

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION EN FISICA

Formación de nanoestructuras
 $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ en Halogenuros Alcalinos

Tesis para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias (Física)

Presenta:

Alain Pérez Rodríguez

Hermosillo, Sonora, México.

Julio de 2009.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a 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.

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

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 con migo en los cursos durante el trayecto de la maestría y que después me apoyaron moralmente.

A todos mis maestros.

Este trabajo a sido apoyado parcialmente por la SEP con el PROMEP Proyecto OP/CA51-CAC-2007 y el PIFI2007

INDICE

INTRODUCCION	i
Capítulo 1: ANTECEDENTES	
1.1 Formación de nanocristales.	1
1.2 Detección de nanopartículas.	1
1.3 Fabricación de nanopartículas.	2
1.4 Cristales de CuX.	3
1.5 Estudio de CuX en vidrio y cristales.	5
1.6 Estudios de haluros de cobre.	5
1.7 Efecto del confinamiento y del tamaño de nanopartículas de CuX.	6
1.8 Formación de nanopartículas en mixtos.	8
1.9 Absorción Óptica.	14
1.10 Fotoluminiscencia.	15
1.11 Mecanismo de recombinación.	16
Capítulo 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Obtención de los cristales.	18
2.2 Difusión de Impurezas.	19
2.3 Equipo utilizado.	21
Capítulo 3: RESULTADOS Y DISCUSION	
3.1 Introducción de cobre metálico por difusión.	27
3.2 Introducción de cobre en el fundente.	30
3.3 Tratamiento térmico para la formación de nanopartículas de KBr:CuCl _{0.01}	33
3.4 Discusión.	39
CONCLUSIONES.	43
REFERENCIAS.	44

Indice de Figuras

Figura	Pagina
1.1	3
1.2	4
1.3	6
1.4	7
1.5	9
1.6	10
1.7	11
1.8	12
1.9	13
1.10	14
1.11	17
2.1	18
2.2	19
2.3	20
2.4	21
2.5	23
2.6	24
2.7	25
2.8	25
2.9	26
3.1	28
3.2	29
3.3	31
3.4	31
3.5	33
3.6	34
3.7	35
3.8	36
3.9	37
3.10	38
3.11	39
3.12	42

Indice de Tablas

Tabla	Pagina
1.I	3
1.II	5
1.III	5
1.IV	8
1.V	8
1.VI	10
1.VII	12

INTRODUCCION

El estudio que se ha realizado con el paso de los años en materiales simples para obtener las características particulares de dichos materiales en dimensiones micro y nanométricas, han ido subiendo de nivel de complejidad, de tal manera que en la actualidad se ha tenido que recurrir a la mezcla de materiales o formación de compuestos que permiten el estudio de nuevas estructuras. Al conocer las características particulares de los materiales simples, se ha buscado de diferentes maneras las características de nanopartículas y nanoestructuras de mezclas de materiales.

La observación del comportamiento óptico y la formación de nanopartículas ha servido para conocer las características particulares de los materiales, así como también la formación de nanoestructuras en el interior de materiales donde han sido alojados. Algunos de estos estudios son: la óptica no lineal, el estudio teórico de la estructura electrónica, entre otros.^{3, 4, 11, 12, 13} Gracias a los estudios que se les han realizado a la gran variedad de materiales se les ha podido dar una aplicación en base a sus características, algunos materiales son utilizados en medicina, en la industria farmacéutica, alimenticia, y también en la ciencia misma.

En un estudio exhaustivo de los materiales se ha manejado, por su mejor respuesta, materiales metálicos para su formación como son: el Oro, la Plata y el Cobre; también se han utilizado materiales no metálicos como el Carbono y el Silicio; del mismo modo diferentes tipos de compuestos como: ZnO, CuCl, CuBr, CuI, CuO, CdSe, CdS, PbSe, CdTe y actualmente mixtos como CdS_xSe_{1-x} y $CuCl_xBr_{1-x}$. En particular éstos últimos, que se han estudiado como partículas embebidas en vidrios y en forma de películas delgadas, serán objeto de estudio en el presente trabajo. Utilizando diferentes técnicas experimentales, se estudia la formación de nanopartículas embebidas en una matriz de

halogenuro alcalino y se utilizan la contaminación por difusión y la contaminación desde el fundente como dos procesos fáciles en su manejo. Como este tipo de nanopartículas presentan una particular respuesta óptica, una manera de identificar las nanopartículas es debido a sus bandas excitónicas de los espectros de absorción y al conocer el comportamiento de las nanopartículas de CuX ($X=\text{Cl, Br}$) en KCl y KBr , se propuso estudiar la formación de nanopartículas en una matriz de la mezcla $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ contaminado con cobre para tratar de formar el compuesto $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ y comparando con la literatura.

Este trabajo está conformado por tres capítulos que son: En el capítulo 1 se presentan los antecedentes y técnicas experimentales, así como los resultados publicados en la literatura relacionada con la formación de nanopartículas en materiales como CuCl , CuBr y en materiales mixtos como CuCl-CuBr , los cuales nos proporcionarán las bases para identificar los resultados obtenidos en este trabajo. Del mismo modo se presentan las técnicas utilizadas en este trabajo como son la Absorción Óptica y la Fotoluminiscencia. En el capítulo 2 se presenta el desarrollo experimental que se realizó en el transcurso de este trabajo, como es desde la obtención de los materiales hasta el equipo utilizado en la obtención de las medidas correspondiente. En el capítulo 3 se presentan resultados de absorción óptica y luminiscencia del material mixto $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ contaminado por dos formas distintas que son: una es la difusión utilizando cobre metálico y la otra es la contaminación desde el fundente utilizando 1% molar de CuCl ; también se presentan resultados de un seguimiento para conocer la temperatura adecuada para la formación de nanopartículas en la mezcla mixta como matriz y finalmente las conclusiones.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 Formación de nanocristales

El estudio cristalográfico de los materiales ha dado la oportunidad de conocer con el paso de los años diferentes tipos de crecimiento de monocristales y, posteriormente con los avances tecnológicos, diversos tipos de métodos de formación a dimensiones de tamaño nano (10^{-9} mts.) que se les conoce como nanocristales (es decir, nanocristal es un cristal con dimensiones nanométricas); dichos nanocristales se han estudiado en el interior de cristales, películas de nanocristales en vidrio, en el interior de sol-gel, etc. Los estudios que se ha venido desarrollando han dado como resultado el conocer propiedades de grupos de átomos o moléculas que forman paquetes de tamaño nanométrico (nanopartícula) que podrían ser útiles en el manejo de dispositivos. Los métodos se han enfocado en obtener de manera rápida, sencilla y confiable los grupos de átomos o moléculas que se quiera formar.

Algunos de los métodos utilizados para la formación de nanocristales son: la deposición de materiales al vacío, como los que se realizan sobre sustratos de Al_2O_3 ;⁶ la síntesis química, donde nanopartículas de un material como CdS se sintetizan en películas poliméricas;⁷ el método de evaporación al vacío;⁸ la implantación secuencial de iones sobre un sustrato;⁹ síntesis por proceso de Sol-gel, entre otras.

1.2 Detección de nanopartículas

Las diferentes técnicas que se conocen en la actualidad han servido para conocer mejor las diversas propiedades de los materiales, dichas técnicas nos proporcionan resultados distintos pero han servido para detectar y realizar una mejor caracterización de la presencia de nanopartículas en los materiales. Las técnicas conocidas para el estudio y la detección de nanopartículas se han desarrollado con los avances tecnológicos de tal manera que hasta se pueden conocer características como la respuesta óptica, entre otras. Algunas de estas técnicas son las siguientes: Microscopía electrónica de Barrido, Microscopía electrónica de Transmisión, Microscopía de Fuerza Atómica, Microscopía óptica, Microscopía de Fluorescencia, Difracción de Rayos X de Alta resolución, Espectroscopía de Absorción, Espectroscopía de Fotoluminiscencia, entre otras.

1.3 Fabricación de nanopartículas

Con el paso de los años se ha trabajado con materiales simples obteniendo características particulares de manera tal que en la actualidad se han buscado nuevos materiales, estos nuevos materiales se han obtenido por medio de mezclas o compuestos que permiten la formación de nanopartículas (NP's). Materiales que se han utilizado para formar NP's se encuentran materiales metálicos (Oro, Plata, Cobre), no metálicos (Carbono, Silicio), compuestos (ZnO, CuCl, CuBr, CuI, CuO, CdSe, CdS, PbSe, CdTe) y mixtos (CdS_xSe_{1-x} , $CuCl_xBr_{1-x}$).

Estudios realizados a los materiales indican que la no linealidad óptica de vidrio dopado con materiales semiconductores es tan grande que son buenos candidatos para utilizarse como interruptores y memorias ópticas de alta velocidad; son parcialmente útiles para favorecer mecanismos opto-electrónicos, que se pueden usar en el procesamiento óptico de información y obturadores ópticos.^{3, 4, 11, 12, 13} Los materiales semiconductores cero- y uni-dimensional (quantum dot y quantum wire) siempre han llamado la atención debido a las propiedades ópticas propias y a la sensibilidad estructural electrónica inducidas por el tamaño del microcristal, así como también los pozos cuánticos semiconductores.

Por otro lado los sistemas a escala nanométrica han llegado en su aplicación y desarrollo tecnológico hasta la industria: en la medicina, con la elaboración de medicamentos farmacéuticos, en la fabricación de nanomáquinas auto-ensamblables (nanomáquinas que pueden cultivar sus propios músculos de células extraídas de animales vivos), fabricación de nanoagujas (basada en una sonda AFM con una punta tetrahedral), el suministro de nanopartículas de plata para combatir al virus VIH, nanopartículas de carbón para estimular la coagulación, nanoportadores para combatir tumores; en el área industrial, con la fabricación de baterías de alta duración (fabricación de materiales para electrodos de baterías de iones de litio); recubrimientos para la madera (Nanoseal Wood que es una solución coloidal ultra hidrofóbica basada en agua que contiene propiedades auto-ensamblables que forman la estructura funcional de la superficie); en el sector alimenticio, creando cápsulas comestibles para mejorar algunos alimentos y crear productos como las nanopartículas auto-montables. También se han encontrado aplicaciones importantes de nanopartículas en la ciencia misma como es la utilización de nanopartículas para la fabricación de láseres, por ejemplo láser de microcristales de CuCl embebidos en NaCl estimulados por láser de nitrógeno. La ganancia óptica de las muestras de las nanopartículas es mejor que la misma del bulk de CuCl a pesar de la baja concentración de CuCl en la matriz sólida.¹⁴ Algunas de las nanopartículas se forman o se embeben dentro de los sólidos, de tal forma que mantienen propiedades independientes del sólido en el que están embebidas.

1.4 Cristales de CuX

Los materiales sólidos CuX (X=Cl, Br, I) son cristales que pueden tener dos tipos de estructuras: la zinc-blenda y la wurtzita; una de estos dos tipos se presenta dependiendo de la temperatura del material, por ejemplo para tener la estructura zincblenda del CuCl la temperatura debe de estar por debajo de 680K y para tener una estructura wurtzita la temperatura debe de estar entre 680K y el punto de fusión. En la tabla 1.I se tienen las características particulares de los materiales CuCl y CuBr en estructura zinc-blenda.^{20, 31, 29, 34}

Tabla 1.I: Características de compuestos de CuX en estructura zinc-blenda.

Material	Característica				
	Punto de fusión (K)	Energía del gap E_g a Temp. ambiente (eV)	Radio de Bohr del excitón a_B (nm)	Masa traslacional $M=Xm_0$ (Kg) X=	Energía del excitón en el bulk E_{bulk} (eV)
CuCl	695	3.17	0.68	2.3	3.2025*
CuBr	770	2.91	1.25	2.9	2.963**

*Kawazoe *et al.* (ref. 42)

**Nakayama *et al.* (ref. 6)

Por otro lado, los niveles de excitón del CuX se encuentran cercanos al borde de la banda de absorción de los materiales. Son varios niveles de energía que podrían denominarse banda de energía de excitón y su energía es menor que la energía de la banda del gap del material semiconductor. Esto se ilustra en la fig. 1.1 donde se muestran dichos niveles de energía. En esta figura se pueden observar las diferentes transiciones electrónicas para la formación de excitones.

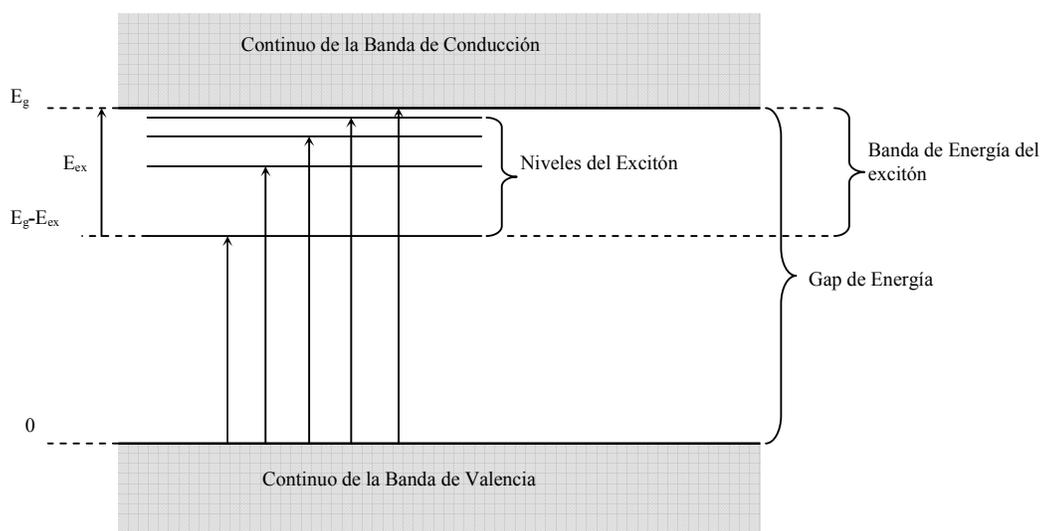


Figura 1.1: Niveles de energía de un excitón creado en un proceso directo. Transiciones ópticas del máximo de la banda de valencia son mostradas por las flechas; la flecha más grande corresponde a la energía del gap. La energía de enlace del excitón es E_{ex} , referido al electrón y hueco libres.

