

Autorganización de nanoestructuras luminiscentes: sus formas y dimensiones*

Elsi Violeta Mejía-Uriarte** y Héctor Octavio Murrieta S.***

RESUMEN: El autoensamble es el proceso por el cual los elementos participantes se agrupan en estructuras ordenadas y funcionales. Por las propiedades intrínsecas de los componentes y condiciones del medio, estas nuevas estructuras sólo pueden crecer hasta cierto tamaño, siendo del orden nanométrico, se conocen como nanoestructuras (NS), y, en consecuencia, pueden configurarse en diferentes formas geométricas bi y tridimensionales como: esferas, anillos, cubos, prismas, barras y otras formas más. Los halogenuros alcalinos son materiales que permiten la difusión de los iones en su estructura, por ello los utilizamos como matriz para la formación de NS luminiscentes, las cuales se han formado por la impurificación con impurezas divalentes como los iones de europio (Eu^{2+}) o manganeso (Mn^{2+}), por ejemplo. La forma y el tamaño de las NS influyen fuertemente en la longitud de onda de absorción, emisión y excitación. Siendo de este modo muy importante el estudio sobre el tipo de impureza y las condiciones en la que se autorganizan para formar diferentes NS, las cuales pueden ser utilizadas como sensores o emisores de luz para potenciales dispositivos en nanoptoelectrónica.

PALABRAS CLAVE: Autorganización, nanoestructuras luminiscentes, halogenuros alcalinos, impurezas divalentes.

ABSTRACT: Self-organization is the process by which the participating elements are grouped in ordered and functional structures. By the intrinsic properties of the components and the environmental conditions these new structures can only grow to some size being of the nanometric order, they are known as nanostructures (NS), and, consequently, can be configured in different bi and three-dimensional geometric forms such as: Spheres, rings, cubes, prisms, rods and other forms. The alkali halides are materials that allow the diffusion of ions in its structure, for this we use them as host for luminescent NS formation, which have been formed by the impurification with divalent impurities such as europium (Eu^{2+}) or manganese (Mn^{2+}) ions, for example. The shape and size of the NS influence strongly on the wavelength of absorption, emission and excitation. Being very important so the study on the impurity type and the conditions in which they organize to form different NS, which can be used as sensor and/or light-emitting for potential devices at nano-optoelectronic.

KEYWORDS: Self-organization, luminescent nanostructures, alkali halides, divalent impurities.

* Este trabajo ha sido financiado por PAPIIT (IN-113512), los autores agradecen a la Dra. América Vázquez por las facilidades del equipo de fluorescencia. Asimismo, se agradece el uso de los equipos e instalaciones del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del CCADET-UNAM.

** Laboratorio de Fotónica de Microondas, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, AP 70-186 C.P. 04510, DF, México. Correspondencia: (elsi.mejia@ccadet.unam.mx). Tel.: +52 55 5622 8602, extensión: 1143. Fax: +52 55 5622 8651.

*** Instituto de Física, AP 20-364, C.P. 01000, México, DF, México. Correspondencia: (murrieta@fisica.unam.mx). Tel.: +52 55 5622 5118. Fax: +52 55 5622 5011.

