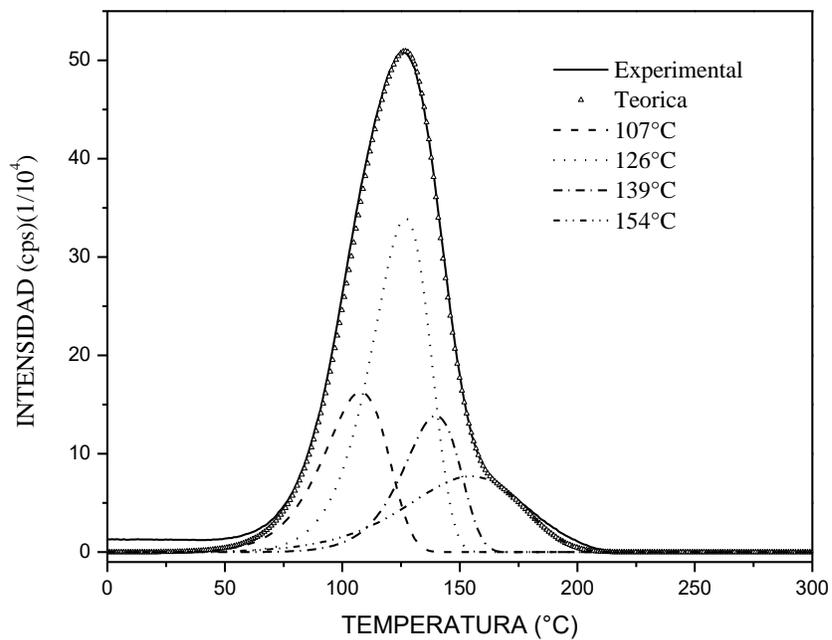


Figura 3.43: Deconvolución de la curva de TL de una muestra de KCl:Cu(.5%M):Ag(.5%M) expuesta a radiación beta durante 40 segundos.

3.6.2 Cristales irradiados con radiación Ultravioleta.

3.6.2.1 KCl:CuCl

En la figura 3.44 se muestran curvas de TL de muestras envejecidas, la curva de línea sólida que es de una muestra sin irradiar, aparece un pico en 287°C que podría ser inducido por autoirradiación o por luz ambiental. La curva de línea punteada es de una muestra recién crecida e irradiada con una longitud de onda de 260nm, esta curva muestra dos picos que se encuentran en 70 y 138°C, donde el más intenso es el de 70°C. En este caso puede observarse que el pico de 287°C es menor que en la muestra no-irradiada. Por último, la curva de línea a trazos es la misma muestra anterior, pero con calentamiento previo, esta curva muestra los picos de 70 y 138°C, siendo el de 138°C el más intenso, y el pico de 287°C se ve reducido. En la figura 3.45 se grafica la dependencia de la intensidad de las emisiones termoluminiscentes con respecto a la longitud de onda de irradiación. Los valores de intensidad no han sido corregidos por la intensidad del espectro. Puede verse que con longitudes de onda de irradiación menor a 300nm la intensidad de los picos es mayor que con longitudes de onda de irradiación mayores a 300nm. Esto significa que en el primer caso se atrapa una mayor cantidad de pares e-h que en el segundo caso. En el rango de 300 a 400nm, la intensidad se comporta como el espectro de absorción. Muchas veces, las muestras almacenadas no están protegidas de la luz ambiental que contiene un poco de radiación ultravioleta, la cual podría generar ionización al interior de las mismas. Y, por otra parte, materiales como el KCl contienen isótopos radiactivos al interior del cristal que emiten radiaciones muy energéticas causantes de ionizaciones también al interior del cristal por lo que se denominan auto-irradiaciones. Por esta razón, normalmente antes de hacer análisis de los efectos de la irradiación por fuentes externas a las muestras se les hace un calentamiento previo y se registra la termoluminiscencia que pudiera presentarse. Si aparecen emisiones de luz termo-estimulada, seguramente se debe a alguna de las causas señaladas anteriormente. Por ejemplo, en muestras de KCl:Cu no expuesto a radiación externa se observa una emisión a 287°C que pudo ser inducida por un proceso de auto-irradiación o luz ambiental.

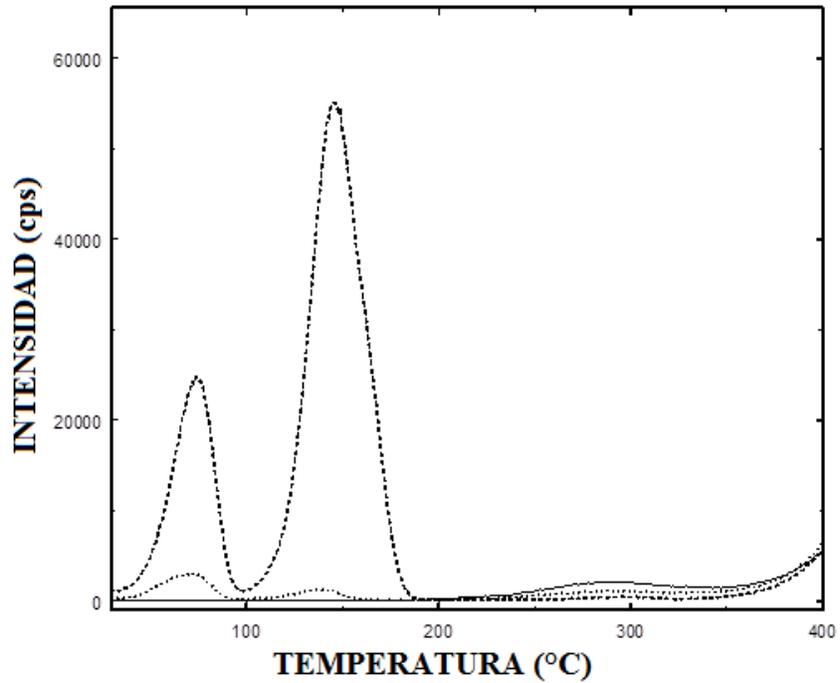


Figura 3.44: Curvas de TL de muestras con diferentes tratamientos térmicos previos a la irradiación de la muestra. La línea sólida es de una muestra envejecida a temperatura ambiente sin irradiación; la línea punteada corresponde a una muestra envejecida a temperatura ambiente irradiada con luz UV de 260nm, y la línea a trazos corresponde a una muestra calentada previamente en una medida de TL y después irradiada con 260nm.