También se han realizado estudios sobre el modelo de estructura de bandas del CuCl en la estructura zincblenda, en el cual tomando el punto de alta simetría Γ (Γ es una coordenada en el modelo de estructura de banda en la primera zona de Brillouin) nos da los niveles mostrados en la figura 1.2, las bandas de energía cercanas a la banda de conducción son descritas como Γ_{15} y Γ_{12} sin tomar en cuenta la interacción spin-órbita y entre paréntesis el grado de degeneración; pero al tomar la interacción spin-órbita genera un desdoblamiento en el nivel más cercano a la banda de conducción y los niveles resultantes son los niveles Γ_8 que es un doblete y Γ_7 que es un singulete (ver en la figura 1.2). El aumento que se da entre las líneas de excitones es llamado Z_3 y $Z_{1,2}$ por el acoplamiento entre los estados más bajos de la banda de conducción Γ_6 y los huecos más altos de la banda de valencia Γ_7 y Γ_8 .²⁰ Del mismo modo para CuBr pero con los niveles de la banda de valencia Γ_7 y Γ_8 invertidos para el caso del CuBr y se puede ver en la tabla 1.II los valores para el excitón $Z_{1,2}$ y Z_3 .^{20,34, 52}

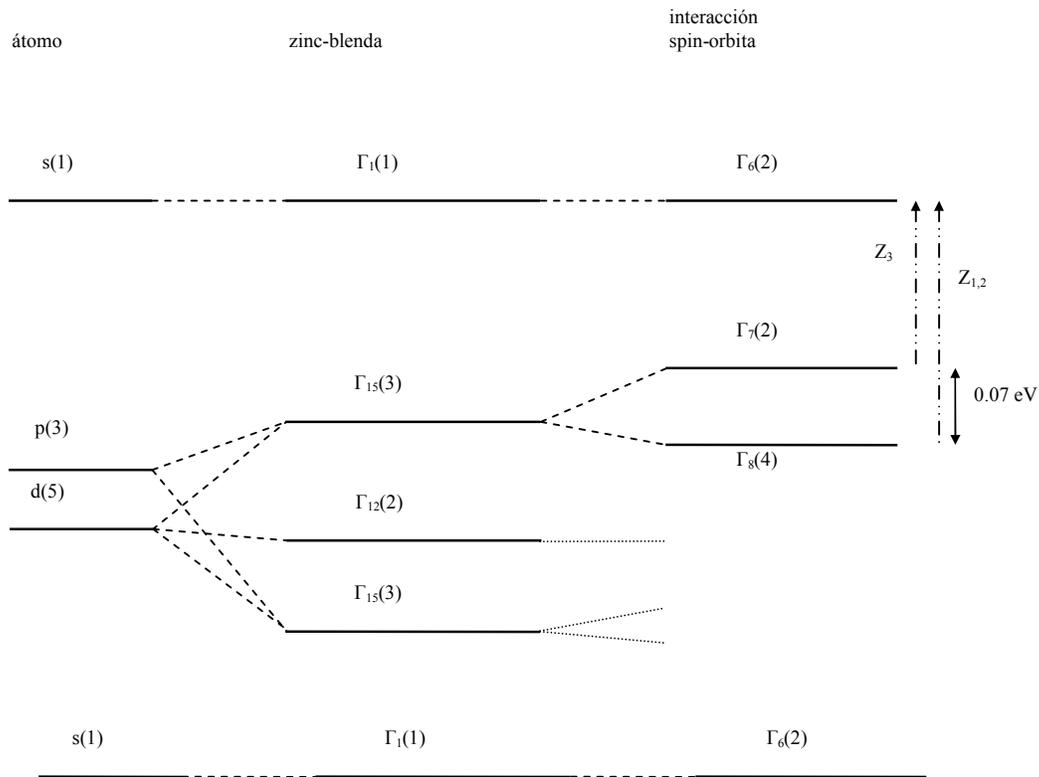


Fig. 1.2. Forma esquematizada de los niveles excitónicos del CuCl en una estructura de la zinc-blende. El número entre paréntesis indica la degeneración del estado correspondiente.²⁰

Tabla 1.II: Valores de la energía de los excitones en los niveles correspondientes a los materiales CuX. (valores a 4K)

Material	Excitón	Energía del nivel (eV)	Diferencia entre Niveles (eV)
CuCl	Z _{1,2}	3.306	0.07
	Z ₃	3.237	
CuBr	Z _{1,2}	2.987	0.147
	Z ₃	3.134	

Esta estructura es diferente a la estructura *fcc* que tienen los cristales KCl y KBr.¹⁶ Los cristales de CuCl y CuBr se comportan como semiconductores porque el gap entre su banda de valencia y de conducción es pequeño.

1.5 Estudio de CuX en vidrios y cristales.

Los compuestos CuCl y CuBr se disuelven bien en KCl o KBr formando impurezas de Cu que se pueden estudiar con facilidad. En la tabla 1.III se presenta los valores de la longitud de onda del máximo de las bandas donde los iones de Cu⁺ absorben y emiten debido a las transiciones electrónicas entre los estados $3d^{10}$ y $3d^9 4s$.²⁵

Tabla 1.III: Posición del máximo de la banda característica de halogenuros alcalinos con impurezas de cobre.

Material	Absorción	Emisión
	(nm)	(nm)
KCl:Cu	260	394
KBr:Cu	265	396

Con un tratamiento térmico dado a las muestras durante un tiempo considerable, los iones de Cu⁺ se acomodan en el material formando lo que se conoce como agregados (clusters) de CuX. Procedimientos similares también se pueden aplicar a sistemas no cristalinos (vidrios) para la formación de agregados de haluros de cobre.^{8, 24, 25}

1.6 Estudios de haluros de cobre.

Los halogenuros alcalinos son materiales de fácil manejo y adecuados para la formación de nanopartículas en su interior y en la superficie. Para la formación de nanopartículas se toman elementos metálicos, de manera que en el desarrollo del método utilizado para su fabricación los iones metálicos tiendan a formar agregados, excitones y pares de iones. En 1963, Cardona presenta espectros donde muestra la posición de las bandas excitónicas de cristales de CuCl y CuBr, estas posiciones se encuentran en 3.306 y 3.237 eV para el CuCl, también en 2.987 y 3.134 eV para el CuBr del excitón $Z_{1,2}$ y Z_3 respectivamente en ambos casos (ver figura 1.3).²⁰

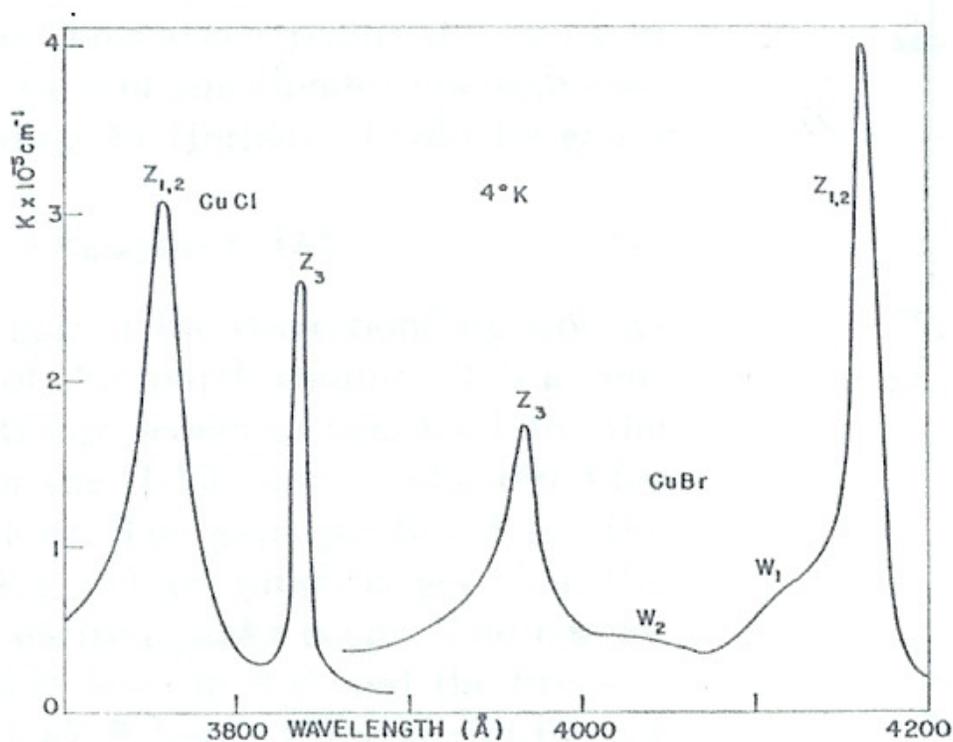


Figura 1.3: Espectros de Absorción Óptica a baja temperatura. Tomado de Cardona en 1963.

1.7 Efecto del confinamiento y del tamaño de nanopartículas de CuX

Algunos estudios son conducidos hacia las propiedades ópticas lineales y no lineales de microcristales de CuCl y CuBr. Una consecuencia del tamaño y propiedades ópticas del material de la nanopartícula es el confinamiento excitónico. Yano *et al.* en 1996 muestra resultados de absorción óptica de la banda del excitón Z_3 de microcristales de CuCl con varios radios como se muestra en la fig. 1.4a), observando que la energía del excitón Z_3 se corre hacia el lado de altas energías respecto a la energía del cristal macroscópico como función de la reducción del radio de la nanopartícula, como un efecto cuántico del tamaño, obedeciendo la ecuación

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M(a - 0.5a_B)^2} \quad \text{ec. (1.1)}$$

En esta expresión “ a ” es el radio de la partícula, a_B es el radio de Bohr del excitón Z_3 , $\Delta E = E_{\text{ex}} - E_{\text{bulk}}$ es el corrimiento en la energía y M es la masa traslacional del excitón ($=2.3m_0$ donde m_0 es la masa en reposo del electrón). Otro efecto interesante que se ha estudiado es la interacción entre excitones que da lugar a la formación de biexcitones, o doble excitón que tiene su origen en la alta densidad de excitones en una sola nanopartícula ocasionada por una excitación coherente de alta potencia.³

El estudio del confinamiento de excitones se ha concretizado de manera tal que se han analizado los efectos debido al tamaño de las nanopartículas sobre la energía. Este efecto se puede apreciar en los espectros que se muestran a continuación.

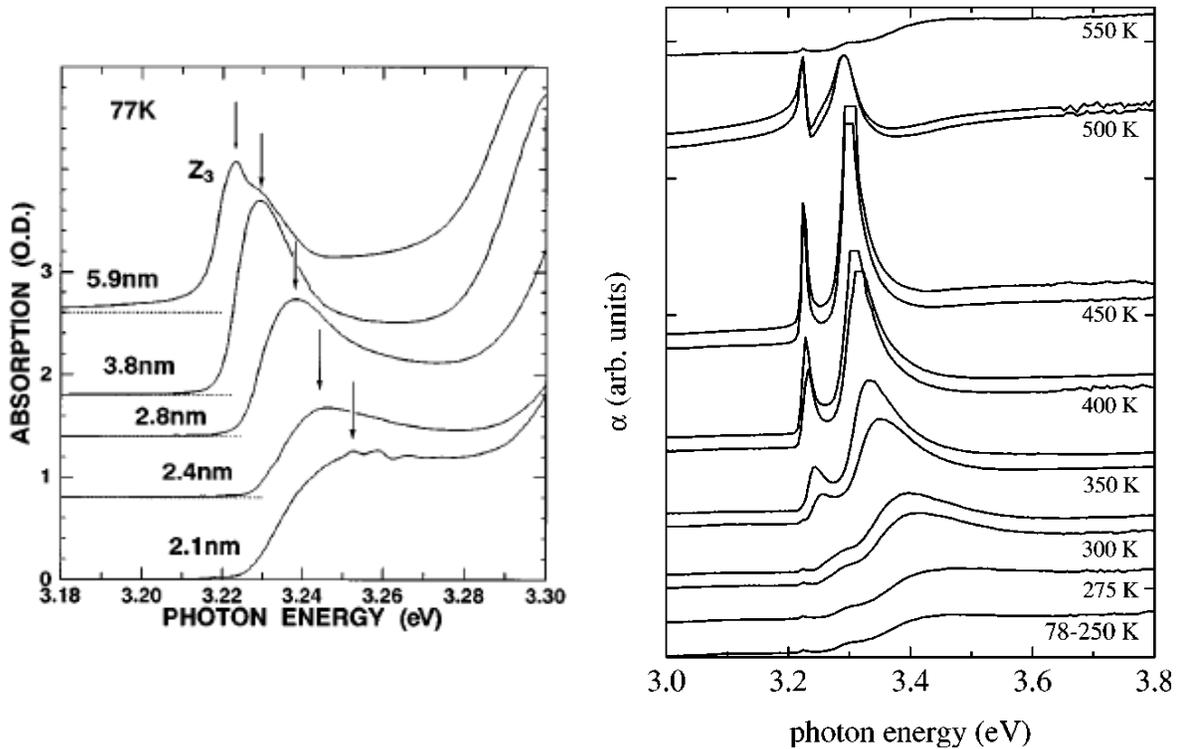


Figura 1.4: En la figura de la izquierda se presenta un corrimiento de la banda excitónicas de CuCl en NaCl por efecto del tamaño de acuerdo a la ecuación 1.1 tomada de la referencia 3. La grafica de la derecha muestra el corrimiento de la banda excitónicas de CuCl en NaCl después de 8 y 20 hrs de tratamiento térmico a las temperaturas señaladas en la grafica que fue tomada de la referencia 39.

1.8 Formación de nanopartículas en mixtos

La estructura de las bandas de absorción y la luminiscencia a baja temperatura de haluros de cobre ha sido estudiada en conexión con el excitón, estos materiales han sido estudiados por Cardona.²⁰ Los espectros de luminiscencia de CuCl y CuBr fueron estudiados con películas evaporadas sobre cuarzo y en monocristales por Goto *et al.* en 1967-1968.^{50, 51} La formación de nanopartículas en semiconductores tales como CuCl y CuBr ha sido de gran apoyo para el estudio de mezclas o materiales mixtos. Al estudiar Takahashi *et al.* en 1968 soluciones sólidas de $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ a baja temperatura, observó una inversión entre los picos de excitón $Z_{1,2}$ y Z_3 al pasar de CuBr a CuCl; los cambios los podemos observar en las tablas 1.IV, 1.V y en la figura 1.5.⁴³

Tabla 1.IV: Absorción y Emisión de $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ a 8K.

x in $\text{Cu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})$	Absorption				Emission		
	$Z_{1,2}$		Z_3		Resonance	I_1	
	Peak (eV)	Width* (10^{-3}eV)	Peak(eV)	Width* (10^{-3}eV)	Peak (eV)	Peak (eV)	Width** (10^{-3}eV)
pure CuCl	3.275	25	3.203	5	3.202	3.179	<3
0.06	3.238	24	3.196	5	3.193	3.173	5 ± 1
0.16	3.214	21	3.189	4	3.186	3.164	7 ± 1
0.23	3.187	22				3.158	17 ± 2
0.28	3.170	—	3.179	17		3.146	18 ± 1
0.38	3.137	10	3.168	10		3.101	22 ± 2
0.53	3.097	11	3.154	11		3.064	25 ± 5
0.72	3.046	12	3.139	10	3.026	3.010	16 ± 1
0.87	{ 3.003(Z_2) 2.999(Z_1)	12 —	3.125	9	2.991	2.976	9 ± 1
pure CuBr	{ 2.972(Z_2) 2.962(Z_1)	10 —	3.116	8	2.960	2.948	~ 3

Tabla 1.V: Absorción y Emisión de $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ a 80K.

x in $\text{Cu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})$	Absorption		Resonance emission		
	$Z_{1,2}$ Peak (eV)	Z_3 Peak (eV)	Peak (eV)	Width (10^{-3}eV)	Stokes shift (10^{-3}eV)
pure CuCl	3.294	3.222	3.221	5*	1
0.06	3.252	3.211	3.208	7*	3
0.20	3.212	3.200	3.196	8*	4
0.32	3.166	3.189	3.145	15	21
0.40	3.138	3.182	3.117	19	21
0.64	3.082	3.158	3.064	13	18
0.72	3.057	3.151	3.041	11	16
0.87	{ 3.015(Z_2) 3.008(Z_1)	3.137	3.003	8*	5
pure CuBr	{ 2.984(Z_2) 2.973(Z_1)	3.129	2.971	6*	2

La Tabla 1.IV muestra las energías de los picos de absorción y las emisiones ópticas observadas a 8K y de esta tabla al graficar los datos (ver grafica 1.5) experimentales de las bandas excitónicas con respecto a la concentración (x) de $\text{Cu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})$ se puede observar que las bandas se invierten, dando como resultado que el punto de inversión de las bandas es de $x=0.23$.

En la figura 1.5 se presenta el comportamiento de la banda excitónica $Z_{1,2}$ y Z_3 al cambiar la concentración (x); como se puede observar, la banda del excitón Z_3 tiene un corrimiento pequeño comparado con el corrimiento de la banda del excitón $Z_{1,2}$.