Halogenuros alcalinos dopados

Los halogenuros alcalinos tienen una estructura cristalina simple, por eso son candidatos ideales para probar diversas teorías. Su estabilidad y crecimiento en monocristales son una buena fuente para el ensayo de experimentos, así son útiles tanto para fines científicos como tecnológicos. Los halogenuros alcalinos son compuestos iónicos con fórmula química simple: X^+Y^- , donde X es un átomo de metal alcalino y Y es un átomo de halógeno. Cuando los halogenuros alcalinos son dopados con cationes simples o dobles de metales de transición o tierras raras como el Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} y Eu^{2+} , entre otros, estas impurezas entran a la red cristalina en forma sustitucional y tienden a formar dipolos: impureza–vacancia, como primeros compuestos para posteriormente formar múltiplos y dar paso a nuevas estructuras nanométricas. La concentración y tipo de impureza influyen fuertemente en la forma y el tamaño de las nanoestructuras (NS), así como los factores externos a los que está sometida la muestra durante el crecimiento o almacenamiento, los parámetros externos que más efecto producen en la muestra son la temperatura, presión y tiempo de almacenaje. Experimentalmente, los procesos de agregación han sido estudiados a través de cambios cinéticos en la concentración de dipolos observados (Norwich, 1972). Por lo general se indica la formación de dímeros, trímeros y tetrámeros como iniciación del proceso de precipitación, pero estos estudios no daban información sobre la forma de las estructuras (Bannon *et al.*, 1985). Así, durante los últimos años se ha investigado sobre la geometría y las dimensiones de las estructuras formadas por efecto de la precipitación de las impurezas (Barth y Henry, 2008; Barth y Henry, 2009; Mejía-Urriarte *et al.*, 2009a, 2009b y 2015).

La autorganización

La autorganización o autoensamble de átomos, iones o moléculas se debe a que estos elementos siempre buscarán los niveles más bajos de energía, uniéndose rápidamente a su vecino más próximo, iniciando de este modo la formación de una “semilla” que dará lugar a una nanoestructura (NS) o nanopartícula. Este proceso puede ser comprendido mediante la analogía de una brújula, así como ésta se alinea de sur a norte porque minimiza su energía respecto al campo magnético de la Tierra, los primeros elementos que forman una NS se alinean para mantenerse o alojarse en posiciones de menor energía, lo cual no les cuesta ningún trabajo extra de manera similar a una brújula que siempre busca el norte. Así, los elementos participantes se autorganizan con geometrías diferentes con tal de mantener su mínima energía; debido a ello tenemos, esferas, discos, anillos, cubos, pirámides, alambres, barras y muchas más geometrías a escala nanométrica. Las energías de cohesión que se requieren para formar las NS son de menor orden

que la energía que mantiene unida a los compuestos iónicos o moléculas, por ello éstas pueden ser modificadas con la aplicación de factores externos como temperatura, alta presión y el tiempo de almacenaje.

Observando la luminiscencia y la geometría de las nanoestructuras

Durante muchos años, hemos investigado sobre las propiedades ópticas por la impurificación con iones divalentes en matrices tipo halogenuro alcalino como: NaCl, KBr, KCl y CsCl, conociendo cómo el tipo de impureza, la concentración de impurezas, y los tratamientos térmicos afectan la respuesta óptica. Con cada tratamiento térmico y dependiendo de la cantidad de impurezas, observamos que se presentaban desplazamientos en las bandas de emisión de la impureza, pero estos desplazamientos no eran exactamente los mismos en el mismo tipo de muestra; es decir, en algunas muestras con baja concentración de impurezas, la posición del pico de emisión estaba centrada alrededor de un valor, pero para muestras altamente dopadas este valor cambiaba; de esos resultados se podía intuir que había una relación entre la concentración de unas impurezas y el desplazamiento del pico de emisión. Usando microscopía de fuerza atómica (AFM), observamos diferentes muestras y pudimos ver por primera vez que esas pequeñas diferencias (desplazamiento del pico de emisión) estaban relacionadas con el tamaño de lo que usualmente se conocía como “precipitados” (Aguilar *et al.* 1982). Apoyados por la técnica de AFM, al medir las muestras pudimos darnos cuenta que son de tamaño nanométrico del orden de 20 a 250 nm y que su geometría cambia según el tipo de impureza y de los parámetros externos aplicados. De este modo, encontramos la respuesta a las interrogantes: ¿por qué había luminiscencia de diferente color aun cuando la impureza era la misma?, y, ¿por qué había pequeños desplazamientos al variar la concentración de la impureza? La respuesta se dio naturalmente, todas esas diferencias están en relación directa con la geometría y dimensiones de las NS formadas. Con este conocimiento, ahora es posible investigar cómo controlar el tamaño y forma de las NS que deseamos obtener para aplicaciones particulares en dispositivos nanoelectrónicos como nanosensores o emisores de luz.