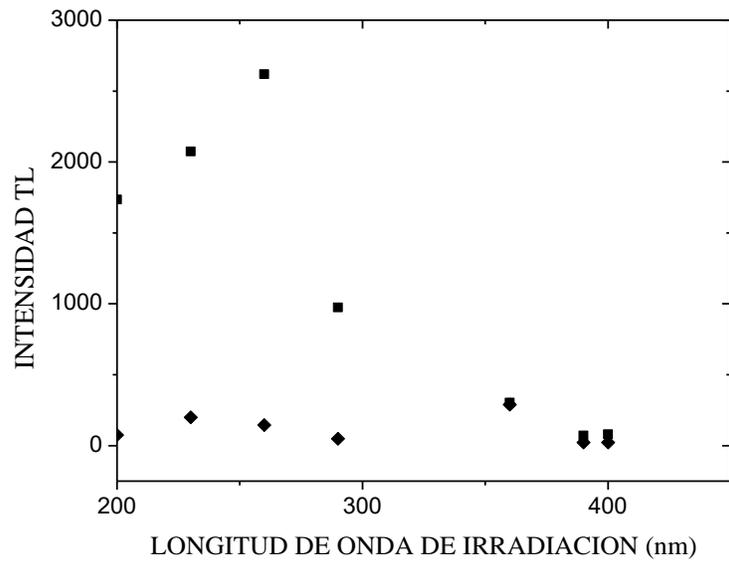


Figura 3.45: Intensidades de TL integrada para irradiaciones de diferentes longitudes de onda.

Al repetirse el calentamiento de la muestra ya no se ha presentado otra emisión. Esto significa que los electrones y huecos que se encontraban atrapados en la muestra almacenada fueron recombinados en un primer calentamiento. Este método de evacuación de las trampas es conocido como blanqueo térmico, con lo cual las trampas quedan listas para ser llenadas en otra irradiación de la muestra.

Una vez que las muestras se han blanqueado comparamos la disponibilidad de trampas en muestras que han recibido diferente tratamiento térmico como es el efecto que tiene irradiar una muestra que ha estado guardada por mucho tiempo contra una muestra recién calentada, calentando de 30 a 400°C a una rapidez de 5°C/s. Se supone que este calentamiento es tan rápido que no deberían cambiar las trampas que tiene la muestra. Pero si esas trampas están dentro de los agregados o en la periferia de los agregados de iones de cobre que se encuentran en la muestra, el número y el tipo de trampas cambiará y la respuesta termoluminiscente será un reflejo de dichos cambios. Para esto irradiamos muestras con diferente tratamiento térmico con luz de 260nm a intervalos de tiempo constante. La muestra muy envejecida muestra dos picos en 70 y 138°C, donde el más intenso es el de 70°C, también aparece emisión en 287°C, pero es menor que en una muestra no irradiada. Al repetir la irradiación de la misma muestra, se incrementan los picos de 70 y 138°C, siendo ahora más intenso el de 138°C, mientras que el de 287°C se reduce fuertemente. En muchos casos, la temperatura indica la profundidad de la trampa. Por esto, podemos decir que cuando las muestras se almacenan tienden a retener solo los electrones y huecos de trampas más profundas (las de 287°C). Estas trampas van desapareciendo conforme damos más calentamientos a la misma muestra. Mientras esto ocurre con las trampas más profundas, también aumenta la cantidad de trampas menos profundas. Para ver el efecto de la energía de los fotones en la formación de pares electrón-hueco, las muestras se irradiaron a diferentes longitudes de onda entre 200 y 500nm. Las longitudes de onda se extendieron más allá de la región ultravioleta para determinar el borde del espectro formador de pares electrón-hueco. Para cada material, la primera curva de TL se obtuvo para una irradiación con radiación UV con una longitud de onda de 200nm durante 10 segundos. Inmediatamente después la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente. Luego se irradió con 205nm y se midió la termoluminiscencia y así continúa la secuencia hasta irradiar con 500nm. En cada medida, se observó una luminiscencia persistente con

intensidad inferior a la señal de TL, la cual fue eliminada antes de hacer el análisis de la intensidad de TL. Esta señal de luminiscencia persistente es ocasionada por la recombinación de pares electrón-hueco que no quedan bien ligados a alguna trampa. La figura 3.46 es un ejemplo de las variaciones de intensidad de TL en el intervalo de 200 a 400nm de una muestra que contiene muchos agregados al empezar el ciclo de TL.

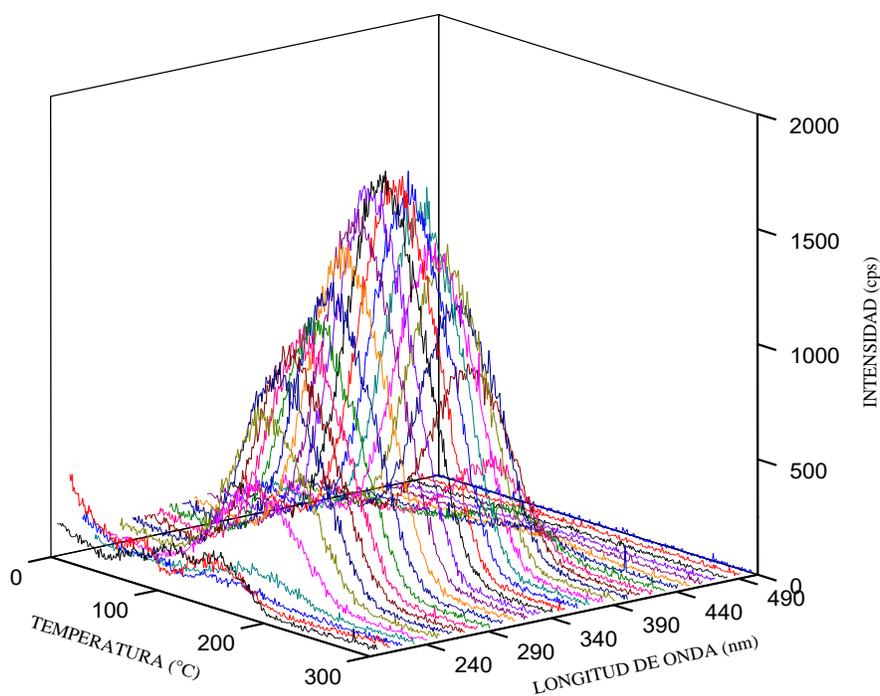


Figura 3.46: Curvas de TL de KCl:Cu obtenidas para diferentes longitudes de onda de irradiación.

La figura 3.46 muestra el conjunto de curvas de TL para irradiaciones de 200 a 500nm en una muestra típica de KCl:CuCl. En la figura 3.47 se presentan dos de las curvas de la figura 3.46 sobre un plano que permite comparar las formas de las curvas; una curva corresponde a la irradiación con alta energía (menor longitud de onda) y la otra a menor energía (mayor longitud de onda). En la primera se resuelven al menos dos bandas, mientras que en la segunda la intensidad de una de las bandas es tan grande que no permite ver la presencia de la otra banda. Algo similar ocurre en las curvas de KBr:Cu (figuras 3.49). Tratando de obtener información sobre los efectos del afterglow y de los centros participantes en la recombinación se hizo una medida del decaimiento de la emisión de 450nm. El resultado se muestra en la figura 3.48.