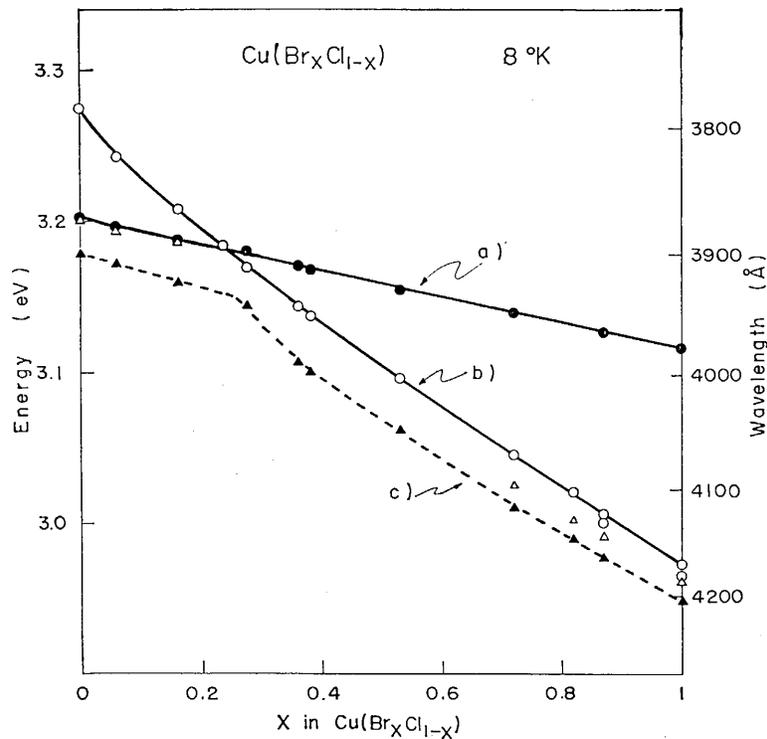


Figura 1.5: Efecto de la composición en las energías del excitón Z_3 y $Z_{1,2}$ de $\text{Cu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})$.⁴³

Por otro lado, Kato *et al.* en 1970 también presentaron resultados del efecto en el cambio de la composición de CuCl-CuBr en solución sólida. Estos resultados son mostrados en la tabla 1.VI y visualizados en la figura 1.6 que muestran que la diferencia de energía entre las bandas es menor cuando el contenido de CuBr disminuye. Además de este efecto hay un corrimiento hacia mayor energía de ambas bandas.⁴⁴

Tabla 1.VI: Energías de Absorción de las bandas de excitón en $\text{Cu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})$ a 8K.

x in $\text{Cu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})$	Peak energy (eV)		Separation of two bands (meV)	Half width (meV)		Intensity ratio of $Z_{1,2}$ to $(Z_3 + Z_{1,2})$
	$Z_{1,2}$	Z_3		$Z_{1,2}$	Z_3	
(pure CuCl)	3.273	3.202	71	20	5	0.789
0.11	3.231	3.193	38	30	6	0.816
0.19	3.205	3.184	21	40	14	0.852
0.26	3.188		0	30		1 or 0
0.33	3.160	3.181	19	25	27	0.335
0.36	3.152	3.176	24	24	27	0.384
0.39	3.136	3.169	33	35	26	0.566
0.50	3.104	3.158	54	39	22	0.630
0.59	3.084	3.153	69	50	33	0.635
0.70	3.047	3.143	96	44	32	0.648
0.85	3.006	3.129	123	25	30	0.634
(pure CuBr)	$\begin{cases} 2.972(Z_2) \\ 2.963(Z_1) \end{cases}$	3.119	150	$\begin{cases} 10(Z_2) \\ 10(Z_1) \end{cases}$	30	0.646

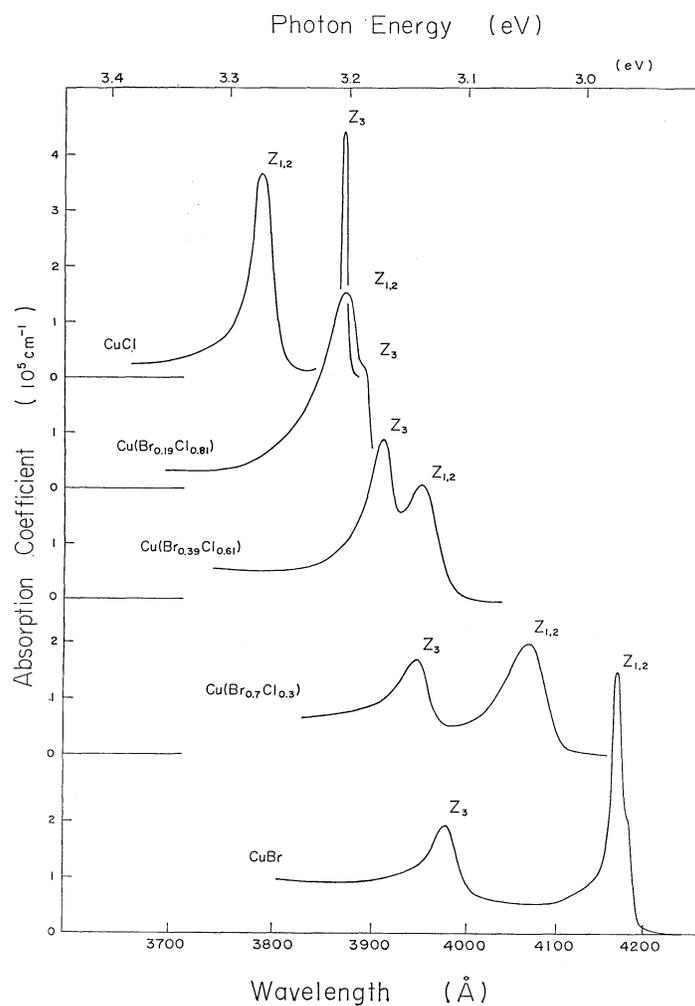


Figura 1.6: Corrimiento de las bandas de absorción debida a la composición en solución sólida CuCl-CuBr .⁴⁴

Las características de la formación de excitones y su comportamiento en materiales como CuCl, CuBr y la mezcla de ambas; ha llevado a realizar mezclas de dichas sales por medio de diferentes técnicas como películas de mixtos en distintos materiales como vidrio, matriz de cristales y la formación de nanopartículas de mixtos en sol-gel de manera que se obtiene un mixto de la forma $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$. Con el estudio de estas mezclas se han encontrado resultados como la formación de nanopartículas con una energía dependiente de la variación en la concentración tal como.

Yingli Li *et al.* en 1998, presentan resultados del estudio sobre la dependencia del tamaño de nanopartículas del compuesto $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ embebido en vidrio, dichos resultados los podemos observar en la figura 1.7; donde se muestra un corrimiento en la energía de la banda excitónica para diferentes concentraciones de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ y el radio correspondiente a la concentración. Por otra parte podemos ver en círculos huecos los resultados teóricos de las nanopartículas y la línea sólida el espectro de las medidas experimentales de absorción óptica.⁴⁵

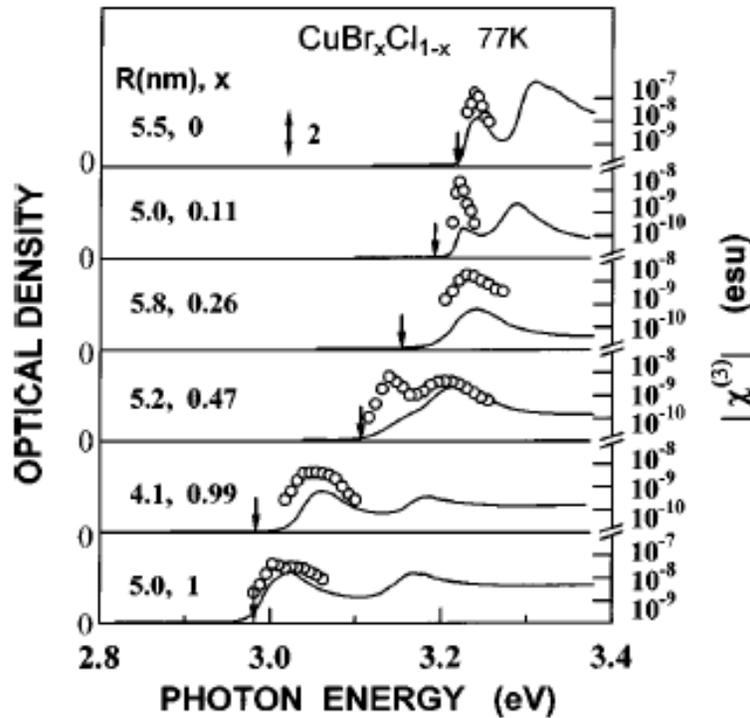


Figura 1.7: Cambios en la energía de la banda excitónicas debido al tamaño de las nanopartículas de $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ con diferentes radios medios. La flecha indica la energía de la banda excitónica en solución sólida.⁴⁵

De la misma manera Ganesh *et al.* en el 2002 utilizando un proceso denominado sol-gel realizó la formación de nanoparticulas del compuesto $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$; encontraron resultados semejantes a los encontrados en nanoparticulas en el solución sólida y en vidrio; estos resultados los podemos observar en las siguientes graficas.⁴⁶

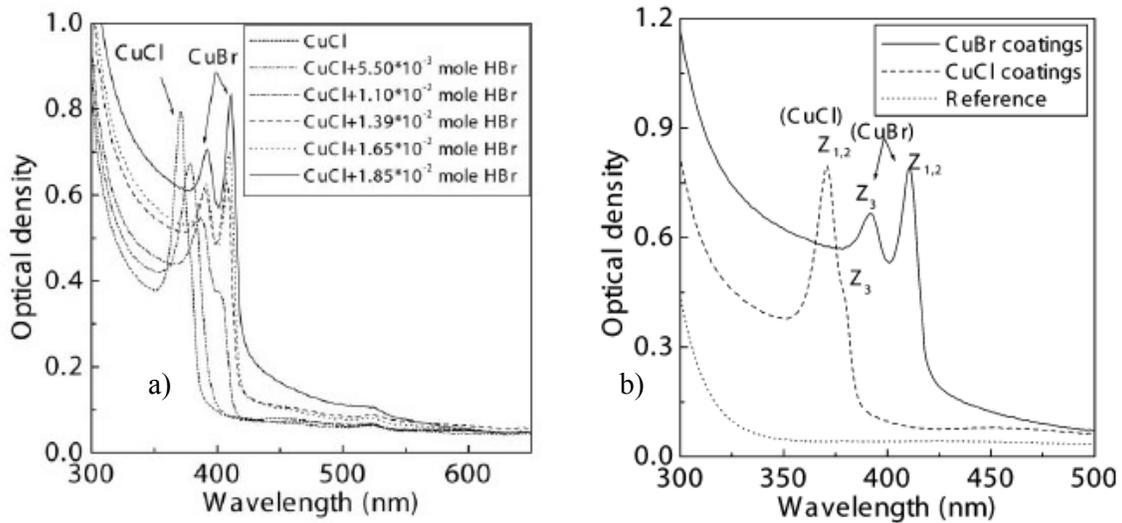


Figura 1.8: a) Espectros de absorción óptica de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ con diferentes concentraciones.
b) Espectros de absorción óptica comparando CuCl y CuBr.

En los resultados presentados en la figura 1.8, podemos ver que las posiciones de los máximos en los espectro se encuentran en el rango de 360-430 nm y en la figura 1.8a) se encuentra aisladamente un máximo en aproximadamente 525 nm que puede ser asignado a la transición de iones de cobre (II) en un arreglo cuadrado, Los resultados obtenidos al cambiar la concentración de bromuro son presentados en la tabla 1.V y gráficamente en la figura 1.9.

Tabla 1.VII: Posición de la banda del excitón $Z_{1,2}$ y Z_3 en el espectro de absorción de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ a 25°C como una función de la concentración de bromuro (1-x).⁴⁶

(1-x)	$Z_{1,2}$ (nm)	Z_3 (nm)
0	371.25	379.20
0.3	385.09	-----
0.6	402.59	387.50
0.7	407.89	389.93
0.9	409.24	391.16
1.0	410.59	392.40

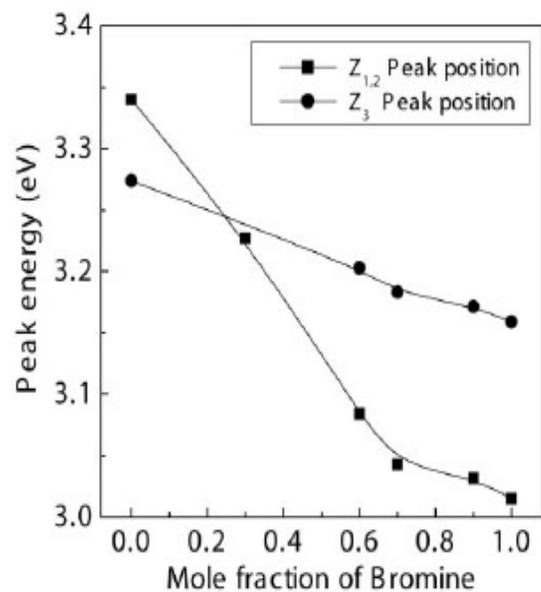
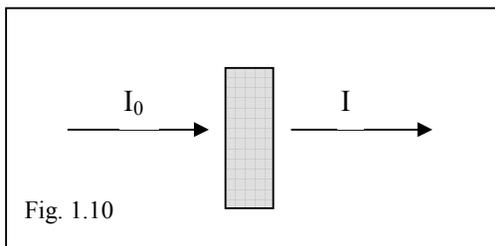


Figura 1.9: Energía del pico de absorción del Z_{1,2} y Z₃ en CuCl_xBr_{1-x} como una función de la concentración de bromuro (1-x) a 25°C.⁴⁶

1.9 Absorción Óptica

Los materiales al ser expuestos a la luz presentan ciertas propiedades ópticas que desde hace mucho tiempo se han estado estudiando, esto es debido a la respuesta de los electrones en el material por la radiación incidente. Las propiedades ópticas de los materiales son muy importantes, pero no a todos se les puede realizar una caracterización de la misma manera; es decir, en el caso de los aislantes, los cuales tienen una banda prohibida muy ancha entre la banda de valencia y la banda de conducción y que al tener impurezas o defectos en la red con energías dentro de la banda prohibida, pueden dar indicios de absorción de componentes que se encuentran dentro del material. Otro caso es el de los metales que no permiten el paso de luz a través de ellos, por lo que se les realiza una caracterización por reflexión ya que reflejan la luz que les llega.

La propiedad óptica de los aislantes se puede determinar por absorción óptica; esto es, al hacer incidir luz sobre un material con una red cúbica, este absorbe una parte (debido a las impurezas contenidas en el material) y la otra la deja pasar. Si denotamos como I_0 la luz incidente, como I la luz transmitida y tomamos en cuenta el espesor del material al cual hacemos incidir la luz, tal como se muestra en la figura 1.10 y entonces podemos escribir una relación entre las dos intensidades de la siguiente forma



$$\frac{I}{I_0} \approx (1 - R^2) \exp(-\alpha x) \quad 1.2$$

donde R es el coeficiente de refracción del material y α es el coeficiente de absorción óptica.

De la expresión anterior si hacemos $R \rightarrow 0$ y aplicamos \log_{10} tenemos como resultado

$$\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \approx -\alpha x. \quad 1.3$$

Por otro lado, los resultados que se obtienen del dispositivo experimental (espectrofotómetro de doble haz) es directamente lo que se conoce como densidad óptica (O.D.) que es definida como

$$O.D. = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad 1.4$$

de manera que intercambiando $x-\lambda$, al realizar una comparación se obtiene que

$$\alpha(\lambda) = \frac{a \cdot O.D.}{\lambda} \quad 1.5$$

donde a es una constante, de manera que en los espectros obtenidos se presenta la densidad óptica (O.D.) para cada valor de longitud de onda (λ).

1.10 Fotoluminiscencia

Cuando incide radiación de cualquier forma en un material, parte de esta energía puede ser absorbida y re-emitida como luz, a este proceso se le llama luminiscencia y otra parte de esta luz es reflejada. La longitud de onda de la luz emitida es característica de la sustancia luminiscente y no de la radiación incidente.