La influencia del tamaño de las nanoestructuras de europio divalente

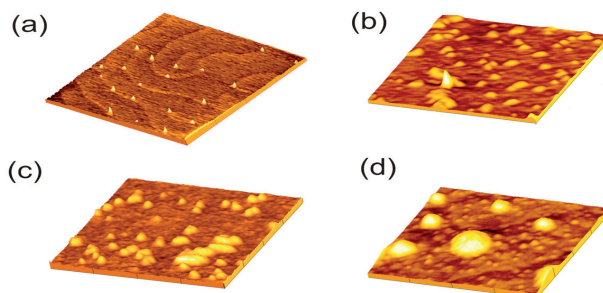
La forma y el tamaño de las NS formadas por la precipitación de los iones de europio en la matriz de bromuro de potasio (KBr:Eu²⁺) fueron caracterizados por su longitud de onda de emisión y las imágenes de AFM. De este estudio, se pudo ver la relación que existe entre los picos de las bandas de emisión, el tamaño de las nanoestructuras y la cantidad de impurezas de europio. Las imágenes de AFM muestran que las nanoestructuras tienen forma circular o

esférica con altura de unos pocos nanómetros y cuyos diámetros son de ~ 20 a 400 nm, la posición en longitud de onda varia de 420 a 433 nm. La técnica de AFM nos permitió relacionar el diámetro de las nanoestructuras con su longitud de onda de emisión. Esta información no había sido observada anteriormente en este tipo de muestras (Mejía-Uriarte *et al.*, 2009a).

Debido al alto grado hidrocópico de las muestras, para realizar los estudios por AFM, las muestras son clivadas cada vez que se debe realizar el experimento y son mantenidas en un recipiente con flujo de nitrógeno. Así, siempre se tendrá una superficie libre de humedad. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y los equipos usados en luminiscencia tienen una incertidumbre experimental de 0.1 nm. Se conoce que cuando las muestras son sometidas a un tratamiento térmico específico como un almacenaje a ~80 °C por periodos de 12 semanas, a temperatura ambiente por mucho tiempo o durante el crecimiento del cristal (como en este caso) se forma una fase conocida como fase de Suzuki (Suzuki, 1960), cuya característica principal es que su parámetro de red es el doble de la celda de la matriz que lo contiene, por espectroscopía óptica se observa que la presencia de un pico de emisión ubicado alrededor de los 430 nm (Hernández *et al.*, 1980, Aguilar *et al.*, 1982) es referencia de que la fase de Suzuki está presente, de este modo los nanodiscos observados están en fase Suzuki, es decir, son nanoestructuras bien definidas. Para poder hacer un análisis del fenómeno a estudiar es necesario empezar por disolver las posibles nanoestructuras formadas en los cristales durante su crecimiento, de este modo se garantiza que las impurezas estén disueltas en el cristal, este procedimiento se conoce como *quenching* térmico, el cual consiste en calentar la muestra a 500 °C y enfriarlo rápidamente en nitrógeno líquido con el objetivo de congelar ese estado, el pico de emisión para estas muestras es reportado en 420 nm. Lo que se observaba al obtener los espectros de emisión del KBr:Eu²⁺, eran picos de emisión con posiciones diferentes desde 428 hasta 433 nm. Por lo tanto, existía la necesidad de saber cuál era el motivo de este desplazamiento. Por ello se tomaron muestras de cada tipo, de acuerdo con su posición de longitud de onda de emisión y se midió la concentración de impurezas de europio divalente.