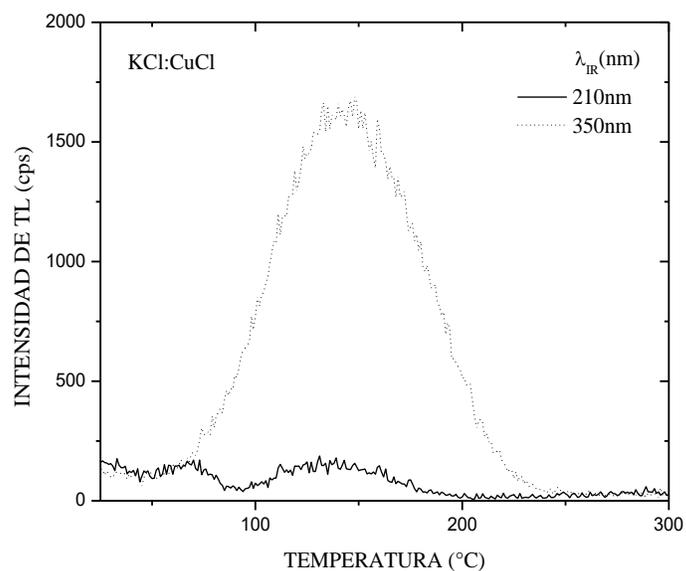


Figura 3.47: Curvas de TL de KCl:CuCl tomadas de la figura 3.46 para diferentes longitudes de onda de irradiación.

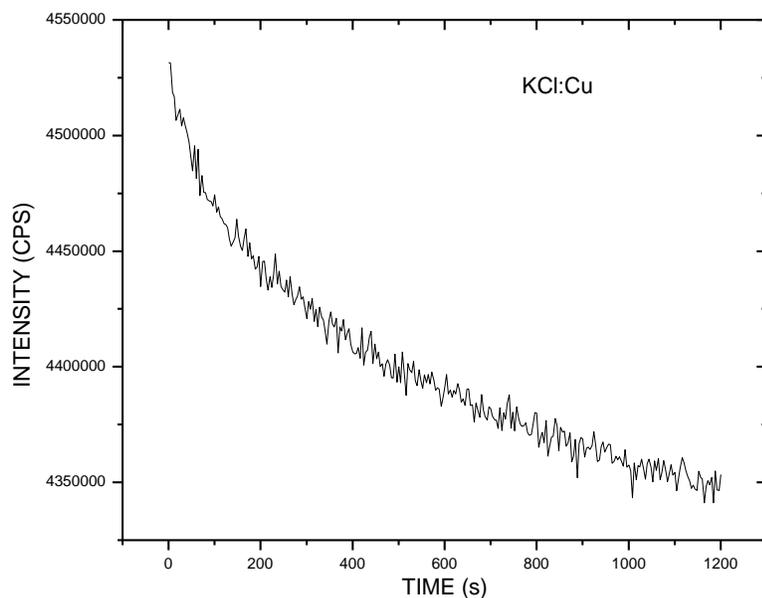


Figura 3.48: Decaimiento de la luminiscencia en una muestra de KCl:Cu cuando uno irradia 10 min con 360nm y mide la luminiscencia de 450nm después de esta irradiación.

3.6.2.2 KBr:CuCl

La curva de TL de KCl:Cu irradiado con 210nm está compuesta por al menos dos picos de TL a 70°C y 136°C (figura 3.47) siendo este último el más intenso. Una composición similar de picos se presentó en las curvas de TL de KBr:Cu (ver figura 3.49). Con irradiaciones de longitud de onda entre 200 y 210nm las curvas de TL de KBr:Cu irradiado muestran dos picos a 110 y 147°C. El último pico presenta una disminución de la intensidad (figura 3.50) y después de 280°C la estructura de los picos se pierde casi totalmente.

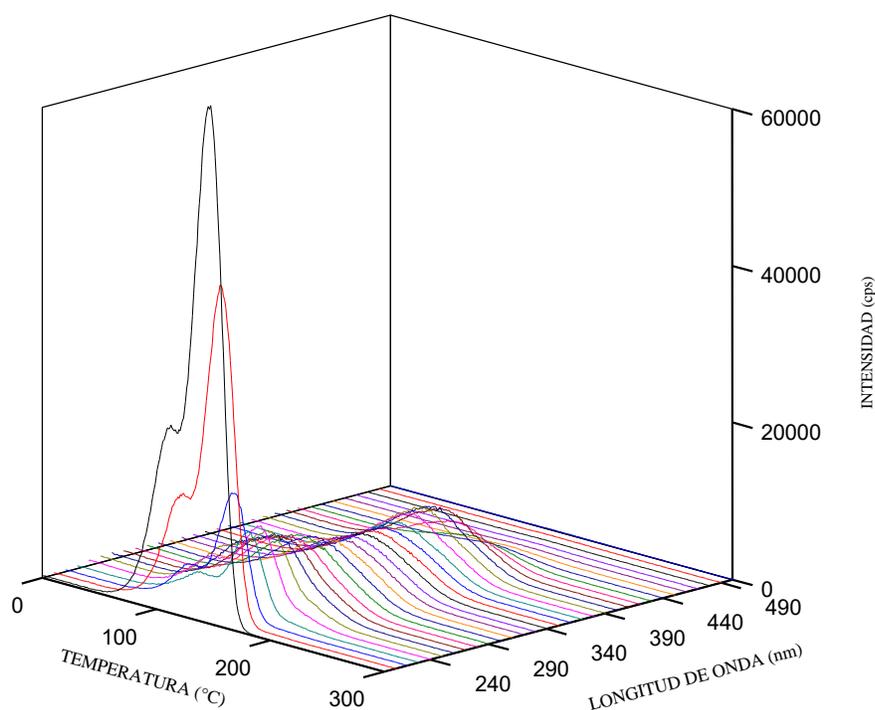


Figura 3.49: Curvas de TL de KBr:Cu para diferentes longitudes de onda de irradiación.

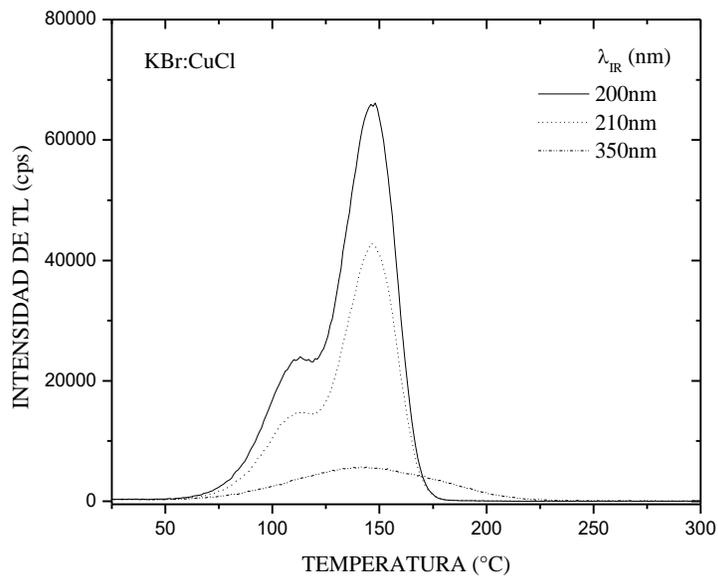


Figura 3.50: Curvas de TL de KBr:CuCl obtenidas para diferentes longitudes de onda de irradiación.