En el estudio de la luminiscencia de los materiales excitando con fotones de bajas energías, podemos obtener la fotoluminiscencia y la podemos definir como un método no-destrutivo sin contacto, para probar la estructura electrónica de materiales. La luz se dirige a una muestra, donde se absorbe e imparte el exceso de energía en el material en un proceso llamado foto-excitación. Una manera en que esta energía de exceso puede ser disipada por la muestra es la emisión de luz, o luminiscencia. En el caso de foto-excitación, esta luminiscencia se llama fotoluminiscencia. La intensidad y el contenido espectral de esta fotoluminiscencia son una medida directa de varias propiedades importantes del material, para ver estas propiedades se realizan dos procesos que se relacionan: la absorción y la emisión de radiación; el primero es conocido como excitación (absorción) y el segundo como emisión. Por esto la mayoría de los equipos utilizados para medir la fotoluminiscencia consisten de una fuente de excitación que emite luz, la cual se hace incidir sobre la muestra y en un rango amplio como desde UV-Visible, otra que consiste en un detector que recibe la luz que emite la muestra debido a la excitación. Esta técnica nos permite obtener el valor

de las energías que son absorbidas y emitidas por el material o los constituyentes del material; esta técnica también nos permite aproximar el valor de la cantidad de material del que se está tratando por medio de la intensidad relativa de la banda luminiscente.

1.12 Mecanismos de recombinación

El regreso al equilibrio, también conocido como “recombinación” puede involucrar los procesos radiativo y no radiativo. La intensidad de fotoluminiscencia, la dependencia en los niveles de fotó-estimulación y temperatura son directamente involucrados en el proceso dominante de recombinación. Este proceso es bien descrito posteriormente por un diagrama de coordenada configuracional (CC).

La figura 1.11 muestra un diagrama de coordenada configuracional (DCC) donde se trata de modelar las principales características observadas en un proceso luminiscente que ocurre en el interior de un sólido; el eje vertical de la figura 1.11 corresponde a la energía total del sistema y el eje horizontal corresponde a la CC, la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodean al ion considerado. En la figura 1.11 podemos observar una diferencia en la posición entre la banda del espectro de absorción y la banda de emisión, este fenómeno es llamado corrimiento de Stokes. El proceso luminiscente lo podemos dividir en varias etapas:

1ª etapa.- La absorción de energía E_a , proporcionada por los fotones, que lleva a los iones desde un estado base a un estado excitado, esta absorción se puede ver en la posición D1 de la figura 1.11 y este cambio de estado es consistente con la hipótesis hecha por Frank-Condon que dice que debido a que la masa de un núcleo es mucho mayor que la de un electrón, una transición electrónica es mucho más rápida que la respuesta de los núcleos. Es decir, cuando se produce una transición electrónica los núcleos tienden a permanecer en su posición durante la transición, por la cual podemos considerar a la posición del ion como una constante. 2ª etapa.- La relajación de energía,

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Obtención de los cristales:

Para la obtención de los cristales se utilizó sal de KCl, KBr, CuCl y alambre de Cu (99.999%) que junto con una balanza digital se mezclaron diferentes concentraciones de KCl y KBr, formando mezclas de la forma KCl_xBr_{1-x} ($x=0-1$); cada mezcla se deposita en un crisol y el crisol fue colocado en el interior de un horno de radiación al vacío. Se fundieron mezclas puras (sin contaminante) para someterlas a contaminación por difusión obteniendo $KCl_xBr_{1-x}:Cu$ y mezclas con el 1% molar de CuCl como contaminante desde el fundente, de manera que se obtuvo $KCl_xBr_{1-x}:CuCl_{0.01}$. Para cristalizar la sal contenida en el crisol, se utiliza una semilla que tiene la estructura de referencia que en este caso es de KBr, posteriormente se ponen en contacto la semilla con el fundente y al entrar en contacto la semilla con la superficie del fundente, se espera unos minutos a que el fundente se adhiera a la semilla y empiece a tomar la estructura de la semilla al momento de solidificarse; posteriormente a la solidificación se empieza a extraer la semilla con tiempos cortos que dan una velocidad promedio de .11 mm/mín., con los tiempos cortos en la extracción se da oportunidad a que el fundente se empieza a solidificar tal como se muestra en la figura 2.1.

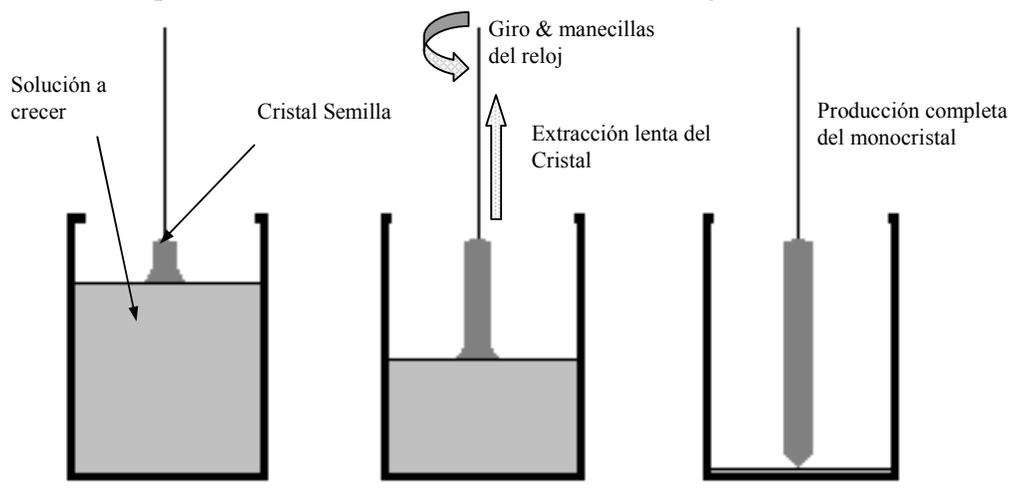


Figura 2.1: Desarrollo esquemático para la obtención de un monocristal por la técnica de *Czochralski*.

2.2 Difusión de Impurezas

La difusión de impurezas ha sido un método muy utilizado para la contaminación de materiales, este método nos permite introducir iones de un material en otro ó de los mismos iones que componen el material alojador y modificar las características físicas del alojador. Este método consiste en la colocación de una o varias muestras de un material puro y una pequeña cantidad sólida (o en polvo) del contaminante (en nuestro caso cobre) en el interior de un tubo de vidrio pyrex al vacío (producido por una bomba mecánica de vacío) que se sella hermeticamente por ambos lados. Posteriormente, sin que tengan contacto las muestras y el contaminante, la ampollita se coloca dentro de un horno entre 500°C tomando en cuenta la temperatura de fusión de los materiales involucrados como KCl que es 770°C, el KBr es de 734°C, el Cu es de 1083°C, en base a estos valores tomamos un valor más bajo que el material con el punto de fusión más pequeño; la ampollita se mantuvo durante un lapso de tiempo de 24-48 hrs que fue suficiente para que se realizara la filtración de los iones del contaminante hacia el interior del cristal. La fig. 2.2 muestra un esquema del proceso que se cree que lleva a la difusión de átomos de cobre en el cristal, donde las dimensiones de los cristales fueron de 3x4x1 mm aproximadamente.

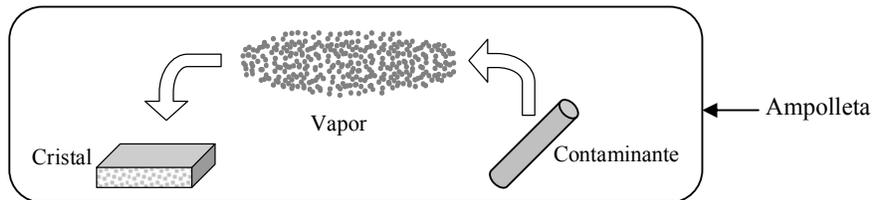


Figura 2.2: Proceso de contaminación de los cristales utilizando una temperatura de 500°C.

La presión p del vapor de cobre es importante durante este proceso y puede ser calculada teóricamente mediante una expresión que la podemos encontrar en el HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS como³¹

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

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

Por otro lado el método de contaminar por difusión consiste en depositar vapor del contaminante en la superficie del alojador que en este caso son cristales mixtos de $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$; al mismo tiempo que se realiza el depósito del contaminante, se estimula la estructura de los materiales con alta temperatura; de esta manera al entrar en contacto el vapor del contaminante con la superficie del

material, como vemos en la figura 2.3 interaccionan los iones del material y los del contaminante de manera que forman una película, una cantidad del material depositado en la superficie alcanza a introducirse en el interior de la muestra. En el transcurso de este proceso se considera que los iones del contaminante sustituyen a los iones de uno de los elementos que en este caso son los iones alcalinos los que se intercambian y se acumule contaminante en el material formando pequeños cristales del compuesto $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, así como también pares de iones. De manera esquemática lo podemos ver en la fig. 2.3, que al introducir cobre en un material como $\text{KCl}:\text{KBr}$ con el método anteriormente mencionado los iones de cloro se unen con el cobre en la superficie, otros se introducen en el material sustituyendo a iones de potasio y los iones de potasio se quedan atrapados en la red cristalina.

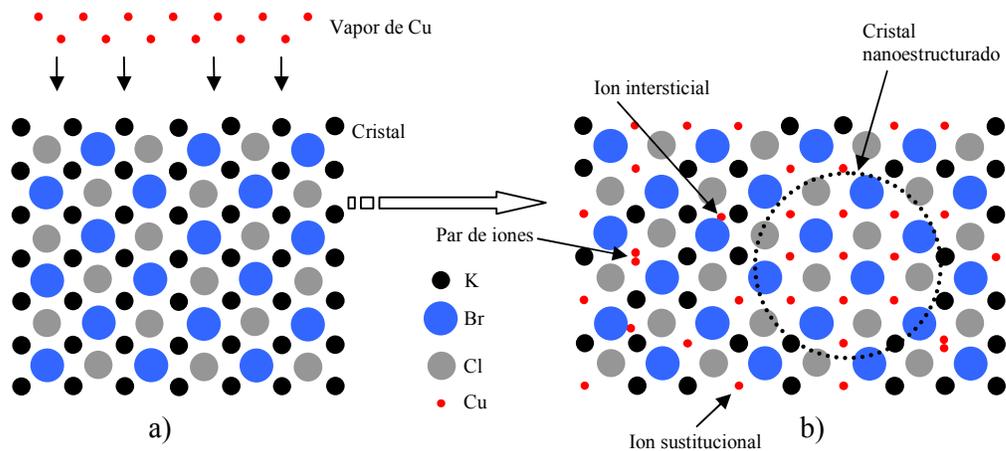


Figura 2.3: En este esquema se muestra el intercambio de iones entre el material y el contaminante. a) material antes de introducir el contaminante y b) material después de introducir el contaminante.

Al tener las muestras de los materiales contaminados con Cu, se toma una muestra de cada mezcla del material $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, y posteriormente se analizan por absorción óptica y fotoluminiscencia. Después se les da un TT (tratamiento térmico) y se repite el análisis por absorción óptica y fotoluminiscencia.

2.3 Equipo utilizado

Horno de crecimiento de Cristales

Como se menciono anteriormente, para la obtención de monocristales se utilizo un horno de radiación (Horno de Crecimiento de Cristales o HCC) al vacío que tiene incorporada la técnica de crecimiento de *Czochralski*. Este HCC es de forma cilíndrica físicamente y se muestra en la figura 2.4.



Figura 2.4: Imagen del Horno de Crecimiento de Cristales.

Como podemos observar en la figura 2.5 consta de tres partes: la primera parte o sección inferior, consta de una cavidad semiesférica en la cual se encuentra la fuente de radiación (utilizando una lámpara de aproximadamente 800W), un par de terminales eléctricas por donde se le suministra voltaje mediante un regulador de voltaje manual, proporcionando la cantidad de voltaje necesaria a la fuente de radiación.

La segunda parte o sección intermedia, como se muestra en la figura 2.5 consta de una cavidad semiesférica en la parte de abajo y una cavidad cilíndrica en la parte de arriba, ambas cavidades se encuentran unidas por un orificio; en este orificio se coloca un soporte para montar un crisol con la sal a fundir, se encuentra en esta sección un orificio en la pared de la cavidad cilíndrica donde es introducido un termopar que se lleva hasta que finalmente se pone en contacto con el crisol para medir la temperatura aproximada a la que se encuentra la sal. En esta misma sección se encuentra otro orificio donde se encuentra una conexión donde esta conectada una bomba de vacío mecánico para extraer el vapor del material que se encuentra en el interior del horno.

En la tercera parte o sección superior (ver figura 2.5), se encuentra un mecanismo que sirve para la extracción del monocristal, este sistema consiste en una barra deslizante con un extremo que permite sujetar el cristal semilla. El otro extremo de esta barra se encuentra unido a un tornillo que permite acercar o alejar la semilla del fundente en el interior del horno. Una perilla fija al tornillo permite girar el tornillo hacia donde se requiera. En esta misma sección (superior) se encuentran dos orificios que nos permiten observar el desarrollo del crecimiento y tener un mejor control sobre el crecimiento del monocristal. Al hacer girar la perilla, el tornillo baja la barra de tal manera que acerca el cristal semilla hasta que toque al líquido, después se hace girar de manera contraria y muy lentamente para extraer el cristal crecido; la extracción se debe de realizar muy lentamente para dar oportunidad de que se adhiera la sal líquida al sólido y controlar el tamaño del monocristal.

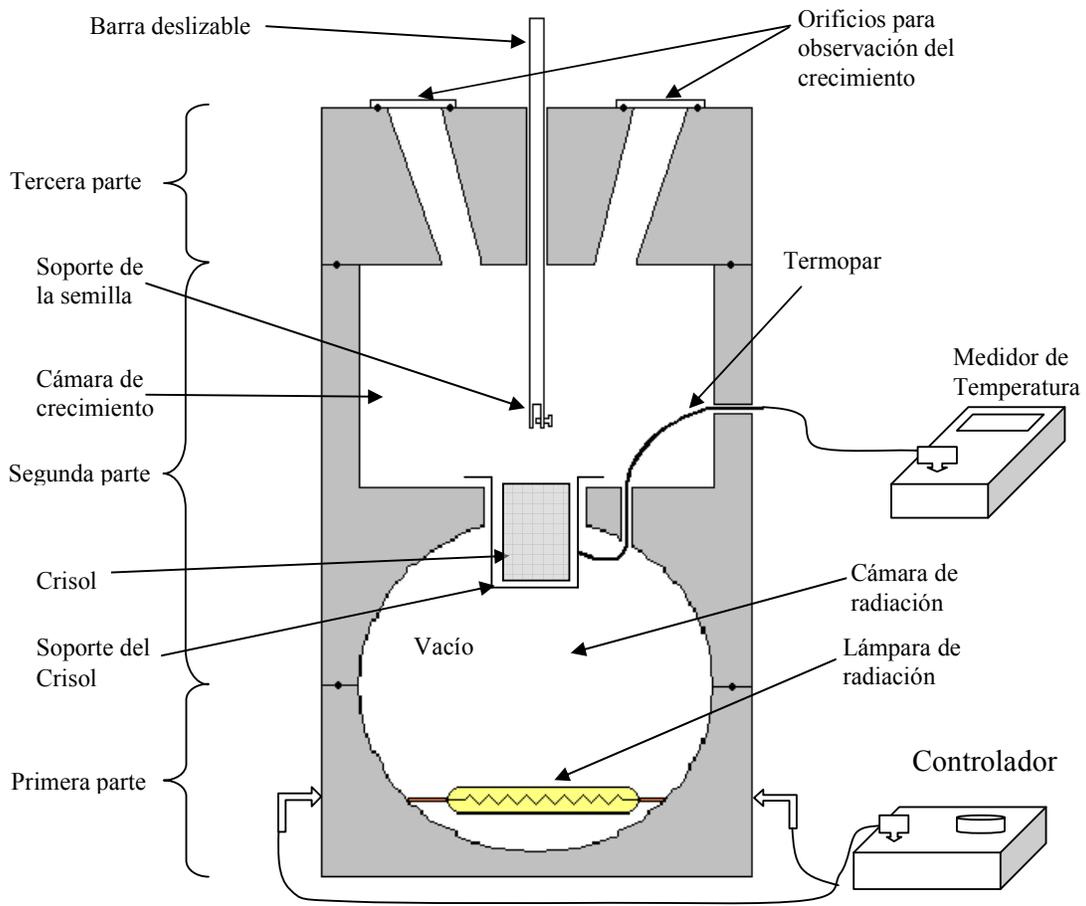
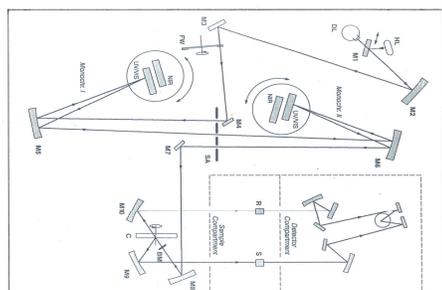


Figura 2.5: Horno para el Crecimiento de Cristales

Por otro lado, para mantener el HCC a una temperatura baja se hace circular agua por medio de una serie de conductos en el interior de las paredes de cada sección que dejan pasar agua fría (también se utiliza para enfriar la barra donde se coloca la semilla), esta agua es enfriada por un re-circulador que consta de un radiador con un abanico para el enfriamiento del agua y una bomba para mantener el agua recirculando a través del horno.