En la figura 1, podemos observar el tamaño promedio de las NS formadas para: a) con 100 ppm de concentración de europio y longitud de onda de emisión en 428 nm, las NS tienen ~ 20-40 nm de diámetro; b) 431 nm (170 ppm), NS de ~ 55-90 nm de diámetro, c) 432 nm (250 ppm), con NS de 67-115 nm de diámetro, y, d) 433 nm (400 ppm), con NS mucho más grandes de 110-400 nm de diámetro. La altura de estas NS no está bien definida, porque al estar en solución sólida están inmersas en la matriz y se relevan cuando son clivadas. Cuando se cliva, se rompe en alguno de sus planos cristalinos, se muestra una parte de la NS, quedando la otra parte inmersa en la parte opuesta del cristal. Se conoce que las NS cambian las propiedades mecánicas de la muestra y posee mayor dureza que la matriz, por ello, al clivarse

FIGURA 1. Imágenes de AFM del KBr:Eu²⁺ con valor de longitud de onda de emisión: (a) 4 μm^2 , (428 nm); (b) 2 μm^2 , (431 nm); (c) 2 μm^2 , (432 nm); (d) 2 μm^2 , (433 nm).



Fuente: Elaboración propia.

la matriz no se rompe la NS. Durante los experimentos realizados no se han observado alturas superiores a ~ 10 nm, comparando su altura con sus diámetros podemos decir que las NS observadas son de tipo laminar. La literatura menciona que los precipitados o nanoestructuras son tipo *platelets*, es decir, tienen poca altura, se pueden considerar como estructura laminar, nanodiscos (Itoh *et al.*, 1988). Así, las imágenes mostradas reportan la formación de discos de diferente diámetro con alturas del orden de unos pocos nanómetros, coincidiendo con los reportes previos. Una característica importante de las muestras es que las nanoestructuras nuclean y crecen preferentemente a lo largo de las dislocaciones y defectos de la red cristalina (Ossipyan *et al.*, 2004). Un resumen sobre la posición en longitud de onda de emisión y su relación con el tamaño de las NS es mostrado en la tabla 1, donde podemos apreciar que las muestras con posición de longitud de onda de emisión a 433 nm son las que tienen mayor cantidad de impurezas y los diámetros de la NS son los más grandes del orden de ~ 400 nm.

Tabla 1.

Posición de longitud de onda (nm)	Tamaño de nanoestructuras (nm)	Cantidad de impurezas (ppm)
420	Sin NS, disueltas por el <i>quenching</i>	120-400
428	$\sim 20-40$	100
429	NS en mayor proporción de 40 nm de diámetro	120
430	53-90	130
431	55-90	170
432	67-115	250
433	110-400	400

Fuente: Elaboración propia.

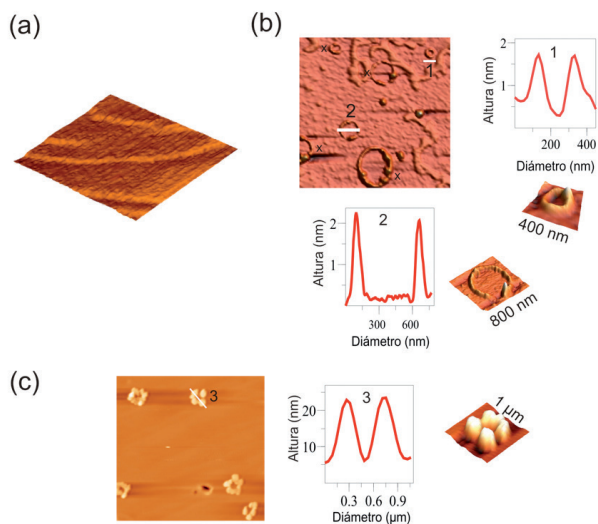
Autorganización de anillos de EuBr_2

Aparte de los nanodiscos presentados en la sección previa, en el mismo cristal de KBr:Eu^{2+} se observa que existen muestras con pico de emisión centrado en 435 nm, que no habían sido reportados previamente (Mejía-Urriarte *et al.*, 2009b). Entonces, salta la curiosidad de conocer a qué tipo de estructura pertenece esa longitud de onda y qué forma geométrica tiene la NS. Así, al observar por AFM se revelan estructuras en forma de anillos que van de ~ 190 a 2500 nm de diámetro; estos anillos, al igual que los nanodiscos, están presentes en la superficie [100].