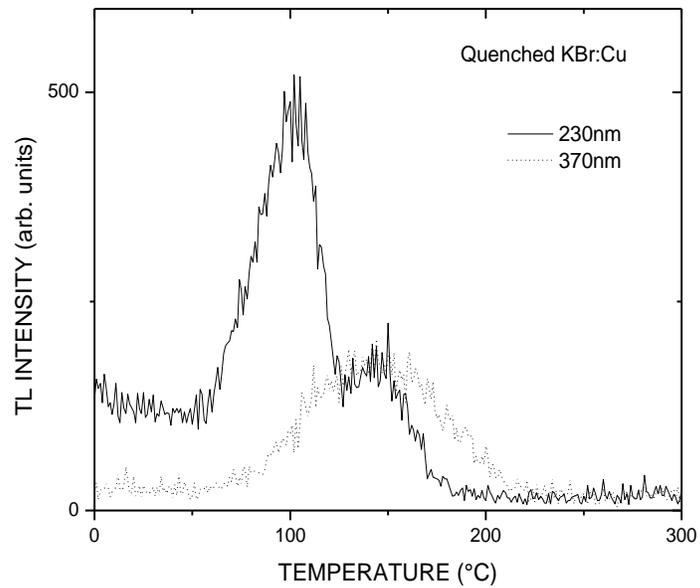


Figura 3.51: Curvas de TL de una muestra de KBr:Cu recién calentada a 500°C, para diferentes longitudes de onda de irradiación.

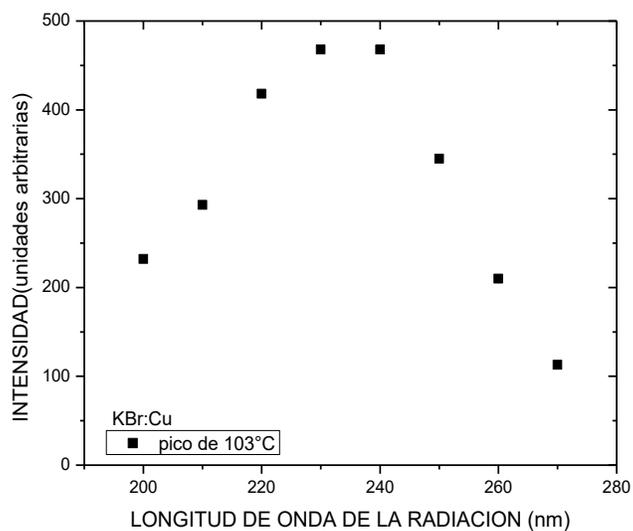


Figura 3.52: Intensidad del pico de 103°C para una muestra de KBr:CuCl con diferentes longitudes de onda de irradiación.

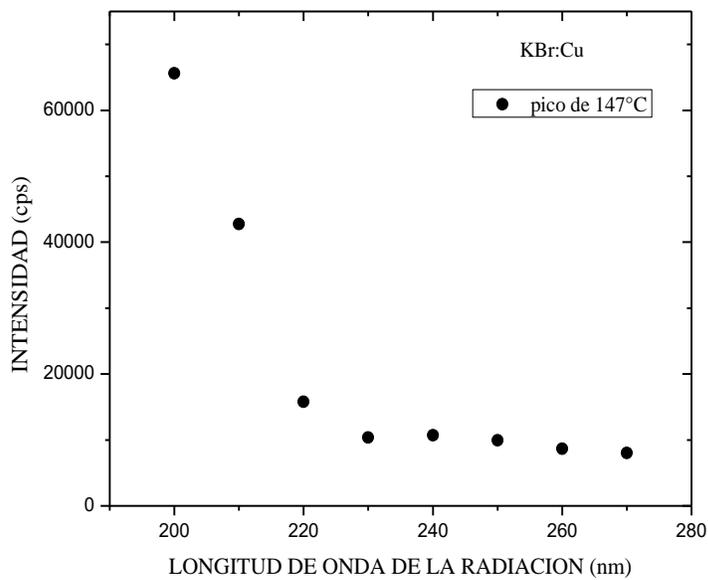


Figura 3.53: Intensidad del pico de 147°C para una muestra de KBr:CuCl con diferentes longitudes de onda de irradiación.

La figura 3.51 muestra curvas de TL de KBr:Cu (recién calentado de 500°C) irradiado con 230 y 370nm que muestran la diferencia entre las temperaturas de recombinación de defectos inducidos por la radiación. La figura 3.52 presenta la variación de intensidad como función de la longitud de onda de irradiación entre 200 y 280nm para el pico de 103°C. La figura 3.53 presenta la variación de la emisión de 147°C en el mismo intervalo de longitudes de onda. Cuando la muestra se irradia con 230nm la mayor parte de los defectos inducidos se recombinan a menos de 100°C, en cambio, cuando se irradia con 370nm los defectos inducidos se recombinan a temperaturas entre 100 y 200°C. Esto sugiere que no se trata del mismo tipo de defecto generado. Y como las energías de irradiación son diferentes, entonces, basándonos en los espectros de absorción, consideramos que los defectos en el cristal irradiado con 230nm se relacionan con los iones de Cu^+ . La intensidad mostrada no toma en cuenta la intensidad de la lámpara. Puede verse que irradiaciones con longitudes de onda inferiores a 300nm dan lugar a una intensidad de TL mayor que para las otras. Esto significa que los fotones de este rango de longitudes de onda tienen mayor poder ionizante y los pares $e-h$ encuentran trampas más efectivas a diferencia de lo que ocurre con las irradiaciones con luz del rango de 300-400nm. En este rango, los fotones tienen menos energía y producen menos pares $e-h$ o también puede ocurrir que las trampas cercanas al lugar de la generación de los pares $e-h$ son menos efectivas y esto reduce la intensidad de TL.

Es notable que el máximo de las variaciones de la emisión de 100°C ocurra para 230nm. Que ocurre con el pico de 147°C. Este pico solo es intenso cuando la irradiación es alrededor de 200nm, por lo que pudiera estar relacionado con la intervención del host (KCl) en la formación de defectos. Durante la irradiación con 360nm se forman pares $e-h$ y de estos algunos pares se recombinan después de la irradiación dando lugar a una luminiscencia de 450nm (afterglow). La longitud de onda de irradiación corresponde a la región de absorción de los agregados o nanopartículas de CuCl dentro del KCl. La emisión de 450nm corresponde a la emisión de los agregados conteniendo Cu que no participa en la absorción de 254nm.

Puede verse que la presencia de cobre en los cristales produce las absorciones de 254 y 265nm en KCl and KBr, respectivamente. Estas bandas han sido adscritas a las transiciones electrónicas $3d^{10} - 3d^9 4s$ de iones Cu^+ que ocupan sitios de iones alcalinos. En KCl:CuCl se

encuentran bandas adicionales en 416 y 446nm asociadas a agregados de CuCl incluyendo nanoestructuras. El calentamiento de las muestras a 500°C, por períodos largos de tiempo, causa que la intensidad de las bandas de Cu⁺ aumente mientras las bandas de agregados disminuyen. Antes de calentar las muestras envejecidas a temperatura ambiente contienen algunos agregados. Después de calentar, los iones de Cu⁺ de estos agregados se convierten en iones “libres” dejando menos cantidad de agregados o disminuyendo el tamaño de los mismos y aumentando la población de iones de Cu⁺ aislados. A pesar de los efectos de temperatura en la estabilidad de los agregados, persiste la creación de defectos. Esto sugiere que la absorción de iones de Cu⁺ solamente se muestra cuando tales iones están fuera de los agregados CuX. También se observa que tanto los fotones de energía de la región de la banda de Cu⁺ como los de la región de la banda de CuX producen pares e-h. Lo cual es indicativo de que existen dos tipos de centros de creación e-h con diferentes energías de ionización. Uno localizado alrededor de iones de Cu⁺ aislados, mientras que los otros se encuentran dentro de los agregados.

