

# Efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras luminiscentes en el KBr:Eu<sup>2+</sup> <sup>◇</sup>

## Effect of temperature on the formation of luminescent nanostructures in KBr:Eu<sup>2+</sup>

E. V. Mejía-Urriarte,<sup>\*</sup> J. N. Delgado-Medina,<sup>\*</sup> R. Y. Sato-Berrú,<sup>\*</sup> M. Navarrete,<sup>\*\*</sup> C. Flores-Jímenez<sup>\*\*\*</sup> y O. Kolokoltsev<sup>\*</sup>

**ABSTRACT:** The study of the effect of temperature on the formation of luminescent nanostructures (NsL) in the single crystal of KBr:Eu<sup>2+</sup> is presented. The samples were stored for 16 weeks at 100 and 200 °C to form the Suzuki phase (FS) and dihalide phase (FD), respectively, the concentration of impurities in both cases was ~380 ppm. The formation of nanostructures was studied by optical spectroscopy (OE) and the images were obtained by atomic force microscopy (AFM). The absorption and emission spectra report important changes in 10 Dq for the FS at 11365.2 cm<sup>-1</sup>, with a mission peak at 433 nm, and for the FD 10 Dq at 5319.3 cm<sup>-1</sup> with two characteristic emission peaks at 428.5 and 450.7 nm of the dihalide phase. The images observed by AFM show that the NsL for the FS range from 40 to 435 nm in diameter with heights of 9 to 120 nm, in contrast to the FD where there is a dispersion of sizes is from 20 nm to 500 nm in diameter, but with limited heights in the range 1 to 7 nm. These results prove theoretical suppositions that indeed the DF is of the laminar type, the results obtained are in agreement with the literature data.

**KEYWORDS:** Suzuki phase, dihalide phase, europium, luminescent nanostructures, atomic force microscopy.

**RESUMEN:** Se presenta el estudio del efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras luminiscentes (NsL) en el monocristal de KBr:Eu<sup>2+</sup>. Las muestras se almacenaron durante 16 semanas a 100 y 200 °C para formar la fase de Suzuki (FS) y fase dihaluro (FD), respectivamente, la concentración de impurezas en ambos casos fue ~380 ppm. La formación de nanoestructuras fue estudiada por espectroscopía óptica (EO) y las imágenes fueron obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM). Los espectros de absorción y emisión reportan cambios importantes en 10 Dq para la FS a 11365.2 cm<sup>-1</sup>, con pico de misión a 433 nm y para la FD 10 Dq a 5319.3 cm<sup>-1</sup> con dos picos de emisión a 428.5 y 450.7 nm, característicos de la fase dihaluro. Las imágenes observadas por AFM muestran que las NsL para la FS van desde 40 a 435 nm de diámetro con alturas de 2 a

Recibido: 22 de marzo 2022.

Aceptado: 2 de febrero 2023.

Publicado: 1 de marzo 2023.

<sup>◇</sup> Los autores agradecen el apoyo de la DGAPA-UNAM con los proyectos PAPIIT IN108519 y PAPIIME PE-435 107521. Asimismo, agradecemos al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, (LUCE) del ICAT-UNAM por las facilidades para este proyecto. A la Dra. América Vázquez Olmos por las facilidades para el uso del equipo de fluorescencia y al Mtro. José Guadalupe Bañuelos Muñetón por las imágenes de AFM obtenidas para este trabajo. En especial, agradecemos al Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, *in memoriam*, por todo el conocimiento compartido en esta investigación.

<sup>\*</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

<sup>\*\*</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Polo Universitario de Tecnología Avanzada, Apodaca, Nuevo León, México.

<sup>\*\*\*</sup> Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Física.

<sup>†</sup> Autora de correspondencia: elsi.mejia@icat.unam.mx



120 nm, en contraste con la FD donde hay dispersión de tamaños es desde 20 nm hasta de 500 nm de diámetro, pero con alturas limitadas en el intervalo de 1 a 7 nm. Estos resultados comprueban suposiciones teóricas que, efectivamente, la FD es de tipo laminar, los resultados obtenidos están de acuerdo con la literatura reportada.