Descripción del equipo para medidas de absorción

Para las medidas de absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro de doble haz Lambda 19 de Perkin-Elmer mostrado en la figura 2.6 b). En la figura 2.6 a) se presenta la parte óptica del equipo Lambda 19; la luz es emitida por las lámparas HL (lámpara de halógeno) y DL (lámpara de deuterio), después es filtrada por un doble monocromador con rango UV/VIS; el haz de luz es dividido por un disco recortador de haz C en dos, enviándolos por dos caminos ópticos diferentes. Un haz pasa por una muestra de referencia (R) y el otro por la muestra no caracterizada (S) hasta llegar ambos al detector.



a)



b)

Figura 2.6: a) Estructura óptica del equipo de absorción óptica con doble monocromador.
b) Imagen del equipo espectrofotómetro Lambda 19.

Descripción del equipo para medidas de Fotoluminiscencia

En las medidas de fotoluminiscencia utilizamos el Fluorolog-2 de Jovin Ivon que consta de una lámpara de Xenón y dos monocromadores, el cual se muestra en la figura 2.7. Uno de los monocromadores se utiliza para las medidas de excitación que consiste en fijar el monocromador de emisión en una determinada longitud de onda o bien la longitud de onda donde la muestra emita si es que se conoce y variar la longitud de onda del monocromador de excitación, y el otro para las medidas de emisión que consiste en fijar el monocromador de excitación en la longitud de onda que la muestra absorba si es que se conoce y variar el monocromador de emisión. Utiliza una caja negra donde se colocan las muestras y un fotomultiplicador donde se mide la intensidad de luz emitida.

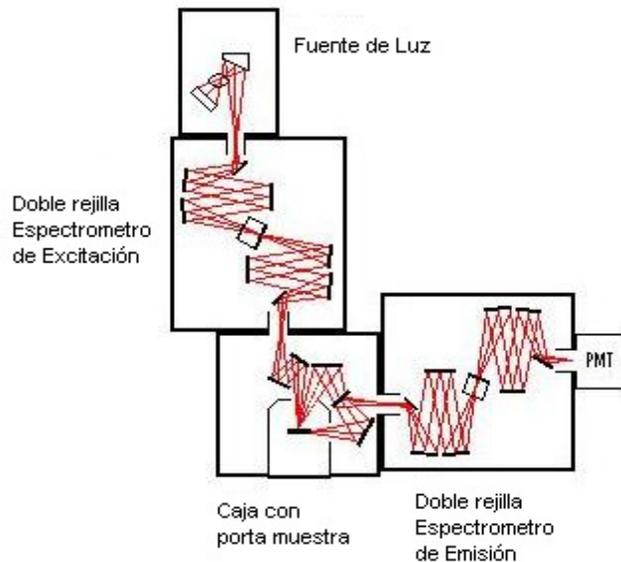


Figura 2.7: Estructura óptica del equipo de Luminiscencia con doble monocromador.

Enfriamiento

Para bajar la temperatura se utilizó un refrigerador APD-Cryogenics que puede bajar la temperatura hasta 12 K.

Calentamiento de Ampolletas

Para el proceso de difusión se utilizó un horno Furnace 1400 (ver figura 2.8) donde se introdujeron las ampolletas para realizar la difusión de cobre en materiales como la mezcla pura de KCl y KBr. Este horno se utilizó para tener una temperatura de 500°C.



Figura 2.8

Tratamientos Térmicos

Se utilizó un horno Thermolyne 1300 (ver figura 2.9) con seleccionador de temperatura entre temperatura ambiente (TA) y 1200 °C, se usó para realizar la contaminación de las muestras y un horno BLUE M Asheville con capacidad de calentamiento hasta 400 °C que se usó para realizar los tratamientos.



Figura 2.9

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Introducción de cobre metálico por difusión

Absorción Óptica

La absorción óptica es una técnica confiable utilizada para identificar la existencia de nanopartículas de CuX porque sus energías excitónicas caen dentro del espectro electromagnético UV-Vis. La posición espectral de las bandas excitónicas es diferente para cada material y son claramente distinguibles a baja temperatura. Es de esperarse un corrimiento en las bandas excitónicas de nanoestructuras en cristales mixtos con respecto a las de los materiales puros y mediante esta técnica se puedan detectar los efectos de la mezcla del alojador en la formación de nanoestructuras con cobre.

En la figura 3.1 se presentan espectros de absorción óptica de varias mezclas KCl_xBr_{1-x} contaminadas con cobre metálico por el método de difusión. En estos espectros se puede observar una banda alrededor de 260 nm que, por su semejanza con las bandas de absorción de cristales de KCl y KBr, consideramos que es debida a las transiciones electrónicas de iones de Cu^+ entre el estado $3d^{10}$ y $3d^94s$. Los espectros muestran también una banda en 208.7 nm que se ha adscrito a Cu^+ en forma sustitucional en cristales de KCl y KBr contaminados con cobre. Los espectros presentan además unas pequeñas bandas alrededor de 400 nm que pudieran deberse a la formación de agregados de cobre ya que estas bandas no aparecen en un cristal puro.

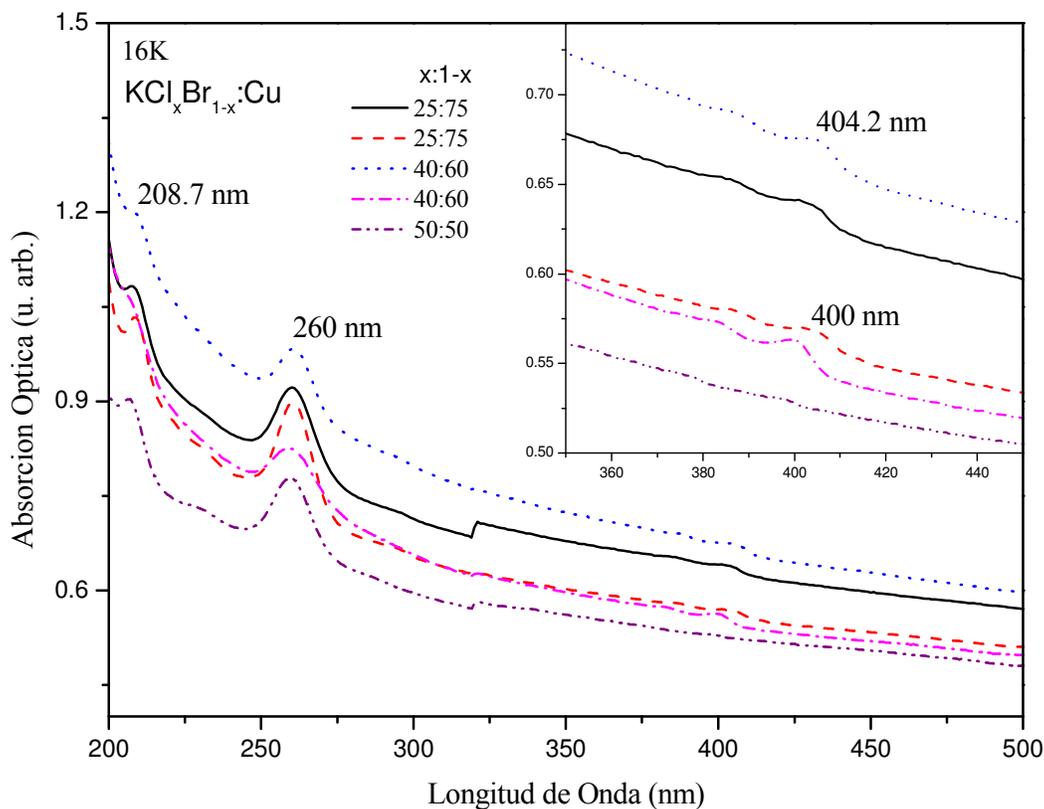


Figura 3.1: Espectros de Absorción Óptica a baja temperatura de muestras $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ con diferentes valores de x (0-1).

Fotoluminiscencia

En la figura 3.2 se presentan espectros de excitación y emisión de diferentes mezcla $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ conteniendo Cu. En los espectros de excitación de la figura 3.2 a), el cual es considerado como un espectro de absorción selectivo de centros emisores, se observa una mayor definición en las bandas. Los espectros muestran dos bandas en la región del borde de absorción que son asociadas a la absorción de excitones de algún tipo de compuesto de cobre en el interior del cristal. Como se sabe, en los espectros de cristales $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, las energías de absorción de los excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 se invierten de CuCl a CuBr. La energía del excitón $Z_{1,2}$ en CuCl aparece en 379.2 nm y del $Z_{1,2}$ en CuBr se encuentra en 417.5 nm. Este hecho puede utilizarse como un criterio para distinguir el tipo de excitón de la nanoestructura que estamos observando en el cristal mixto. Así que en aquellos espectros con alta concentración de Br el tipo de excitón de menor energía debe ser el $Z_{1,2}$.

Los espectros de emisión consisten de varias bandas, unas anchas y otras angostas. Las bandas anchas no tienen las características de las bandas excitónicas y que posiblemente se deban a agregados de gran tamaño (mucho mayor que 100 nm) con estructuras particulares que dependen

del tratamiento térmico dado. Algunas de estas bandas se presentan entre 420 y 500 nm y son similares a las que se han reportado en NaCl:Cu. Las otras las hemos visto por primera vez en este trabajo y las hemos evitado porque no era el objetivo de este trabajo, sin embargo creemos que tienen un origen en agregados con estructuras determinadas como en el caso de los agregados de iones de europio en halogenuros alcalinos.⁴⁹ Algunas de estas bandas se encuentran cerca en 407 y 412 nm en la figura 3.2 b). Las bandas excitónicas se presentan como bandas angostas de menor intensidad que las bandas anchas y pueden observarse claramente alrededor de 415 nm en los espectros de la misma figura. Se puede ver en la figura 3.2 b) que las emisiones son muy cercanas a las bandas de excitación correspondientes para una misma composición. Esto significa que se trata de excitones libres moviéndose dentro de la nanoestructura, ya que decaen con un pequeño corrimiento de Stokes. Como se sabe el corrimiento de Stokes, es el corrimiento en energía entre la energía absorbida y la energía emitida, aumenta cuando el centro emisor tiene mucha interacción con la red que lo aloja. Por esto en este caso, los excitones de las nanoestructuras formadas dentro del cristal mixto se comportan como en el caso de CuCl inmerso en cristales de KCl o del KBr.

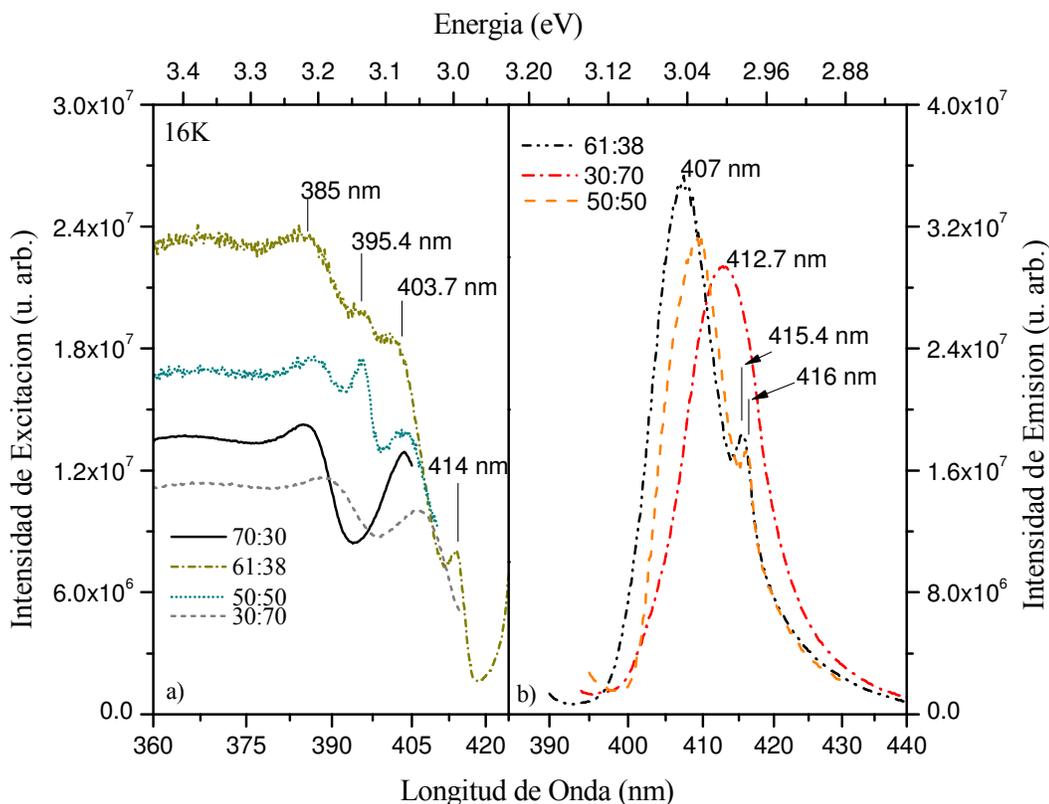


Figura 3.2: Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) luminiscente a baja temperatura de mezclas mixtas de KCl_xBr_{1-x} contaminadas con cobre por difusión.

De la figura 3.2 podemos decir que el cobre metálico entra en la red como Cu^+ y se difunde en las capas externas del cristal formando agregados y nanopartículas de CuX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) a 500°C . Este es un proceso relativamente rápido y sencillo, el cual podría darse con mayor control sobre la densidad de Cu^+ difundido como ocurre en la coloración aditiva de halogenuros alcalinos.⁴⁷ En nuestro caso no se tiene un control de la cantidad de Cu depositado en las muestras debido a las limitaciones de nuestro equipo y como se puede observar en los espectros de excitación no se puede llevar un comportamiento ordenado de las bandas excitónicas con respecto a los cambios de concentración de cobre en la mezcla.

3.2 Introducción de cobre en el fundente

Absorción Óptica

En esta sección se presentan resultados de mezclas mixtas de la forma $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ contaminadas con el 1% mol de CuCl a partir del fundente y tomando como estructura de referencia la estructura del KBr . En la figura 3.3 podemos observar que las bandas más intensas se encuentran alrededor de 261 nm, las cuales, como ocurre con los cristales estudiados anteriormente, son debidas a transiciones electrónicas de iones de Cu^+ entre los estados $3d^{10}$ y $3d^94s$. Sin embargo se nota que la posición de esta banda presenta corrimientos desde 247.5 nm hasta 261 nm dependiendo de la mezcla, lo que pudiera deberse al traslape con otras bandas cercanas no detectadas en las muestras contaminadas por difusión, ya que uno esperaría que la radiación absorbida por los centros de cobre, como efecto de la mezcla, se encontrara entre 260 nm ($\text{KCl}:\text{Cu}^+$) y 265 nm ($\text{KBr}:\text{Cu}^+$). En el espectro que corresponde a la mezcla de 30:70 se puede ver una banda en 244 nm que posiblemente sea la que genere el corrimiento de la posición de las bandas características; esta banda probablemente se deba a las transiciones electrónicas del Cu^0 y al traslaparse con la banda característica de iones de Cu^+ modifique la posición de la banda característica del cobre en KCl y KBr . Otras bandas son observadas alrededor de 210 y 288 nm que se han asociado a transiciones electrónicas de Cu^{++} , como ocurre en cristales no mixtos.^{35, 48}

Una amplificación de la señal de absorción de la región de 340 a 440 nm se presenta en el recuadro de la figura 3.3, en la cual podemos ver una serie de bandas que son generadas por la formación de agregados con cobre. En esta región podemos distinguir los cambios en la posición de las bandas excitónicas en el borde de absorción de los distintos materiales.