Una característica particular es que el espectro de emisión de los nanoanillos formados de bromuro de europio, EuBr_2 , es más angosto en su ancho medio, comparado con las muestras que tienen NS sin forma de anillos. Los resultados obtenidos indican que este tipo de impurezas no solamente se configura en nanodiscos sino que también lo hace en nanoanillos, esto fue un resultado muy interesante porque se conoce que este tipo de estructuras son formadas principalmente en películas delgadas y en particular en películas de GaAs, pero no habían sido reportadas en una matriz sólida de tipo halogenuro alcalino.

En la figura 2(a) se observan los planos cristalinos como terrazas planas separadas por pasos de 0.33 nm, equivalente a la mitad del parámetro de red

FIGURA 2. Imágenes de AFM del KBr y del KBr:Eu^{2+} .



Fuente: Elaboración propia.

Nota: a) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, KBr sin impurezas; b) $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, KBr:Eu^{2+} con anillos: (1) y (2) de ~ 190 y 585 nm de diámetro, respectivamente; c) $5.4 \times 5.6 \mu\text{m}^2$, imagen de la muestra con anillos formados por nanoestructuras separadas, 3) anillo de 460 nm de diámetro.

de la celda cúbica FCC del KBr, cuyo parámetro es 0.6578 nm, este valor coincide con el reportado en la literatura. La figura 2(b) presenta a la muestra de KBr:Eu²⁺ con anillos, como se puede observar en (1) las NS que conforman el anillo están uniformemente unidas, es decir, forman un anillo sólido. En (2) de la figura 2(b) el anillo aun está incompleto, por la teoría de difusión en sólidos, las impurezas cercanas tenderán a irse a las posiciones de menor energía, completando de ese modo el anillo observado. En la figura 2(c) los anillos mostrados son formados por nanoestructuras esféricas alineadas alrededor de un círculo, como se observa, estas NS forman un anillo de 460 nm de diámetro. Los anillos están formados dentro de la matriz, sobre los planos cristalinos y las NS están perfectamente colocadas alrededor de una circunferencia, estos nanoanillos son observados cuando el cristal es clivado.

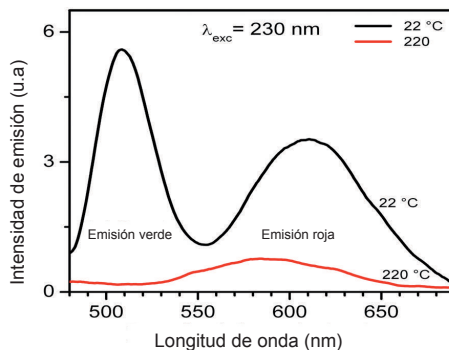
Su altura no está definida, igual a lo mencionado en la sección anterior, no conocemos qué porción del mismo está bajo los planos cristalinos (Mejía-Urriarte *et al.*, 2009b). El pico de emisión centrado en 435 nm indica la presencia de anillos de EuBr₂, esta nueva morfología de las NS en este tipo de muestra puede ser usada para dispositivos optoelectrónicos por la alta eficiencia óptica de los iones de europio.