Los resultados descritos anteriormente muestran algunas diferencias con los reportados por Delgado y Li porque estos autores no toman en cuenta la absorción de agregados en la región espectral de 300 a 400nm correspondientes a las nanopartículas [62, 63]. Por otra parte, la fotoionización en nanopartículas también se puede lograr con fuentes de irradiación de menor intensidad lo cual amplía las posibilidades de aplicación de este tipo de materiales denominados materiales fotoestimulables [65].

Las bajas intensidades en muestras con tratamiento térmico a altas temperaturas (500°C) indican que las muestras envejecidas por largo tiempo tienen mayor probabilidad de formar pares *e-h*. Para explicar este resultado, se supone que primero debe existir un compuesto capaz de absorber una baja energía de ionización y segundo que los productos de ionización deben encontrar las trampas donde puedan estabilizarse.

De acuerdo con los resultados, KCl:Cu and KBr:Cu son sensibles a una región muy amplia del espectro electromagnético debido a la presencia de agregados de CuX inmersos en KCl y KBr, y esto los convierte en buenos candidatos para aplicaciones dosimétricas de radiación

UV. Iones Cu^+ y agregados CuX , así como sus cambios inducidos por tratamientos de alta temperatura se han relacionado con la respuesta de intensidad de termoluminiscencia en KCl y KBr dopado con cobre. La señal termoluminiscente se observa en una amplia gama de la región UV incluyendo la absorción de iones Cu^+ y agregados CuX . De acuerdo con estos resultados, estos materiales son sensibles a una región muy amplia del espectro electromagnético UV debido a la presencia de agregados de CuX y pueden ser considerados como buenos candidatos para aplicaciones dosimétricas.

CONCLUSIONES

Del análisis de las imágenes obtenidas de algunas muestras con cobre depositado en la superficie se desprende que este tipo de muestras presenta en la superficie la formación de nanopartículas y micropartículas. De acuerdo a los espectros de absorción de estos materiales se encuentra que los tratamientos térmicos producen un fenómeno de difusión para los iones de Cu^+ tal que se hace visible la banda asociada a este tipo de ion, indicando que los iones de Cu^+ pueden ocupar sitios de catión en el cristal.

En resumen, los espectros de emisión y excitación revelan la presencia de iones “aislados” Cu^+ y al menos dos tipos de agregados caracterizados por sus emisiones en 416 y 446nm, siendo el último más sensible al calentamiento. De “temperatura ambiente” a 100°C se da un proceso de agregación indicado por la pérdida de emisión de Cu^+ y de 100 a 300°C los agregados pierden iones Cu^+ .

En este trabajo se observaron corrimientos en la energía del excitón en cristales con Cu, uno de estos corrimientos se presentó en muestras a baja temperatura, mostrando que se encontraban diferentes tamaños de partículas; otro de estos corrimientos en la energía fue ocasionado por el cambio en la temperatura. Y otro más por el cambio en la concentración en cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

El efecto de fusión de las nanopartículas de CuCl observado en vidrios no es reproducible en los cristales halogenuros alcalinos. La nanopartícula en vidrio se encuentra confinada al espacio del tamaño mismo que si se tiene de forma sólida o líquido el volumen no cambia. En el interior de un cristal halogenuro alcalino, al aumentar la temperatura tiene la posibilidad de difundirse en la red cristalina y así perder parte del material del que se compone la nanopartícula.

Los espectros de emisión y excitación revelan la presencia de al menos dos tipos de agregados caracterizados por sus emisiones en 416 y 446nm, siendo el último más sensible al calentamiento. De TA a 100°C desarrolla un proceso de formación y de disolución de 100 a 300°C . Las nanopartículas son agregados de tamaño nanométrico.

Se logró observar el comportamiento excitónico en cristales mixtos $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ contaminado con CuCl en función de la concentración de Br y encontramos que dicho comportamiento es muy similar al mostrado en la literatura para películas mixtas del compuesto $\text{CuCl}_{1-x}\text{Br}_x$. Y podemos concluir que en cristales mixtos se pueden formar nanopartículas mixtas, aunque tengan una razón de halógenos diferentes al cristal.

En el caso de cristales de $\text{KCl}:\text{Cu}$, la irradiación con radiación beta produce resultados de TL similares a los que producen los rayos X o los rayos gamma ya que los picos de TL son muy cercanos a los que se producen con esas otras irradiaciones. La TL de muestras de $\text{KCl}:\text{Cu}$ y $\text{KBr}:\text{Cu}$ irradiadas con UV muestra que los fotones de la región espectral de 200 a 230nm produce unos picos de temperatura menor a 100°C , mientras que los fotones de menor energía de la región de 230 a 400nm produce picos de mayor temperatura pero con menos intensidad.

En cristales de KCl con impurezas de plata, los espectros de absorción indican que la radiación beta genera centros F , Ag^{2+} y Ag^0 . La banda asignada a Ag^0 podría ser debida a nanopartículas de plata metálica que se forman durante la irradiación porque coincide con la absorción de nanopartículas de plata medida en otros materiales. Sin embargo, todos los centros generados por la irradiación desaparecen con el calentamiento.

De acuerdo con los resultados de TL, los cristales de KCl y KBr impurificados con cobre presentan el atrapamiento de pares $e-h$ generados cuando son irradiados con una longitud de onda de la región UV entre 200 y 400nm debido a la presencia de iones Cu^+ y agregados de CuX .

En cristales doblemente dopados, se observaron espectros de fotoluminiscencia que indican que se forman nanopartículas conteniendo Cu o conteniendo Ag , pero no se obtuvo evidencia óptica de la formación de nanopartículas conteniendo ambas impurezas. Tampoco se observó una transferencia de energía, mostrando que el cobre y la plata presentan una actividad óptica independiente.