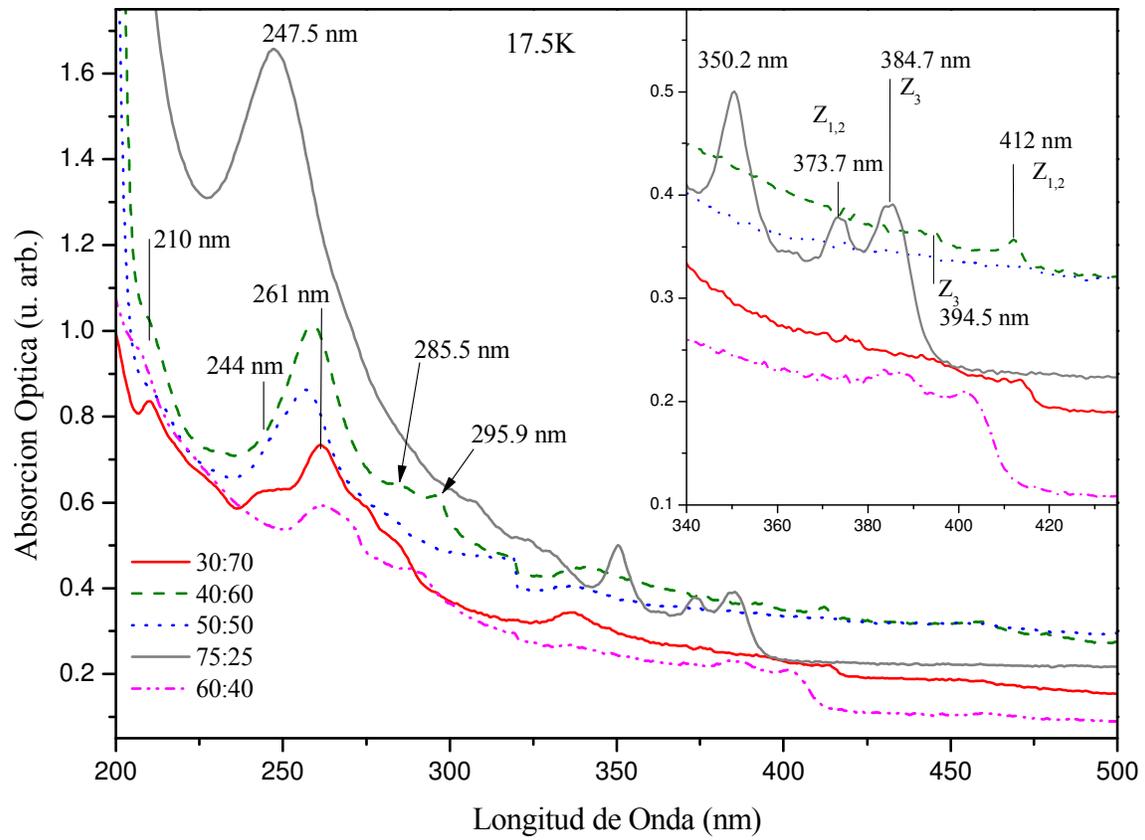


Figura 3.3: Espectros de absorción óptica a baja temperatura de $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}:\text{CuCl}_{0.1}$.

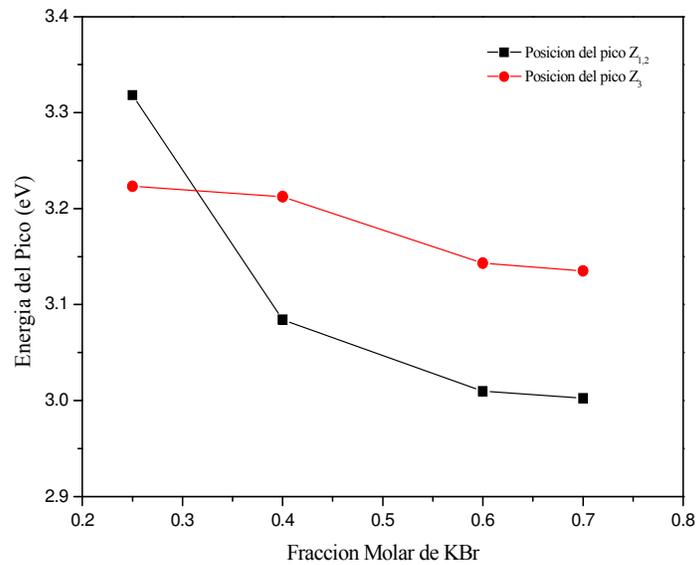


Figura 3.4: Energía de las bandas $Z_{1,2}$ y Z_3 a diferentes concentraciones de KBr en cristal mixto.

En la figura 3.4 se presentan las energías de las bandas de menor energía respecto a la proporción de KBr en el cristal mixto; se puede observar que los cambios en la energía de excitón para concentraciones mayores a 0.4 son pequeños y muy similares en ambas bandas, pero la banda del $Z_{1,2}$ sufre cambios más fuertes en la energía cuando la concentración es menor a 0.4. Como podemos observar hay una inversión en el orden de los máximos de las bandas $Z_{1,2}$ y Z_3 , esta inversión en las posiciones se presenta cuando la cantidad molar x de KBr del cristal mixto KCl_xBr_{1-x} esta entre 0.3 y 0.35 aproximadamente. El comportamiento antes mencionado de las bandas excitónicas fue reportado por T. Takahashi en 1968 mediante el estudio de una película de solución sólida de CuBr-CuCl donde la inversión de $Z_{1,2}$ y Z_3 se presenta para $x=0.23$; también G. Suyal en el 2002 reportó este comportamiento en películas de $CuCl_xBr_{1-x}$ ($x=0-1$) sintetizadas por un proceso de sol-gel, para las cuales las bandas se invertían en $x=0.24$.^{43,46}

Fotoluminiscencia

En la figura 3.5 se presentan espectros ópticos de excitación y emisión a baja temperatura de cristales de $KCl_xBr_{1-x}:CuCl_{0.1}$ con diferentes composiciones x . En todos los espectros de excitación, se observa una banda en 394.6 nm y corresponde con la banda de excitón Z_3 que ya ha sido reportado por Cardona en 395.6 nm en CuBr, pero la banda de menor energía o mayor longitud se encuentra entre 410 - 416 nm por efecto de la concentración. En los espectros de emisión se observan unas bandas angostas y otras anchas, las bandas angostas se asemejan a las bandas excitónicas ya conocidas aunque posiblemente en otra posición que puede ser debido a la concentración ó al tamaño de las nanoestructuras; las bandas anchas de 417.8 y 422.4 nm pueden tener su origen en algún tipo de agregado no determinado en el material.

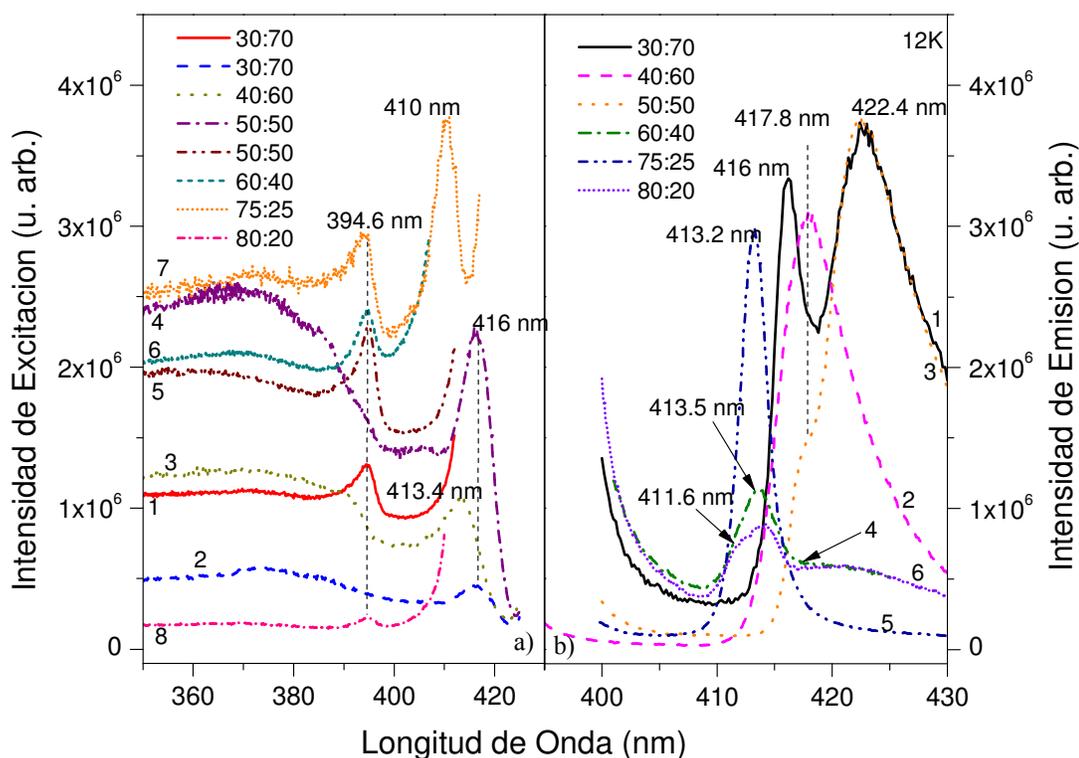


Figura 3.5: Espectros de excitación a) y emisión b) a baja temperatura.

Al tratar de obtener nanoestructuras en $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ por difusión y por el fundente crecido con $\text{CuCl}_{0.01}$ con el mismo tratamiento térmico dado a los demás cristales, se observó que las nanopartículas tardan mucho tiempo en aparecer. Por esta razón tratamos de conocer el efecto de diferentes temperaturas de tratamiento para la formación de nanopartículas.

3.3 Tratamientos térmicos para formación de nanopartículas en $\text{KBr}:\text{CuCl}_{0.01}$

En esta parte se realizó un seguimiento del comportamiento de KBr crecido con 1% mol de CuCl por medio de fundente; se clivaron varias muestras un calentamiento previo de 500°C por 30 min. para separar los iones y tratar de homogeneizar la concentración de cobre, después se dió tratamiento térmico a diferentes temperaturas ($46, 50, 80, 100, 140, 200^\circ\text{C}$). Las muestras se analizaron con medidas luminiscentes inmediatamente después de 24, 48 y 70 hrs.

Las muestras cuya temperatura estaba arriba de 100°C no mostraron la absorción correspondiente a las nanopartículas.

En la figura 3.6 se fijó una longitud de onda de emisión de 420 nm para obtener los espectros de excitación, y una longitud de onda de excitación de 394 nm para los espectros de emisión; en los espectros de excitación se presenta una banda en 394.5 nm, la cual no cambia para los tres tiempos dados se mantiene bien formada. En los espectros de emisión podemos ver una banda que se encuentra entre 415.8 y 417 nm dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico; observando los espectros de emisión, podemos decir que no hay gran cambio en el tamaño de nanopartículas ya que se mantiene el máximo en un intervalo muy pequeño, pero se observa con la intensidad de las bandas que la formación de nanopartículas es más eficiente y el tiempo más apropiado para la formación de las nanopartículas es de 24 hrs.

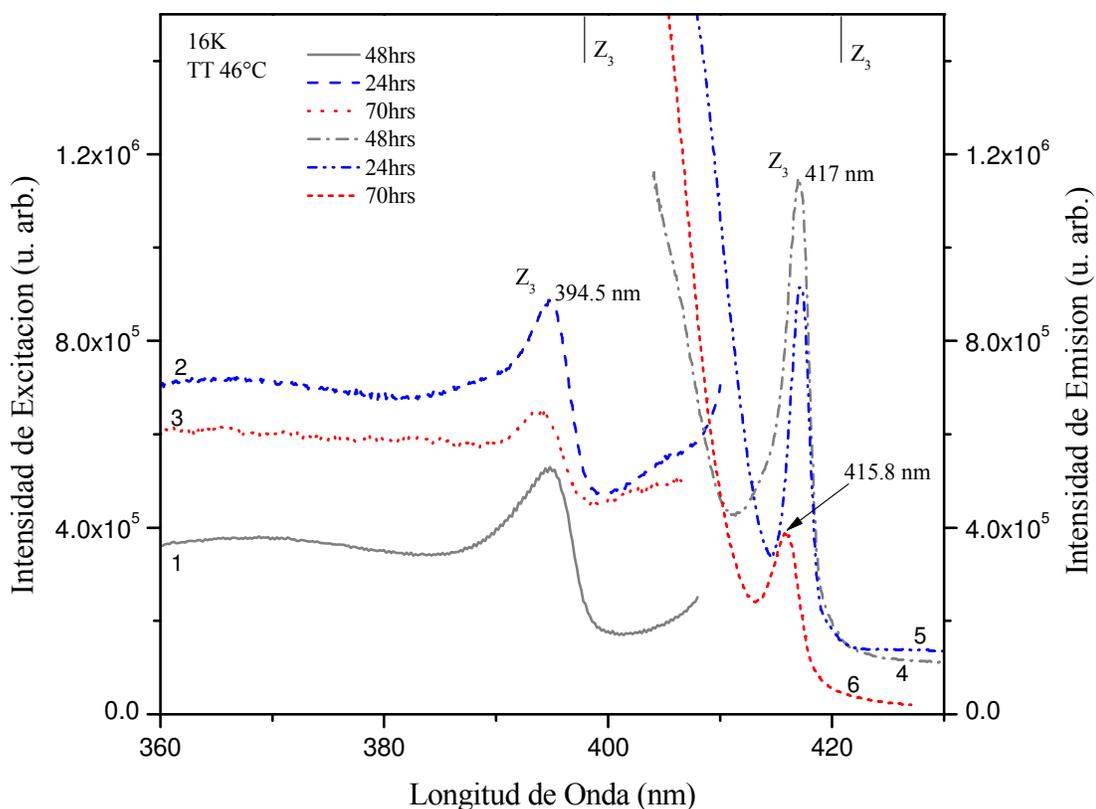


Figura 3.6: Espectros de excitación (1, 2, 3) y emisión (4, 5, 6) de muestras con tratamiento térmico a 46°C medidos después de 24 (2, 5), 48 (1, 4) y 70 (3, 6).

En la figura 3.7 se presentan espectros de excitación y emisión luminiscente a baja temperatura y con diferentes longitudes de onda; en los espectros de excitación se pueden observar las bandas debidas a la formación de excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 , donde se ha reportado para $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ la banda de menor energía en 416.1 nm que correspondería a el excitón $Z_{1,2}$. En nuestro caso tenemos 1% mol

de CuCl y es posible que el Cl genere un pequeño corrimiento en la posición del máximo. En los espectros de emisión se observa una banda ancha que cambia de posición y de intensidad a diferentes temperaturas y longitudes de onda; por otro lado, la banda de menor energía cambia de posición y de intensidad con tratamientos de 70 hrs, mientras que para tiempos de 24 y 48 hrs se mantiene en la misma posición y un ligero cambio en la intensidad.