Efecto en la forma de las nanoestructuras del NaCl:Mn²⁺ sobre la luminiscencia

Como se mencionó antes, la fase de Suzuki forma NS que se configuran geoméricamente de acuerdo con el tipo de impureza y parámetros externos, su presencia es reconocida en el NaCl:Mn²⁺ porque emite en dos longitudes de onda. Las dos bandas de emisión no están siempre presentes en las muestras de NaCl:Mn²⁺, sólo lo tienen las muestras cuyas NS están formadas de acuerdo con la fase de Suzuki. Nuevamente regresa la pregunta: ¿qué forma deben tener las NS de la misma impureza para presentar dos bandas de emisión? Para responder, fue necesario realizar los experimentos en función de la temperatura y a su vez obtener imágenes de AFM. Los espectros de emisión con doble respuesta son mostrados en la figura 3. Los picos de emisión están centrados en: 508 nm (emisión verde) banda de emisión angosta y en 610 nm (emisión roja), con una banda de emisión más ancha. Como se observa, a 22 °C están presentes las dos bandas de emisión, pero a 220 °C la emisión verde desaparece y la roja decrece fuertemente desplazándose a menores longitudes de onda. Para conocer cuáles son los sitios de emisión que participan para cada banda, fue necesario obtener los espectros de excitación en función de la temperatura, ver figura 4; este espectro nos dice cuál es la longitud de onda donde la excitación es mayor, para la emisión verde la posición es a 227 nm y para la emisión roja es a 232 nm (Mejía-Urriarte *et al.*, 2015).

El pico de excitación en 227 nm es el responsable de la emisión verde (508 nm), el cual decrece rápidamente cuando se incrementa la temperatura,

Figura 3. Espectro de emisión del NaCl:Mn²⁺ en fase de Suzuki en función de la temperatura.



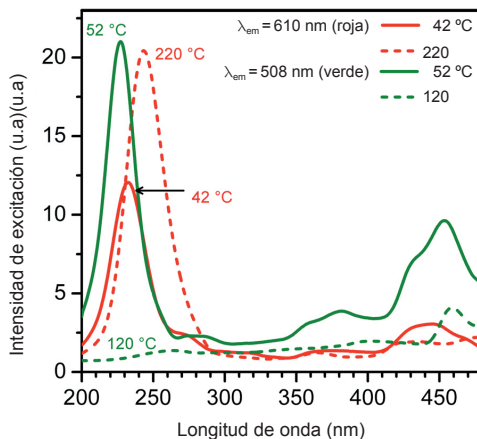
Fuente: Elaboración propia.

Nota: A temperatura ambiente (22 °C) están presentes dos bandas intensas de emisión en verde y rojo. A 220 °C, la emisión verde ha desaparecido y la roja ha disminuido fuertemente.

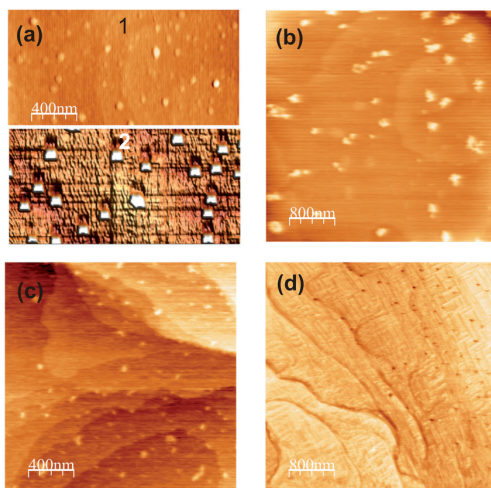
y a 120 °C la banda de excitación ha desaparecido por completo. El pico de excitación a 232 nm responsable de la emisión roja ha aumentado fuertemente y se ha desplazado hasta ~243 nm.

El comportamiento de estas bandas está relacionado con el proceso de disolución de las NS presentes en la muestra. De los resultados obtenidos en función de la temperatura, surgen las interrogantes: ¿qué paso con la banda de excitación responsable de la emisión verde?, y ¿por qué la banda de excitación roja se ha incrementado y desplazado en longitud de onda? Para responderlas fue necesario conocer la forma de las NS y cómo les afecta la

Figura 4. Espectro de excitación del NaCl:Mn²⁺ en función de la temperatura. $\lambda_{em} = 508$ nm (emisión verde), $\lambda_{em} = 610$ nm (emisión roja).



Fuente: Elaboración propia.