**PALABRAS CLAVE:** fase Suzuki, fase dihaluro, europio, nanoestructuras luminiscentes, microscopía de fuerza atómica.

## Introducción

Los monocristales de halogenuros alcalinos impurificados con iones divalentes tienden a formar precipitados dentro de la matriz mediante la difusión de las impurezas en la red cristalina, buscando sitios de baja energía donde se generan segundas fases dando lugar a la formación de nanoestructuras, en este caso nanoestructuras luminiscentes (NsL) (Mejía-Uriarte *et al.*, 2009a y b, 2015). Este tipo de monocristales impurificados han sido útiles por mucho tiempo para estudiar el proceso de difusión de las impurezas, y una de las aplicaciones más importantes es su uso como materiales centelladores para la detección de radiación ionizante como rayos x, gamma o UV profundo, la formación de segundas fases en el cristal refuerza sus propiedades como centellador (Kim *et al.*, 2018; Stand, Zhuravleva y Melcher, 2015; Soundara Pandian *et al.*, 2021; Farzaneh y Reza Abdi, 2018). El estudio de estos materiales sigue vigente tanto para ser usados en la protección durante los tratamientos de radioterapia, así como en las zonas donde hay reactores nucleares. Con este tipo de monocristales impurificados se han realizado muchas investigaciones (Cordero-Barboa y Jiménez-García, 2005; Cordero-Barboa y Unda-Angeles, 2021; López *et al.*, 1980; Hernández, Cory y Rubio, 1980), sin embargo, todavía hay varios aspectos de las propiedades ópticas del ion  $\text{Eu}^{2+}$  que no están bien caracterizados. En trabajos anteriores se comprobó la relación entre el coeficiente de absorción óptica, pico de emisión y el tamaño y forma de los precipitados, formando nanoestructuras, y cómo el tamaño y la forma de estas modifican las propiedades de la muestra (Mejía-Uriarte *et al.*, 2003, 2005a y b). En este caso particular, estudiamos el efecto de la temperatura para la formación de nanoestructuras luminiscentes del europio divalente en la matriz monocristalina de bromuro de potasio,  $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ . La formación de las NsL en el cristal tiene dos procesos: la primera, durante la etapa de enfriamiento después del crecimiento del cristal y, la segunda, realizando tratamientos térmicos posteriores al crecimiento. En esta investigación se presentan los resultados del segundo caso; es conocido que en este tipo de cristales las impurezas se precipitan y tienden a formar segundas fases, según la temperatura de almacenamiento y la cantidad de impurezas, las segundas fases pueden estar formadas por NsL. Para este estudio, las muestras de cada grupo se almacenaron durante dieciséis semanas a 100 y 200 °C para obtener NsL en fase Suzuki (FS) (Suzuki 1961) y en fase dihaluro (FD) (Zaldo *et al.*, 1985), respectivamente, la concentración de impurezas de europio divalente en ambos casos fue de ~352 a 394 ppm. La formación de nanoestructuras fue estudiada por

espectroscopía óptica (EO) y se obtuvieron imágenes por microscopía de fuerza atómica (AFM) (Horcas *et al.*, 2007).

Los espectros de absorción reportan cambios importantes en el valor espectroscópico de 10 Dq para la FS a  $11365\text{ cm}^{-1}$  y  $5319\text{ cm}^{-1}$  para la FD. El pico de la emisión a 433 nm para la FS y dos picos de emisión a 428.5 nm y 450.7 nm para la FD, característicos de la fase dihaluro (Zaldo *et al.*, 1985). Las imágenes de nanoestructuras observadas por AFM, muestran gran dispersión en el diámetro de las NsL para ambos tratamientos, pero en la altura hay mucha diferencia, para la FS la altura de las NsL es de 9 a 120 nm y en la FD van de 1 hasta 7 nm de altura. Con estos resultados se confronta lo especulado por mucho tiempo: el considerar la fase dihaluro como laminar, pero no había sido observada, estos resultados demuestran que, efectivamente, la FD formada a 200 °C es de tipo laminar con solo como máximo de unos cuantos nanómetros de altura.