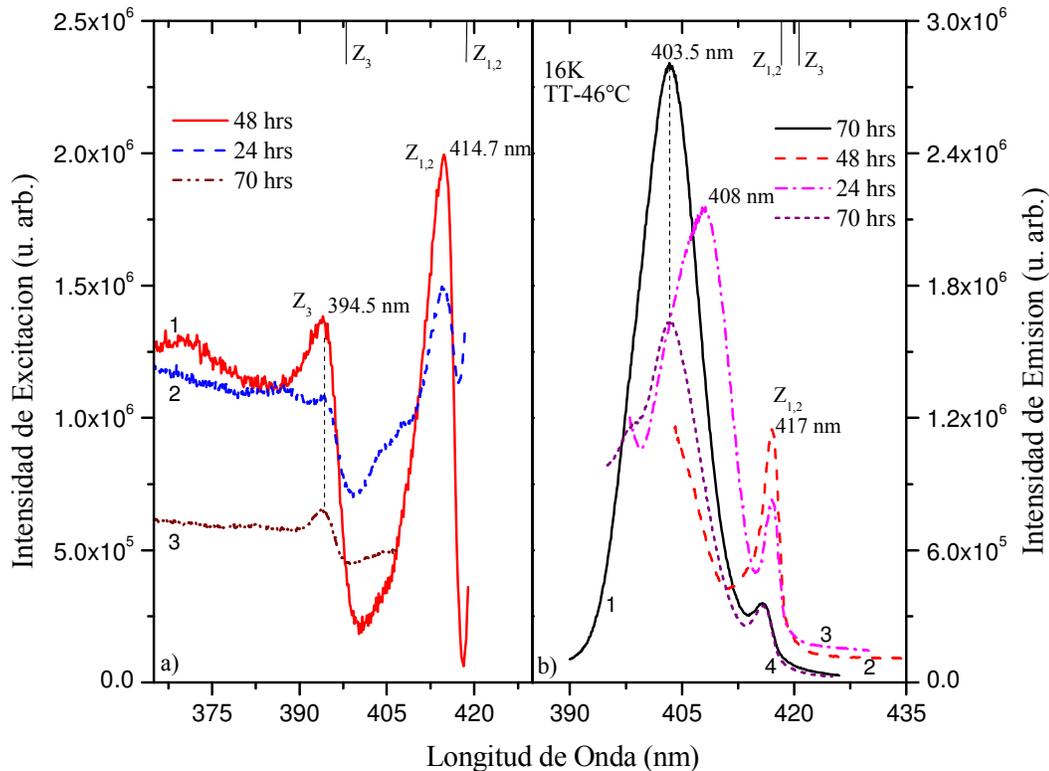


Figura 3.7: Espectros de excitación a) y emisión b) de muestras de KBr:CuCl_{0.1} con tratamiento térmico a 46°C y diferentes tiempos (24, 48 y 70 hrs).

En la figura 3.8 se presentan espectros ópticos de excitación y emisión, de muestras tratadas térmicamente a 50°C durante diferentes tiempos (24, 48 y 70 hrs). En estos espectros se identifican las bandas correspondientes a la formación de excitones y otras que se deben a diferentes tipos de agregados de impurezas del material. Con este tratamiento térmico posiblemente se tenga una distribución de tamaños de nanopartículas. En los espectros de excitación 3 y 6 se observa una banda que no está bien formada y que se encuentra aproximadamente en la posición de 396 nm, y que se ha reportado esta banda al excitón Z₃ para mixtos CuCl_xBr_{1-x} con x=0.13 a 8K por Takahashi en 1968. En el espectro 2 se muestra una banda en 394 nm que posiblemente se deba al mismo tipo de defecto pero diferente cantidad de defectos. En los espectros de emisión 1 y 4 aparece bandas en

410 y 411.4 nm muy anchas que se pueden relacionar con agregados no conocidos; en el espectro 1 también se observa una banda en 415 nm que se traslapa con las bandas anchas y dicha banda se encuentra aproximadamente en la posición de la banda excitónica ya reportada para este material. En el espectro de emisión 5 se observa una banda en 418.5 nm que aparece bien formada y coincide con la forma y la posición de la banda excitónicas.⁴³

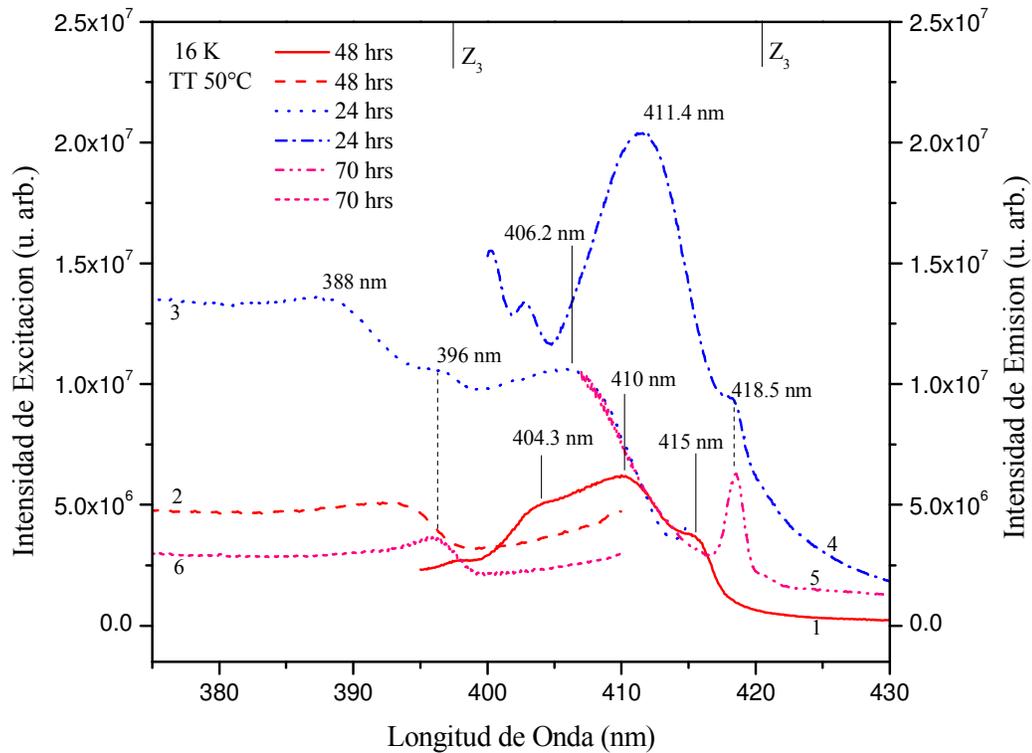


Figura 3.8: Espectros de excitación (2, 3, 6) y emisión (1, 4, 5) del compuesto KBr:CuCl_{0.1} con tratamiento térmico de 50°C y diferentes tiempos (24, 48 y 70 hrs).

En la figura 3.9 a) se presentan espectros de excitación tomando diferentes longitudes de onda de emisión y podemos ver bandas en 396 y 416.4 nm que corresponden a la posición de las bandas excitónicas $Z_{1,2}$ y Z_3 reportadas por Takahashi en 1968 y tomando los espectros a una temperatura 80K; también podemos ver junto con las bandas excitónicas una serie de bandas que posiblemente se deban a agregados diferentes. En la figura 3.9 b) se presentan espectros de emisión con diferentes longitudes de onda de excitación, dando como resultado una serie de bandas anchas que se encuentran entre 400 y 415 nm que no se han reportado, también aparece una banda en 418.5 nm que es identificada como el excitón $Z_{1,2}$ en CuBr. La banda del excitón Z_3 no es distinguible debido a la presencia de las bandas anchas e intensas que se encuentran en la misma región.

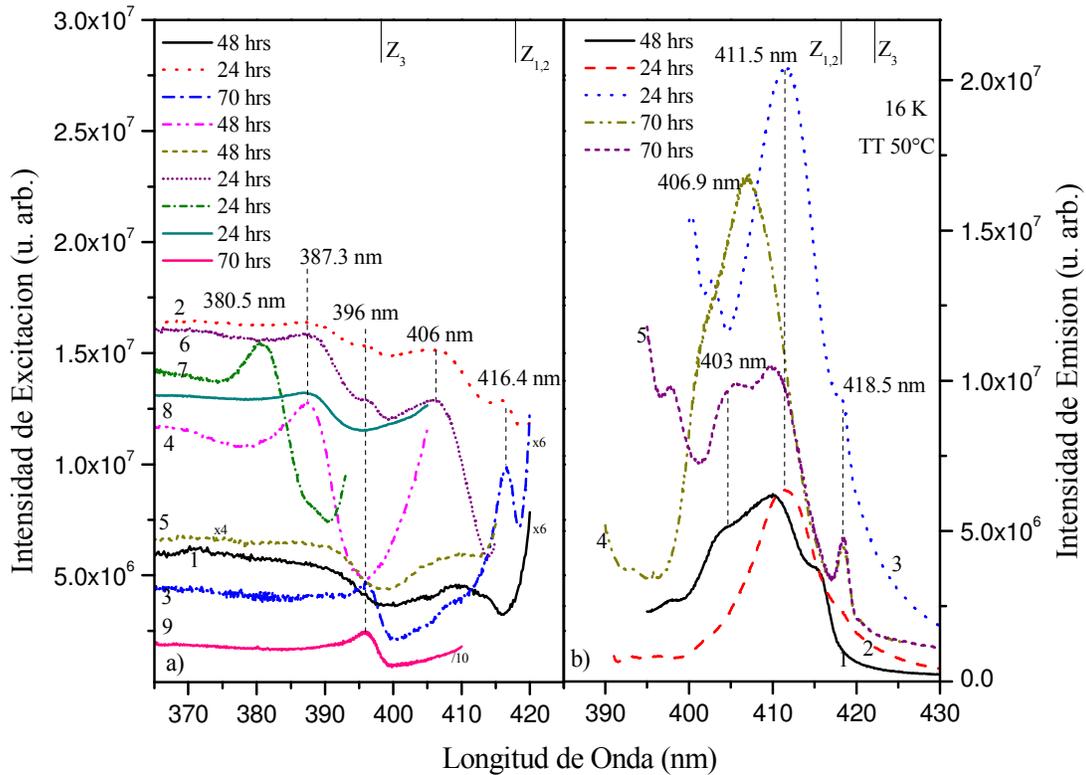


Fig. 3.9: Espectros de excitación a) y emisión b) a baja temperatura, con tratamiento térmico de 50°C a diferentes tiempos (24, 48 y 70 hrs) y diferentes longitudes de onda de excitación y emisión.

En la figura 3.10 se presentan espectros ópticos de excitación y emisión a baja temperatura, de muestras con tratamiento térmico de 80°C y a diferentes tiempos; los espectros de excitación 2, 4 y 6 se obtienen con la misma longitud de onda de emisión para cada tratamiento y de manera similar, los espectros de emisión 1, 3 y 5 se obtienen para la misma longitud de onda de excitación; podemos observar que en los espectros de excitación 2 y 6 se encuentra una banda localizada en 396 nm, la cual coincide con la banda del excitón Z_3 que es reportada para $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ por Takahashi con $x=0.13$ a 8K, también con $x=0$ a 80K y por Kato en 1970 con $x=.15$ a 8K,^{43, 44} del mismo modo el espectro 4 presenta una banda en 388 nm que posiblemente se deba a la formación del excitón en el interior de una partícula de diferente tamaño. En los espectros de emisión 1 y 5 se pueden observar bandas que se asemejan a las características de las bandas excitónicas, en el espectro 1 se puede apreciar la formación de tres bandas, dos de ellas identificadas como bandas del excitón $Z_{1,2}$ y Z_3 que se encuentran en 421 y 416.8 nm, respectivamente; la tercera banda que apenas se distingue y que se encuentra aproximadamente en 417.5 nm se puede decir que se debe a

la formación del excitón Z_3 pero en partículas de tamaño distinto. El espectro 3 presenta una banda ancha que no coincide con las características de las bandas excitónicas y que parece que se traslapa con las bandas excitónicas ya que la caída es suave; y el espectro 5 muestra la banda de 417.5 bien formada y junto con ella otra banda que se encuentra aproximadamente en 415 nm y que casi coincide con la banda de 415 nm del espectro de emisión 3.

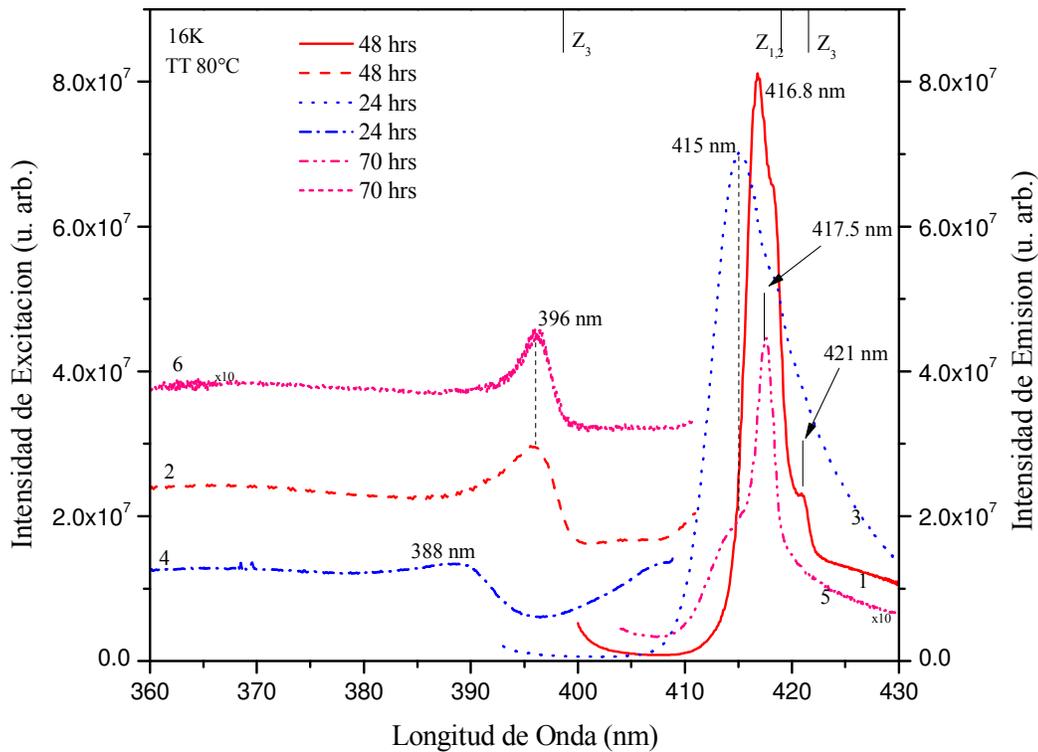


Fig. 3.10: Espectros de excitación (2, 4, 6) y emisión (1, 3, 5) donde se muestra con una longitud de onda fija, con tratamiento térmico a 80°C a diferentes tiempos (24, 48 y 70 hrs).