Figura 5. Imágenes de AFM del NaCl:Mn²⁺ en la superficie (100).

Nota: a) en: 1, $2 \times 1 \mu\text{m}^2$, superficie de una muestra sin emisión verde; en: 2, $6 \times 3 \mu\text{m}^2$, en la superficie de una muestra con emisión verde. b) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; c) a $120 \text{ }^\circ\text{C}$; d) a $220 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fuente: Elaboración propia.

temperatura. Así, las imágenes de AFM nos revelaron que en este tipo de muestra existen dos configuraciones diferentes de NS: cúbicas y esféricas. Ahora habría que descubrir cuál emisión correspondía a cada una de las NS observadas. Se tomaron las imágenes de AFM para las muestras que sólo tienen emisión en rojo, como se muestra en la figura 5(a), en (1) únicamente se observaban nanodiscos, cuyos diámetros están entre 20 y 40 nm. Luego se tomaron las muestras en fase de Suzuki que tenían emisión verde y roja. En (2) de la figura 5(a), las imágenes de AFM mostraron NS rectangulares y cuadradas con tamaños promedios $280 \times 160 \text{ nm}^2$ y $\sim 6 \text{ nm}$ de altura, en estas muestras predominaba la presencia de estructuras rectangulares y muy pocas NS en forma de discos. Una observación importante es que en las muestras con emisión sólo en rojo, no se observaba ninguna estructura rectangular. Para comprender lo que estaba pasando en los espectros de emisión y excitación en función de la temperatura, fue necesario obtener las imágenes en función de la temperatura. Las imágenes de AFM reportaron la desintegración y disolución de las NS rectangulares y cuadradas, lo primero que se observa es el rompimiento de sus aristas y a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ las NS rectangulares estaban en proceso de desintegración, como se muestra en la figura 5(b), y a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ las NS rectangulares han sido casi desintegradas, quedando fracciones de ellas como se ve la figura 5(c). A esta temperatura la banda verde de emisión se ha extinguido y en su espectro de excitación reporta la desaparición del pico de excitación que se encontraba en 227 nm . Los experimentos realizados a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en la figura 5(d), donde se observa que la mayoría de las NS, tanto cúbicas como esféricas se han disuelto. Debido a

la resolución del equipo, no pudimos observar estructuras menores de 10 nm, pero se conoce que para disolver totalmente las NS precipitadas es necesario calentar las muestras hasta los 550 °C.

Después de este experimento fue posible responder a la pregunta planteada con anterioridad: ¿qué pasó con la banda de excitación responsable de la emisión verde? Al estar la NS en la fase de Suzuki, su configuración generó una banda de excitación a 227 nm responsable de la emisión en 508 nm; de los experimentos se pudo ver que las NS rectangulares generaban la emisión verde que empieza a desaparecer cuando las NS se desintegran, predominando la emisión roja, ahora vamos a la respuesta de la otra pregunta, ¿por qué la banda de excitación roja se ha incrementado y desplazado en longitud de onda? Al incrementarse la temperatura, las NS rectangulares se desintegran y pasan a ser NS casi circulares cuya presencia refuerza la banda de excitación de 232 nm conjuntamente con los dipolos libres de impureza-vacancia que participaban en la configuración de la fase de Suzuki, por ello se incrementa la banda de excitación de 232 nm. Al disolverse las NS rectangulares y circulares, pasan a la forma dipolar, cuya banda de excitación está desplazada hacia el infrarrojo, así, la adición de las estructuras desintegradas más los dipolos libres impureza-vacancia contribuyen al desplazamiento del pico de excitación hasta 243 nm. El espectro de emisión en el NaCl:Mn²⁺ a 220 °C presenta menos intensidad de emisión que en la fase de Suzuki, debido a que las partes o fracciones de las NS inhiben la luminiscencia y el desplazamiento a 587 nm de la banda de emisión está relacionada con la posición de la banda en dipolos libres los cuales son abundantes a esta temperatura.