## Materiales y metodología

Las muestras de  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  se crecieron mediante el método de Czochralski (Hernández *et al.*, 1980). La distribución de impurezas no es uniforme a lo largo del eje de crecimiento debido a la difusión de impurezas; este inconveniente proporciona tener muestras con diferentes concentraciones de iones desde 100 a 670 ppm de iones de europio, pero, para este experimento se utilizaron muestras de aproximadamente 352 a 394 ppm de impurezas de europio. Las muestras se calentaron a 500 °C durante una hora y posteriormente se templaron en nitrógeno líquido para disolver los precipitados que pueden haberse formado durante el crecimiento del cristal; a los iones en este estado se les conoce como dipolos libres (DL). Se utilizaron diez muestras para cada tratamiento térmico; las muestras fueron almacenadas a 100 °C y a 200 °C durante dieciséis semanas. De experiencias previas reportadas se sabe que es el tiempo suficiente para formarse las fases precipitadas. Para conocer si los cristales contienen las fases deseadas, se hace un seguimiento en función del tiempo. Se toma un espectro de emisión cada semana de una muestra de control, es decir, para hacer este experimento, se colocan 16 muestras de control (Mejía-Uriarte, 2003).

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary 5000 de Agilent y las medidas de luminiscencia se realizaron con un Fluorolog 3-3 de Horiba. Las imágenes de AFM se obtuvieron en los planos (001) del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  en el AFM AutoProbe CP de Park Scientific Instruments.

La cantidad de impurezas en las muestras fue determinada mediante el espectro de absorción; conociéndose el espesor de la muestra y el valor de la densidad óptica calculada del espectro de absorción se obtiene la proporción de partes por millón de impurezas, para ello se usó la siguiente fórmula (Hernández, Cory y Rubio, 1980):

$$N(\text{ppm}) = A\alpha_m (\text{cm}^{-1}) \quad (1)$$



Donde:

$A = 9.6$  es la constante de calibración para el KBr

$\alpha_m = (2.303D_o)/\chi$

$D_o$  = densidad óptica

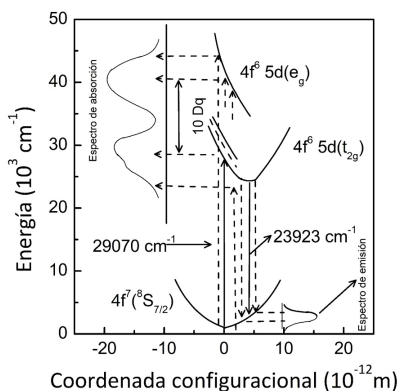
$\chi$  = espesor de cristal en cm.

## Spectroscopía óptica del KBr:Eu<sup>2+</sup>

### Absorción del Eu<sup>2+</sup>

Se sabe que el espectro de absorción del europio divalente consiste en dos bandas anchas en la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. El espectro de absorción es sensible a cualquier cambio en la distribución de las impurezas en el cristal, estos cambios se reflejan en la estructura de las bandas de absorción y se supone que ellos surgen de las transiciones del estado base al estado de configuración  $4f^65d$  en un campo cristalino octaédrico. Las bandas de absorción son atribuidas a las transiciones del estado base  $4f^7(^8S_{7/2})$  del  $\text{Eu}^{2+}$  a los estados  $e_g$  (banda de absorción de alta energía) y  $t_{2g}$  (banda de absorción de baja energía). La banda de baja energía presenta un triplete y la banda de alta energía presenta un doblete, debido a la interacción entre el nivel de campo cristalino del electrón 5d y estados del multiplete de la configuración  $4f^6$ , como se muestra en la figura 1 (Hernández, Cory y Rubio, 1980).

**FIGURA 1.** Diagrama de la coordenada configuracional, donde se muestra la absorción y emisión del europio. (Absorción del  $\text{Eu}^{2+}$ ).



Fuente: Elaboración de los autores.

### Emisión del KBr:Eu<sup>2+</sup>

El espectro de emisión para todos los haluros alcalinos dopados con europio consta de una sola banda ancha atribuida a la transición  $t_{2g}$ , componente de la configuración  $4f^65d$  en el estado base.