REFERENCIAS

1. F. Bassani, R. S. Knox and W. B. Fowler: *Phys. Rev.* **137**(4A), A1217(1965).
2. W. Beall Fowler (editor): *Physics of Color Centers* Academic Press New York and London (1968).
3. R. Rodríguez, E. Muñoz, M. Barboza, R. Pérez y A. Clark: *Rev. Mex. Fís.* **37**(4), 784(1991).
4. E. Muñoz-Sandoval, R. Pérez-Salas y R. Rodríguez-Mijangos: *Rev. Mex. Fís.* **40**, 899(1994).
5. Y. Masumoto, K. Kawabata and T. Kawazoe: *Phys. Rev. B* **52**(11), 7834(1995).
6. Y. Masumoto, T. Kawazoe and T. Yamamoto: *Phys. Rev. B* **52**(7), 4688(1995).
7. S. Yano, T. Goto and T. Itoh: *J. Appl. Phys.* **79**(11), 8216(1996).
8. E. Hanamura: *Phys. Rev. B* **37**(3), 1273(1988).
9. M. Haselhoff, K. Reimann and H. J. Weber: *Eur. Phys. J. B* **12**, 147(1999).
10. M. Nakayama, A. Soumura, K. Hamasaki, H. Takeuchi and H. Nishimura: *Phys. Rev. B* **55**(15), 10099(1997).
11. Y. Wang and N. Herron: *Phys. Rev. B* **42**(11), 7253(1990).
12. L. M. Kraemer: *J. Chem. Phys.* **33**(4), 991(1960).
13. K. Takahiro, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, H. Naramoto, M. Sasase and Y. Itoh: *Nucl. Instrum. And Meth. Phys. Research B* **206**, 639(2003).
14. M. Samah, S. Mahtout, M. Bouguerra and M. A. Belkhir: *Phys. Scripta.* **69**, 351(2004).
15. Y. K. Yoon and W. T. Han: *J. Appl. Phys.* **82**(5), 2584(1997).
16. E. Hanamura: *Phys. Rev. B* **38**(2), 1228(1988).
17. Y. Masumoto, M. Yamazaki and H. Sugawara: *Appl. Phys. Lett.* **53**(16), 1527(1988).
18. Y. Masumoto, T. Kawamura and K. Era: *Appl. Phys. Lett.* **62**(3), 225(1993).
19. T. Takagahara and E. Hanamura: *Phys. Rev. Lett.* **56**(23), 2533(1986).
20. T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara and C. Gourdon: *Sol. Stat. Com.* **73**(4), 271(1990).
21. M. Nakayama, H. Ichida and H. Nishimura: *Condens. Matter* **11**, 7653(1999).
22. S. Park, G. Jeon, H. Kim, I. Kim and K. Jang, J. Korean: *Phys. Soc.* **34**(2), 168(1999).
23. T. Itoh, M. Nishijima, A. I. Ekimov, C. Gourdon, Al. L. Efros and M. Rosen: *Phys. Rev. Lett.* **74**(9), 1645(1995).
24. M. Cardona: *Phys. Rev.* **129**(1), 69(1963).

25. N. Thantu, R. S. Schley and B. L. Justus: *Opt. Com.* **220**, 203(2003).
26. L. Bosi, F. L. Bosi, D. Gallo and M. Zelada: *Phys. Stat. Sol. (b)* **223**, 821(2001).
27. H. Chermette and C. Pedrini: *J. Chem. Phys.* **75**(4), 1869(1981).
28. R. Oggioni and G. Spinolo: *Phys. Rev.* **131**(3), 1114(1963).
29. R. Oggioni and P. Scaramelli: *Phys. Stat. Sol.* **9**, 411(1965).
30. R. Rodriguez-Mijangos, R. Pérez S., M. Barboza F. and C. Ruiz-Mejia: *Rad. Eff. Def. Solids* **127**, 101(1993).
31. F. Jaque, J. Hernandez A., H. Murrieta S. and J. Rubio O.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**(1), 249(1982).
32. S. Alvarez-García and T. M. Pitors: *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 181(2005).
33. R. J. Potton: *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 10283(1998).
34. Charles Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, sixth edition.
35. Handbook of Chemistry and Physics, 73RD edition.
36. David K. Ferry and Stephen M. Goodnick: *Transport in Nanostructures*, publicado por Sindicato de la Universidad de Cambridge en 1997.
37. Thermoluminescence of solid, McKeever, S. W. S. 1985.
38. T. Itoh, Y. Iwabuchi, and T. Kirihara: *Phys. Stat. Sol. (b)* **146**, 531(1988).
39. H. Kishishita: *Phys. Stat. Sol. (b)* **55**(1), 399(1973).
40. Alkali Halides “A Handbook of Physical Properties” 2001.
41. T. Tsuboi: *Phys. Rev. B* **21**(12), 5846(1980).
42. L. Delgado and J. L. Alvarez Rivas: *Phys. Rev. B* **23**(12), 6699(1981).
43. M. Haselhoff* and H. J. Weber: *Phys. Rev. B* **58**(8), 5052(1998).
44. S. Yano and T. Goto, T. Itoh, A. Kasuya: *Phys. Rev. B* **55**(3), 1667(1997).
45. M. Bertolanccini: *J. Luminiscence* **14**, 281(1976).
46. T. Kawazoe and Y. Masumoto: *Phys. Rev. Lett.* **77**(24), 4942(1996).
47. T. Takahashi and T. Goto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**(2), 461(1968).
48. Y. Kato, C. In Yu and T. Goto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**(1), 104(1970).
49. Y. Li, M. Ohta and A. Nakamura: *Phys. Rev. B* **57**(20), R12673(1998).
50. G. Suyal, M. Mennig and H. Schmidt: *J. Mater. Chem.* **12**, 3136(2002).
51. L. F. Mollenauer and J. C. White: *Topics in Applied Physics* **59**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987.

52. E. Krätzing, T. Timusk, and W. Martienssen: *Phys. Status Solidi* **10**, 709 (1965).
53. J. Rubio O.: *J. Phys. Chem. Solids* **52**(1), 101(1991).
54. T. Goto and M. Ueta: *J. Phys. Soc. Jap.* **22**(2), 488(1967).
55. T. Goto, T Takahashi and M. Ueta: *J. Phys. Soc. Jap.* **24**(2), 314(1968).
56. S. Kim and R. Stanley Williams: *Phys. Rev. B* **35**(6), 2823(1987).
57. S. Nagasaka, M. Ikezawa and M. Ueta: *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 1540(1965).
58. R. Chen, S. W. S. McKeever: *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd (28 de diciembre de 1995).
59. Handbook of Thermoluminescence. C. Furetta. p 147 World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2003).
60. Y. V. G. S. Murti and K. R. N. Murthy: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1918(1974).
61. P. K. Bandyopadhyay, W. Russella Gary, K. Chakrabarti: *Radiation Measurements* **30**, 51(1999).
62. L. Delgado: *Radiation Effects and Defects in Solids* **73**, 45-51 (1983).
63. S. Li, Y. Wang, S. Zhao, Z. Xu, W. Xue: *Spectroscopy and Spectral Analysis* **25**(10), 1733-1735 (2005).
64. J. Manam and A. N. C. V. Rao: *Phys. Stat. Sol. (a)* **118**, K129-K132 (1990).
65. Y. Masumoto and S. Ogasawara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L623-L625 (1999).
66. T. Sakai, S. Nakamura, K. Inabe, N. Takeuchi: *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, 468 (1991).
67. P. G. Baranov, N. G. Romanov, V. A. Khramtsov, A. G. Badalyan, and R. A. Babunts: *Physics of the Solid State* **42**(12), 2231(2000).
68. A. Göbel, T. Ruf, M. Cardona, C. T. Lin, J. Wrzesinski, M. Steube, K. Reimann, J.-C. Merle and M. Joucla: *Phys. Rev. B* **57**(24), 15183(1998).
69. G. Natarajan, P. S. Maydannik, D. C. Cameron, I. Akopyan, and B. V. Novikov: *Appl. Phys. Lett.* **97**, 241905(1-3) (2010) “No tiene dependencia térmica”.
70. G. Natarajan, A. Mitra, S. Daniels, D.C. Cameron, P. J. McNally: *Thin Solid Films* **516**, 1439–1442 (2008).
71. H. J. Weber, J. Schreuer, and C. Popa-Varga: *Phys. Rev. B* **69**, 235419 (2004).
72. K. Yamanaka, K. Edamatsu, T. Itoh: *J. Luminescence* **76&77**, 256-9 (1998).
Quantum-size effects on the exciton excited states of CuCl nanocrystals.