Conclusiones

De nuestras investigaciones realizadas a la fecha, podemos afirmar que la forma y tamaño de las nanoestructuras ejercen una fuerte influencia en la luminiscencia. En el caso de las NS de europio divalente; el tamaño y la forma de nanodiscos y nanoanillos afectan la posición del pico de emisión, llegando a desplazarse hasta ~7 nm hacia el infrarrojo. En el caso del ion manganeso, la doble emisión está relacionada con la forma de las nanoestructuras; la presencia de nanodiscos únicamente da la emisión roja y cuando las impurezas se configuran en NS rectangulares está presente la emisión verde. Así en una muestra con NS de los dos tipos, habrá doble emisión: verde y roja. Estas nanoestructuras pueden tener potenciales aplicaciones nanoptoelectrónica, usándolas tanto como sensores o emisores de luz y otra ventaja de estos materiales es que al estar en una matriz sólida y aislante los hace buenos candidatos para nanoelectrónica (Zhang *et al.*, 2003).

Bibliografía

- Aguilar, M. G., Rubio, J. O., López, F. J. *et al.* (1982). Optical absorption and fluorescence investigation of the precipitates phases of Eu^{2+} in KBr single crystals. *Solid State Communications*, 44(2): 141-144.
- Bannon, N. M., Corish J. y Jacobs, P. W. M. (1985). A theoretical study of the formation and aggregation of vacancy-impurity dipoles in divalently doped alkali halide crystals. *Philosophical Magazine A*, 51(6): 797-814.
- Barth, C. y Henry, C. R. (2008). Imaging Suzuki precipitates on NaCl:Mg^{2+} (001) by scanning force microscopy. *Physical Review Letters*, 100: 096101-4.
- Barth, C. y Henry, C. R. (2009). $\text{NaCl}(001)$ Surfaces nanostructured by Suzuki precipitates: A scanning force microscopy study. *New Journal of Physics*, 11: 043003-18.
- Hernández, J. A., Cory, W. K. y Rubio, J., O. (1980). Optical investigation of divalent europium in the alkali chlorides and bromides. *Journal of Chemical Physics*, 72(1): 198-205.
- Itoh, T., Iwabuchi Y. y Kataoka M. (1988). Study on the size and shape of CuCl microcrystals embedded in alkali-chloride matrices and their correlation with exciton confinement. *Physica Status Solidi (b)*, 145(2): 567-577.
- Mejía-Urriarte, E. V., Bañuelos, J., Kolokoltsev, O. *et al.* (2009a). Influence of europium nanostructure size on the emission of KBr:Eu^{2+} . *Solid State Communications*, 149: 445-447.
- Mejía-Urriarte, E.V., Bañuelos, J., Kolokoltsev O. *et al.* (2009b). Self-assembled rings EuB_2 nanostructures. *Materials Letters*, 63(5): 554-556.
- Mejía-Urriarte, E.V., Kolokoltsev, O., Navarrete, M., *et al.* (2015). Study of NaCl:Mn^{2+} nanostructures in the Suzuki phase by optical spectroscopy and atomic force microscopy. *Journal of Luminescence*, 160: 293-298.
- Norwich, A.S. (1972). *Point defects in solids*, vol. I, Ed. J.S. Crawford, L.M. Slifkin, Plenum Press.
- Suzuki, K. (1960). X-ray Studies on precipitation of metastable centers in mixed crystals NaCl-CdCl_2 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 6(1): 67-78.
- Ossipyan, Y., A., Morgunov, R. B., Baskakov, A. A. *et al.* (2004). New luminescent induced by plastic deformation of NaCl:Eu phosphors. *Physica Status Solidi (a)*, vol. 201, núm. 1: 148-156.
- Zhang, J., Zhong-Lin, W., Liu, J. *et al.* (2003). *Self-assembled nanostructures*, Nanostructures Science and Technology, Series, David J. Lockwood (ed.). Nueva York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.