La variación de la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en función de la temperatura en los halogenuros alcalinos ha sido estudiada en el intervalo de 77 hasta 600 K, donde la intensidad del espectro de emisión es fuertemente dependiente de la temperatura de almacenaje de la muestra y de la concentración de los iones de europio divalente. La emisión del ion de  $\text{Eu}^{2+}$  puede ser excitada por luz de longitud de onda dentro del rango de las bandas del espectro de absorción, la banda de emisión para las muestras de DL está centrada en el pico de 420 nm y se les atribuye a dipolos aislados, así como a los primeros productos de agregación (Aguilar *et al.*, 1982).

## Fases precipitadas

Cuando son introducidas impurezas en una matriz cristalina, estas pueden formar agregados o precipitados, la primera se refiere a aglomerados de tamaño reducido, y si estos aglomerados son más grandes (~500 nm) se llama precipitación; aunque el término muchas veces es usado indistintamente, ahora se conoce que los agregados o precipitados forman NsL. Estas nanoestructuras pueden ser estables o metaestables, formando fases coherentes o incoherentes, la formación de las NsL se debe a la temperatura de almacenaje y a la concentración. Si la concentración de impurezas rebasa el límite de solubilidad a una temperatura dada se forman los precipitados o NsL. Cuando las concentraciones de impurezas son intermedias de 200 a 400 ppm, la temperatura es una variable importante en la precipitación. Cuando las concentraciones son muy altas, es decir, que sobrepasen el límite de solubilidad del cristal, se puede producir la precipitación de forma espontánea (Suzuki, 1961; Bannon, Corish y Jacobs, 1985).

## Fase precipitada tipo Suzuki

La movilidad del  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de la matriz, depende de la temperatura y se produce por difusión a través de la vacancia catiónica con energías de activación del orden de 3 eV. Cuando la temperatura se incrementa, las impurezas se difunden más rápido en la red, acelerando la formación de precipitados. Las energías de enlace que estabilizan un agregado de dipolos provienen de una interacción tipo dipolo-dipolo, lo cual crea energías de estabilización y razones de captura inferiores a los procesos de formación de los complejos vacancia-impureza a partir de la impureza y la vacante aislada. Además, la difusión de la vacancia tiene menor energía de activación, por lo cual a temperatura ambiente una agregación puede tardar muchos años, mientras que la formación de dipolos tarda solo algunos segundos incluso a temperaturas menores de 50 °C. Dependiendo de la temperatura de la matriz y de la impureza, estos pequeños agregados son conocidos como nanoestructuras y pueden adquirir formas bien estructuradas dentro de la matriz hasta llegar incluso a formar segundas fases dentro del cristal, las cuales pueden modificar de manera importante las propiedades intrínsecas del mismo (Suzuki, 1961).

Kazuo Suzuki realizó estudios por difracción de rayos X, de diferentes precipitados en los halogenuros alcalinos con impurezas catiónicas diva-



lentes. En el sistema NaCl: Cd se encontró que los iones se precipitan en los planos (100) formando plaquetas de una fase metaestable cuya estequiometría es  $6\text{NaCl}:\text{CdCl}_2$ . Esta fase consiste en un arreglo ordenado sobre la red de NaCl de vacancias y de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  los cuales conservan sus posiciones originales, pero debido a la repulsión electrostática con la vacancia catiónica, se ven ligeramente desplazados hacia el ion divalente. Investigaciones posteriores mostraron que otras impurezas divalentes como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  se precipitan en la red cristalina formando también la fase de Suzuki.

Este tipo de precipitados no se forman en todos los sistemas, por ejemplo, en NaCl:  $\text{Ca}^{2+}$  se lleva a cabo una distribución en forma de varillas. En este caso, Suzuki observó reflexiones difusas de rayos X, interpretándolas como debidas a la precipitación de pequeñas estructuras en forma de placas paralelas a los planos (111) y (310) de la red de NaCl. Después de un mes, observó placas formadas en los planos (111) y a tiempos mayores, pequeños cristales de la fase  $\text{CaCl}_2$  en la matriz de NaCl. Al envejecer los cristales a una temperatura menor a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  se observaron ambas plaquetas. A medida que la temperatura aumentaba, las plaquetas (111) daban lugar a puntos difusos más intensos en el patrón de difracción, mientras que las plaquetas de los planos (310) desaparecían casi por completo. Suzuki propuso que la estructura de las plaquetas (111) y (310) consistían en un arreglo periódico en dos dimensiones en direcciones paralelas al plano de la plaqueta, con estequiometría similar a la de  $\text{CaCl}_2$ , pero coherente con la matriz. Además de esta estructura, se observó que, a expensas de la plaqueta encontrada en los planos (111), crecía la fase estable del dihaluro  $\text{CaCl}_2$ , la cual era incoherente con la matriz. La FS tiene dos características principales: a) el parámetro de red es aproximadamente el doble que el de la matriz de KBr, y, b) los iones no quedan tan lejos de los centros de inversión (Suzuki, 1961; Bannon, Corish y Jacobs, 1985).