73. K. Yamanaka, K. Edamatsu, T. Itoh: *J. Luminescence* **87&89**, 312-4 (2000). Excited state absorption of excitons confined in CuCl quantum dots.
74. A. Pérez-Rodríguez, M. Flores-Acosta, R. Rodríguez-Mijangos, and R. Pérez-Salas: *Rev. Mex. Fis.* **52**(2), 151(2006). Cu-halide nanoparticle formation by diffusion of copper in alkali halide crystals.
75. Y. Masumoto, T. Kawazoe, and T. Yamamoto: *Phys. Rev. B* **52**, 4688-91(1995). Observation of persistent spectral hole burning in CuBr quantum dots.
76. T. Goto, Tadatoshi Takahashi and Masayasu Ueta: *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 314-27 (1968). Exciton Luminescence of CuCl, CuBr and CuI single crystals.
77. Al. L. Efros and A. L. Efros: *Soviet Phys. Semiconductor* **16**, 772 (1982).
78. H. W. Etzel, J. H. Shulman, R. J. Ginther and E. W. Claffy: *Phys. Rev.* **86**, 1063(1952).
79. H. W. Etzel and J. H. Shulman: *J. Chem. Phys.* **22**(9), 1549(1954).
80. J. S. Nadeau: *J. Appl. Phys.* **37**, 1602(1966).
81. K. Fussgaenger, W. Martienssen and H. Bilz; *Phys. Stat. Sol.* **12**, 383(1965).
82. M. Enculescu, V. Topa, E. Vasile; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **191**, 433(2002).
83. L. E. Brus; *J. Chem. Phys.* **80**(9), 4403(1984).
84. T. Itoh, Y. Iwabuchi, and M. Kataoka; *Phys. Stat. Sol. (b)* **145**, 567(1988).
85. M. M. Alam, F. Olabanji Lucas, D. Danieluk, A. L. Bradley, S. Daniels, P. J. McNally; *Thin Solid Films* **564**, 104(2014).
86. G. C. Smith: *Phys. Rev.* **140**(1A), A221(1963).
87. M. S. Burberry and A. P. Marchetti: *Phys. Rev. B* **32**(2), 1192(1985).
88. M. Saidoh and N. Itoh; *J. Phys. Soc. Japan* **35**(4), 1122(1973).
89. H. Vogelsang, O. Husberg, U. Köhler and W. von der Osten; *Phys. Rev. B* **61**(3), 1847(2000).
90. R. H. Stulen and G. Ascarelli; *Phys. Rev. B* **15**(2), 1161(1977).
91. L. Oster, N. Kristianpoller, R. Chen and A. Katzir; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 1759(1993).
92. A. Goldmann; *Phys. Stat. Sol. (b)* **81**, 9(1977).

93. M. Ueta, T. Goto and T. Yashiro: *J. Phys. Soc. Japan* **20**(6), 1022(1965).
Luminiscence of CuCl Crystal and Its Correlation to the Exciton-II.
94. T. Koda, T. Murahashi, T. Mitani, S. Sakoda and Y. Onodera; *Phys. Rev. B* **5**(2),
1847(1972).
95. A. Mitra, L. O'Reilly, O. F. Lucas, G. Natarajan, D. Danieluk, A. L. Bradley, P. J.
McNally, S. Daniels, D. C. Cameron, A. Reader and M. Martinez-Rosas; *Phys. Stat.
Sol. (b)* **245**(12), 2808(2008).

APENDICE I

El Hamiltoniano para una partícula en un potencial $V(\vec{r})$ es de la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (1)$$

donde m es la masa de partícula, $\hat{\mathbf{p}} = i\hbar\nabla$ es el operador de momento y ∇ es el operador gradiente, el primer término representa la energía cinética del sistema y el segundo término es la energía potencia al que se encuentra sometida la partícula. Para un sistema de un electrón y un hueco es semejante al sistema de dos partículas, de manera que

$$\hat{H}_T = \hat{H}_e + \hat{H}_h + V_{int}(\vec{r}_{e-h}) \quad (2)$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla^2 + V_{int}(\vec{r}_{e-h}) + V(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad (3)$$

donde $V(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_h)$ es el potencial del electrón y el hueco y $V_{int}(\vec{r}_{e-h}) = -\frac{e^2}{\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}$ es el potencial de interacción Coulombiano entre el electrón y el hueco; $\vec{r}_{e-h} = |\vec{r}_e - \vec{r}_h|$ es la magnitud de la distancia entre el electrón y el hueco, m_e (m_h) es la masa del electrón (hueco). Si tratamos de limitar el espacio en donde se encuentre el par $e-h$. Tomando como región de interés la región donde $R > r_e, R > r_h$ y $V(r_e, r_h) = 0$, entonces el Hamiltoniano total del sistema es de la forma

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_h|} \quad (4)$$

Realizando un cambio de coordenadas para el análisis de confinamiento

$$\begin{aligned} r_{rel} &= r_e - r_h & r_{cm} &= \frac{m_e r_e + m_h r_h}{M} & M &= m_e + m_h \\ r_h &= r_{cm} - \frac{m_e}{M} r_{rel} & r_e &= r_{cm} + \frac{m_h}{M} r_{rel} \end{aligned}$$

donde r_{rel} y r_{cm} es la posición relativa y de centro de masa del par $e-h$; utilizando el cambio de coordenadas, calculamos el laplaciano para el electrón y el hueco en las nuevas coordenadas,

$$\nabla_e^2 = \frac{m_e^2}{M^2} \nabla_{cm}^2 + 2 \frac{m_e}{M} \nabla_{cm} \cdot \nabla_{rel} + \nabla_{rel}^2 \quad (5)$$

$$\nabla_h^2 = \frac{m_h^2}{M^2} \nabla_{cm}^2 - 2 \frac{m_h}{M} \nabla_{cm} \cdot \nabla_{rel} + \nabla_{rel}^2 \quad (6)$$

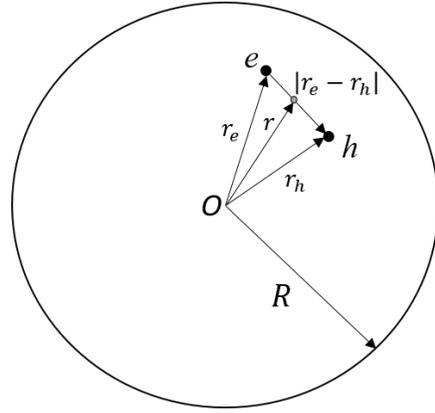


Figura 55: Posición esquemática del excitón en la región de interés para su análisis.