En la figura 3.11 se presentan espectros de excitación y emisión luminiscente a baja temperatura, con diferentes tiempos de tratamientos térmicos y con una temperatura de 80°C ; tomando distintas longitudes de onda de emisión para obtener los espectros de excitación, podemos observar en los espectros 1, 4, 5 y 8 que aparecen dos bandas, una en 396 nm y otra en 416.7 nm que comparando con los resultados de Takahashi de 1968 podemos decir que son debidas a los excitones $Z_{1,2}$ y Z_3 ; también en los espectros 2, 5 y 6 aparecen dos bandas ubicadas en 388.9 y 407 nm que probablemente se deban a la formación de excitones pero con un corrimiento en la posición y este corrimiento originado por el tamaño de la partícula que los contiene. Del mismo modo, tomando diferentes longitudes de onda de excitación para los espectros de emisión, podemos observar bandas

angostas bien definidas y otras que debido al traslape de bandas apenas y se distinguen; en el espectro 5 podemos ver una banda muy intensa y angosta en 416.8 nm, otra en 417.5 nm aproximadamente y otra en 421 nm, donde la banda de 416.8 y 421 nm son debidas a la formación de excitones y han sido reportadas por Takahashi en 1968 para los excitones Z_3 y $Z_{1,2}$ respectivamente; del mismo modo la banda de 417.5 nm probablemente se deba a un tipo de excitón el interior de una partícula de tamaño distinto. En el espectro 1 de emisión se puede observar una banda en 415 nm que tiene una forma ancha y es muy probable que se deba a la formación de algún tipo de agregado que emita en esa longitud de onda o bien a un tipo de excitón que se encuentre en una partícula de diferente tamaño.⁴³

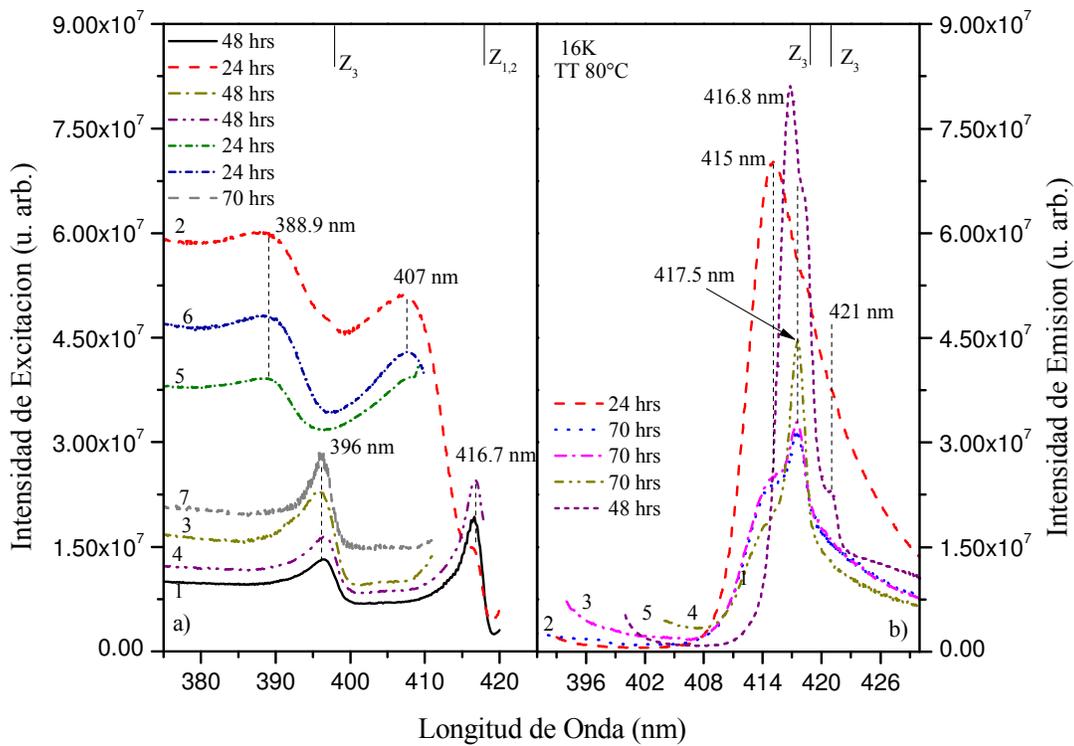


Figura 3.11: Espectros de excitación a) y emisión b) a baja temperatura del compuesto KBr:Cu_{0.1} con tratamientos térmicos de 80°C a distintos tiempo (24, 48 y 70 hrs).

3.4 Discusión

Como se pudo apreciar, en este trabajo se realizaron dos procesos para introducir cobre en un cristal mixto de halogenuros alcalinos de la forma $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, el primer proceso que se realizó fue el de contaminación por difusión, en el cual se tomó una temperatura de 500°C debido a que se tomaron en cuenta las temperaturas de fusión de los materiales. Las temperaturas de los materiales puros se encuentran por debajo de 1000°C y la del cobre metálico es mayor, pero aunque se ha visto en la técnica de coloración aditiva que a 500°C es suficiente para la difusión, en los resultados anteriores podemos ver que en materiales mixtos la temperatura de difusión puede ser menor que 500°C .

Como pudimos observar de la figura 3.1, la cantidad de cobre contenido en las muestras no es suficiente en algunas muestras y los tratamientos térmicos no logran formar nanopartículas en la matriz mixta. Los tratamientos térmicos que se realizaron a las muestras utilizadas modificaron los espectros obtenidos y son derivados de una difusión estimulada térmicamente; pero los cambios que sufrieron no mostraron ninguna semejanza a los resultados reportados para materiales mixtos. En el caso de los espectros fotoluminiscentes de la figura 3.2 se pudo ver que los iones de cobre libres o de pequeños agregados se movieron debido al tratamiento térmico, dando lugar a nuevos agregados (o clusters) de distintos iones o aumentaron los tamaños de los grupos existentes en el interior de los cristales formando nanocristales de mayor tamaño y en algunos casos hasta microcristales de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Al comparar la respuesta óptica de los cristales contaminados con cobre por difusión con los cristales contaminados en el fundente, pudimos observar las siguientes diferencias.

La forma de los espectros de absorción óptica de la sección 3.2 muestran la existencia de iones de Cu^+ , Cu^{2+} y Cu^0 , también la formación de agregados en el material, los agregados en el material es debido a la formación de nanoestructuras de la forma $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$ y otro tipo de agregados, donde las bandas de agregados difieren de las bandas de las nanopartículas ya reportadas para cristales de CuCl-CuBr obtenidos por diferentes procesos y en este tipo de mezclas no se ha realizado ningún tipo de trabajos.

Uno de los aspectos importantes que notamos en los cambios generados por el cambio de concentración de la mezcla mixta $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ contaminada con Cu por difusión y $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}:\text{CuCl}_{0.1}$ por fundente fue que la temperatura empleada en la difusión y en los tratamientos térmicos es diferente que la utilizada a la de formación de nanopartículas en mezclas simples como NaCl, KCl y KBr, lo que nos llevó a hacer un seguimiento del efecto de la temperatura a diferentes tiempos de la

mezcla simple $\text{KBr}:\text{CuCl}_{0.01}$ por fundente. De dicho seguimiento presentado en la sección 3.3 encontramos que la respuesta óptica del material es más estable a 46 y 80°C que a 50°C.

En este seguimiento realizado se pudo ver que se forman agregados cuyas bandas de absorción interfieren con las de excitación o emisión de los agregados en nanoestructuras de $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, también se dedujo que la temperatura idónea del tratamiento térmico para la formación de agregados en nanoestructuras es de 80°C.

Por otro lado, en el seguimiento de la formación de nanoestructuras en $\text{KBr}:\text{CuCl}_{0.01}$, como el material utilizado es el KBr y el contaminante contiene iones de Cl, es de esperarse que se formen estructuras del tipo $\text{CuCl}_{0.01}\text{Br}_{0.99}$, entonces podemos decir que interviene en el resultado debido a la constante de red del material ya que la del KBr es 6.6 Å y la del CuCl es 5.4 Å. En la preparación de este material es difícil de establecer que el CuCl permanezca como una molécula dentro del KBr y este tipo de moléculas se juntaran para formar una nanoestructura de CuCl. Si esto fuera posible, deberíamos haber encontrado la banda de excitación de CuCl. La banda de absorción de CuCl se encuentra en 385.3 nm en NaCl y en KCl, y en $\text{KBr}:\text{CuCl}_{0.01}$ no se observa esta absorción.⁵

Se propone que al introducirse el CuCl en una matriz como KBr, los iones de Cu sustituyen a los iones positivos y el Cl⁻ se une al K⁺ teniendo KCl; pero también se forma un compuesto $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$, el cluster tendrá una estructura cristalina parecida a la del host con lo cual el cluster se convierte en una nanoestructura cristalina que tiene propiedades físicas particulares y diferente a la del host.

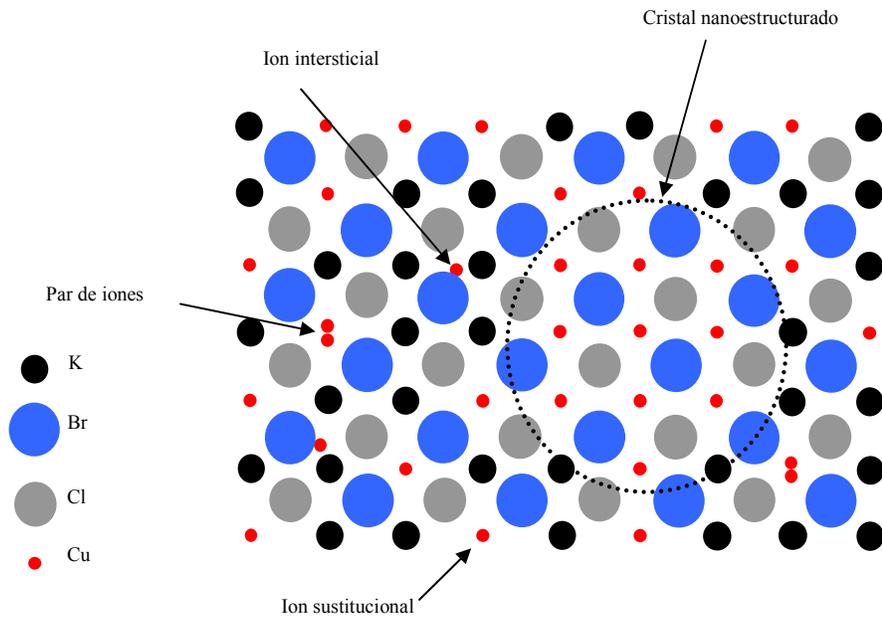


Figura 3.12: Esquema que muestra un plano (1, 0, 0) de un halenuro alcalino conteniendo la mezcla $\text{CuCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Podemos tener una idea del número de iones de Cu^+ que entran en una nanoestructura basándonos en la constante de red del material. Si tenemos el caso de que el host sea KBr donde la constante de red es 5.6 \AA y $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$, entonces una nanopartícula de 5 nm abarcará $(50/5.6) \sim 8.9$ veces la constante de red.

Conclusiones

Después de analizar los resultados obtenidos de los materiales mixtos, visto en el capítulo 3 por medio de absorción óptica y fotoluminiscencia, concluimos que tanto la contaminación por difusión de cobre en cristales como la contaminación en el fundente de KCl_xBr_{1-x} , y los tratamientos térmicos de las muestras permiten la formación y desarrollo de agregados de cobre obteniéndose en particular nanopartículas con estructuras mixtas de $CuCl_xBr_{1-x}$ inmersas en el halogenuro alcalino; los métodos de difusión o contaminación son rápidos, eficientes para incorporación del contaminante; son efectivos, económicos y fáciles de desarrollar si se cuenta con las condiciones, el conocimiento y materiales adecuados. Sin embargo, son métodos cuyos parámetros pueden tener mayor control si se cuenta con las condiciones, el conocimiento y materiales adecuados.

REFERENCIAS

1. Y. Masumoto, K. Kawabata and T. Kawazoe, Phys. Rev. B 52(11), 7834(1995)
2. Y. Masumoto, T. Kawazoe and T. Yamamoto, Phys. Rev. B 52(7), 4688(1995)
3. S. Yano, T. Goto and T. Itoh, J. Appl. Phys. 79(11), 8216(1996)
4. E. Hanamura, Phys. Rev. B 37(3), 1273(1988)
5. M. Haselhoff, K. Reimann and H. J. Weber, Eur. Phys. J. B 12, 147(1999)
6. M. Nakayama, A. Soumura, K. Hamasaki, H. Takeuchi and H. Nishimura, Phys. Rev. B 55(15), 10099(1997)
7. Y. Wang and N. Herron, Phys. Rev. B 42(11), 7253(1990)
8. L. M. Kraemer, J. Chem. Phys. 33(4), 991(1960)
9. 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)
10. M. Samah, S. Mahtout, M. Bouguerra and M. A. Belkhir, Phys. Scripta. 69, 351(2004)
11. Y. K. Yoon and W. T. Han, J. Appl. Phys. 82(5), 2584(1997)
12. E. Hanamura, Phys. Rev. B 38(2), 1228(1988)
13. Y. Masumoto, M. Yamazaki and H. Sugawara, Appl. Phys. Lett. 53(16), 1527(1988)
14. Y. Masumoto, T. Kawamura and K. Era, Appl. Phys. Lett. 62(3), 225(1993)
15. T. Takagahara and E. Hanamura, Phys. Rev. Lett. 56(23), 2533(1986)
16. T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara and C. Gourdon, Sol. Stat. Com. 73(4), 271(1990)
17. M. Nakayama, H. Ichida and H. Nishimura, Condens. Matter 11, 7653(1999)
18. S. Park, G. Jeon, H. Kim, I. Kim and K. Jang, J. Korean Phys. Soc. 34(2), 168(1999)
19. T. Itoh, M. Nishijima, A. I. Ekimov, C. Gourdon, Al. L. Efros and M. Rosen, Phys.Rev. Lett. 74(9), 1645(1995)
20. Manuel Cardona, Phys. Rev. 129(1), 69(1963)
21. N. Thantu, R. S. Schley and B. L. Justus, Opt. Com. 220, 203(2003)
22. L. Bosi, F. L. Bosi, D. Gallo and M. Zelada, Phys. Stat. Sol. (b) 223, 821(2001)
23. H. Chermette and C. Pedrini, J. Chem. Phys. 75(4), 1869(1981)
24. R. Oggioni and G. Spinolo, Phys. Rev. 131(3), 1114(1963)
25. R. Oggioni and P. Scaramelli, Phys. Stat. Sol. 9, 411(1965)
26. R. Rodriguez-Mijangos, R. Pérez S., M. Barboza F. and C. Ruiz-Mejia, Rad. Eff. Def. Solids 127, 101(1993)
27. F. Jaque, J. Hernandez A., H. Murrieta S. and J. Rubio O., J. Phys. Soc. Jpn. 51(1), 249(1982)
28. S. Alvarez-García and T. M. Pipers, J. Phys. Condens. Matter 17, 181(2005)
29. R. J. Potton, J. Phys. Condens. Matter 10, 10283(1998)

30. Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, sixth edition
31. Handbook of Chemistry and Physics, 73RD edition
32. David K. Ferry and Stephen M. Goodnick, *Transport in Nanostructures*, publicado por Sindicato de la Universidad de Cambridge en 1997.
33. Thermoluminescence of solid, McKeever, S. W. S. 1985
34. T. Itoh, Phys. Stat. Sol. (b) 146, 531(1998)
35. H. Kishishita, Phys. Stat. Sol. (b) 55(1), 399(1973)
36. Alkali Halides “A Handbook of Physical Properties” 2001
37. T. Tsuboi, Phys. Rev. B 21(12), 5846(1980)
38. L. Delgado and J. L. Alvarez Rivas, Phys. Rev. B 23(12), 6699(1981)
39. M. Haselhoff* and H. J. Weber, Phys. Rev. B 58(8), 5052(1998)
40. S. Yano and T. Goto, T. Itoh, A. Kasuya, Phys. Rev. B 55(3), 1667(1997)
41. M. Bertolanccini, J. Luminiscence 14, 281(1976)
42. T. Kawazoe and Y. Masumoto, Phys. Rev. Lett. 77(24), 4942(1996)
43. T. Takahashi and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. 25(2), 461(1968)
44. Y. Kato, C. In Yu and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. 28(1), 104(1970)
45. Y. Li, M. Ohta and A. Nakamura, Phys. Rev. B 57(20), R12673(1998)
46. G. Suyal, M. Mennig and H. Schmidt, J. Mater. Chem. 12, 3136(2002)
47. L. F. Mollenauer and J. C. White, Topics in Applied Physics vol. 59 Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987
48. E. Krätzing, T. Timusk, and W. Martienssen, Phys. Status Solidi **10**, 709 (1965)
49. Rubio, O. J., J. Phys. Chem. Solids 52(1), 101-174(1991)
50. T. Goto and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jap. 22(2), 488(1967)
51. T. Goto, T Takahashi and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jap. 24(2), 314(1968)
52. S. Kim and R. Stanley Williams, Phys. Rev. B 35(6), 2823(1987)