## Fase precipitada tipo dihaluro

El almacenamiento de los cristales a temperaturas moderadamente altas produce diferentes fases precipitadas en el interior de las matrices cristalinas. El espectro de emisión consiste en la superposición de varias bandas, de forma gaussiana, cada una de las cuales está asociada con cada tipo de precipitado. Esto es de gran importancia porque nos permite identificar cuál es el grado de precipitación y cuáles son las fases precipitadas que se han formado. Si las muestras son mantenidas entre  $150$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , durante un largo periodo, el espectro de emisión inicialmente formado por una sola banda va cambiando y forma un espectro amplio con dos bandas sucesivas; una ubicada a una longitud de onda corta, tipo gaussiana, y otra a longitud de onda larga con tendencia lorentziana. La emisión de luz con longitud de onda más corta ha sido asociada con la fase estable dihaluro y la otra banda con fases metaestables. Se ha comprobado que estas fases intermedias se desarrollan a lo largo de planos de red (111) y (310) y suelen llamarse plaquetas metaestables.

La diferencia entre los diferentes tipos de precipitados es que la precipitación de estructuras tipo dihaluro lleva aparejada una disminución de valor de 10 Dq, en este segundo tipo de fase precipitada tipo Suzuki, el valor de 10 Dq aumenta cumpliéndose en general la relación (Zalco *et al.*, 1985).

$$10 Dq_{\text{dihaluro}} < 10 Dq_{\text{metaestable}} < 10 Dq_{\text{disuelto}} < 10 Dq_{\text{Suzuki}} \quad (2)$$

En la fase tipo dihaluro se muestran deformaciones plásticas que las hace incoherentes con la matriz, a diferencia de la fase Suzuki que es coherente con la estructura de la matriz.

## Resultados experimentales y discusión

### Selección de muestras

Se seleccionaron las muestras presentadas en la tabla 1, distribuidas de menor a mayor cantidad de impurezas de europio divalente expresados en partes por millón (ppm). Diez muestras fueron seleccionadas para cada grupo tomando conjuntos con intervalos de aproximadamente 50 ppm de europio divalente y agrupándolas como se muestra a continuación:

Grupo de estudio:

De 352 – 394 y de 355 – 387 ppm de europio divalente almacenados a 100 y 200 °C, respectivamente.

**TABLA 1.** Grupo de muestras almacenadas a 100 y 200 °C, la concentración de las impurezas están en un intervalo de 352 a 394 ppm.

Muestra	Densidad óptica (Do)	Espesor (cm)	Cantidad de imp. (ppm)	Temperatura (°C)
M <sub>1</sub>	1.1449	0.0720	352	100
M <sub>2</sub>	1.2766	0.0798	354	100
M <sub>3</sub>	1.2510	0.0760	364	100
M <sub>4</sub>	1.3833	0.0824	371	100
M <sub>5</sub>	1.1321	0.0666	376	100
M <sub>6</sub>	1.7922	0.1048	378	100
M <sub>7</sub>	1.7211	0.1002	380	100
M <sub>8</sub>	1.5144	0.0872	384	100
M <sub>9</sub>	1.5347	0.0881	385	100
M <sub>10</sub>	1.1399	0.0640	394	100
M <sub>1</sub>	1.9444	0.1210	355	200
M <sub>2</sub>	1.7841	0.1110	355	200
M <sub>3</sub>	2.4037	0.1490	357	200
M <sub>4</sub>	1.2675	0.0777	361	200
M <sub>5</sub>	1.1124	0.0677	363	200
M <sub>6</sub>	1.7847	0.1080	365	200
M <sub>7</sub>	1.2144	0.0726	370	200
M <sub>8</sub>	1.8747	0.1084	382	200
M <sub>9</sub>	1.8355	0.1050	386	200
M <sub>10</sub>	1.4701	0.0840	387	200

Fuente: Delgado-Medina y Mejía-Uriarte (2012).