Con el laplaciano en las nuevas coordenadas, el Hamiltoniano del sistema se transforma en la suma de tres términos; el primero que toma en cuenta el movimiento del centro de masa y los dos restantes las coordenadas relativas del electrón y el hueco

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{cm}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{rel}^2 + V_{int}(r_{rel}) \quad (7)$$

aplicando una función $\psi(r_{cm}, r_{rel}) = \Phi(r_{cm})\varphi(r_{rel})$ al Hamiltoniano obtenemos como resultado la energía

$$E_T = E_{cm} + E_{rel} \quad (8)$$

Tomando en cuenta solo la parte radial, las ecuaciones resultantes tienen la forma

$$-\frac{1}{\Phi(r_{cm})}\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{cm}^2\Phi(r_{cm}) = E_{cm} \quad (9)$$

$$-\frac{1}{\varphi(r_{rel})}\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{rel}^2\varphi(r_{rel}) + \frac{1}{\varphi(r_{rel})}V_{int}(r_{rel})\varphi(r_{rel}) = E_{rel} \quad (10)$$

resolviendo la ecuación (9) para el centro de masa

$$-\frac{1}{\Phi(r_{cm})}\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{cm}^2\Phi(r_{cm}) = E_{cm,n}$$

el laplaciano es de la forma

$$\nabla_{cm}^2 = \frac{1}{r_{cm}^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r_{cm}^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r_{cm}^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r_{cm}^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

entonces la ecuación radial es

$$r_{cm}^2\frac{d^2}{dr^2}\mathbf{R}_n(r_{cm}) + 2r_{cm}\frac{d}{dr}\mathbf{R}_n(r_{cm}) + \left\{\frac{2Mr_{cm}^2}{\hbar^2}E_{cm,n} - l(l+1)\right\}\mathbf{R}_n(r_{cm}) = 0$$

haciendo $\alpha^2 = \frac{2M}{\hbar^2}E_{cm,n}$

$$r_{cm}^2\frac{d^2}{dr^2}\mathbf{R}_n(r_{cm}) + 2r_{cm}\frac{d}{dr}\mathbf{R}_n(r_{cm}) + [\alpha^2 - l(l+1)]\mathbf{R}_n(r_{cm}) = 0 \quad (11)$$

donde la ecuación (22) tiene la forma de una ecuación diferencial

$$x^2\frac{d^2}{dx^2}\mathbf{y} + 2x\frac{d}{dx}\mathbf{y} + [x^2 - n(n+1)]\mathbf{y} = 0$$

como resultado la función que cumple con la ecuación diferencial, son las funciones esféricas de Bessel j_l y es de la forma

$$j_l(kr_{cm}) = \frac{\sin kr_{cm}}{kr_{cm}}$$

para el valor de $l=0$ tenemos que $j_0 = 0$; por lo que la expresión anterior la podemos escribir como

$$j_0(kr_{cm}) = \frac{\sin kr_{cm}}{kr_{cm}} = 0$$

para que esto se cumpla $\sin kr_{cm} = 0$ para valores de $kr_{cm} = n\pi$ por lo que $k = \frac{n\pi}{r_{cm}}$; haciendo $k = \alpha$ y $r_{cm} = R^*$, donde R^* es el radio efectivo de la esfera, pero también que $\alpha = \frac{n\pi}{R^*}$

$$\frac{2M}{\hbar^2} E_{cm,n} = \frac{n^2 \pi^2}{R^{*2}}$$

$$E_{cm,n} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2MR^{*2}}$$

para el nivel más bajo $n=1$ nos queda que

$$\boxed{E_{cm,n=1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^{*2}}} \quad (12)$$

Tomando ahora la ecuación (10) para la energía relativa, vemos que es igual a la del átomo de hidrogeno, por lo que la energía es de la forma

$$E_{rel,n} = -\frac{\mu}{2n^2 \hbar^2} \frac{e^4}{\epsilon^2}$$

y para el nivel más bajo ($n=1$) tenemos que

$$\boxed{E_{rel,n=1} = -E_{Ry}} \quad (13)$$

sustituyendo las ecuaciones (12) y (13) en la (8) tenemos que

$$E_T = -E_{Ry} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^{*2}} \quad (14)$$

La energía obtenida $E_T = E_{ex}(np)$ es la energía del excitón confinado (en el nivel más bajo) a una esfera de radio efectivo R^* . Si el radio efectivo $R^* \rightarrow \infty$ entonces el segundo término de la ecuación (14) se hace tan pequeño que puede ser despreciado quedando como resultado

$$E_T = -E_{Ry} \quad (15)$$

donde $E_T = E_{ex}(bulk)$ es la energía del excitón libre en el bulk. Entonces las dos expresiones de la energía que nos quedan son de la forma

$$E_{ex}(bulk) = -E_{Ry}$$

$$E_{ex}(np) = -E_{Ry} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^{*2}}$$

y al calcular la diferencia $\Delta E = E_{ex}(np) - E_{ex}(bulk)$ obtenemos

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^{*2}}$$

APENDICE II

REVISTA MEXICANA DE FÍSICA S 57 (2) 66-68

ABRIL 2011

Nanostructure formation in Cu-doped $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ mixed crystals

A. Pérez-Rodríguez, R. Aceves, T.M. Píters, R. Rodríguez-Mijangos, and R. Pérez-Salas
*Dpto. Investigación en Física, Universidad de Sonora,
Apartado Postal 5-088, Hermosillo, Son, 83190, México,
e-mail: rperez@cajeme.cifus.uson.mx*

Recibido el 3 de febrero de 2010; aceptado el 14 de julio de 2010

Optical absorption and photoluminescence spectra of Cu-doped $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ mixed crystals have been analyzed to detect the Cu-halide nanostructure formation. It has been found that the absorption spectrum of each composition x shows two peaks which are identified as the $Z_{1,2}$ and Z_3 exciton absorptions of Cu mixed halide embedded nanostructures in the mixed crystal. The energy of these peaks show a non-linear shift toward lower energy on increasing the Cl^- concentration in the crystal. The results suggest that Cu^+ substitute K^+ in the mixed crystal without modifying the Cl^-/Br^- ratio, forming nanostructures with composition $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Keywords: Nanoparticles; mixed crystals; alkali halides; excitons.

La absorción óptica y fotoluminiscencia de cristales mixtos $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ dopados con iones de cobre ha sido caracterizada para detectar la formación de nanoestructuras de haluros de cobre. El espectro de absorción de cada composición x muestra dos picos que fueron identificados como las absorciones de excitón $Z_{1,2}$ and Z_3 de las nanoestructuras embebidas en el cristal mixto. Se observa que la energía de estos picos se corre a mayor energía al aumentar la concentración de Cl en el cristal. De acuerdo con esto puede asumirse que los iones de Cu^+ sustituyen a los de K^+ en el cristal mixto sin modificar la razón Cl/Br formando nanoestructuras con composición $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Descriptores: Nanopartículas; cristales mixtos; haluros alcalinos; excitons.

PACS: 81.07.-b; 81.16.-e; 78.55.Fv; 78.40.Kc