## Spectros de absorción

A continuación, se presentan los resultados de los espectros de absorción de las muestras.

- Templado: las muestras son sometidas a una temperatura de 500 °C por 60 minutos y enfriadas rápidamente en nitrógeno líquido, este estado es conocido como de dipolos libres.
- Almacenamiento térmico: para formar las fases las muestras son mantenidas a 100 °C para formar la fase de Suzuki, y a 200 °C para la fase dihaluro, estas muestras fueron almacenadas por un periodo de 16 semanas aproximadamente.

### Fase tipo Suzuki: resultados de las muestras almacenadas a 100 °C

Los resultados mostrados en la tabla 2 presentan los valores de los espectros de absorción en estado de dipolos libres, los cuales tiene un valor de 10 Dq de 10222 cm<sup>-1</sup> en promedio, y para la fase precipitada tipo Suzuki, tienen un 10 Dq en promedio de 11073 cm<sup>-1</sup>. En la figura 2a, se presentan los espectros de absorción del europio en estado de dipolos libres y en la 2b se muestran los espectros correspondientes después del tratamiento térmico de 100 °C por aproximadamente 16 semanas, donde se formó la fase Suzuki.

Haciendo una comparación de los espectros de absorción cuyos valores se muestran en la tabla 2, se observa que las bandas de energía para la fase precipitada se ensanchan, es decir, cambia su estructura; esto se nota más fuertemente en la banda de alta energía, aunque el desplazamiento del pico de la banda de alta energía es pequeño (~1 nm) comparado con el pico de la banda de alta energía en dipolos libres. La banda de baja energía sí es fuertemente desplazada hacia el rojo (~15 nm), este comportamiento comprueba que la muestra se encuentra en fase de Suzuki.

**TABLA 2.** Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> en estado de dipolos libres y en fase precipitada tipo Suzuki almacenada a 100 °C.

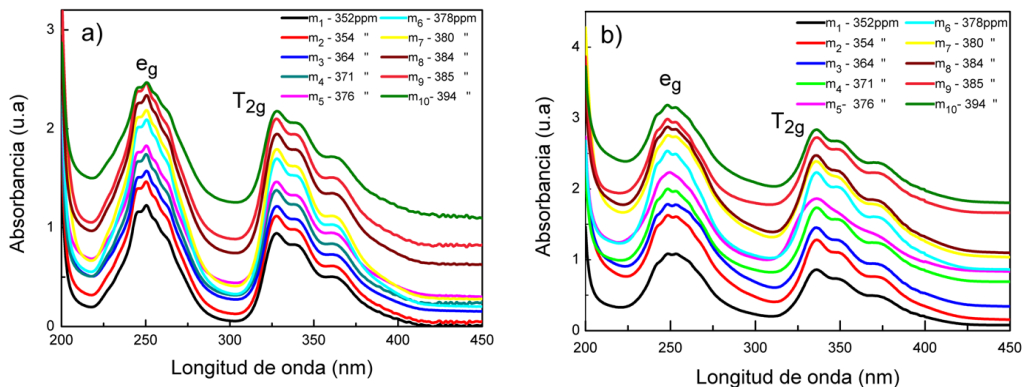
Grp.	Conc. de imp.	Dipolos libres					Fase de Suzuki: 100 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía	B. de baja energía	10 Dq	B. de alta energía	B. de baja energía	10 Dq				
ppm	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
M <sub>1</sub>	351.5	253.0	39526	342.0	29240	10286	255.0	39215	359.0	27855	11360
M <sub>2</sub>	353.6	252.5	39604	341.5	29283	10321	254.0	39370	355.0	28169	11201
M <sub>3</sub>	363.9	252.5	39604	341.0	29326	10278	255.5	39138	355.0	28169	10969
M <sub>4</sub>	371.0	252.5	39604	341.5	29283	10321	254.0	39370	361.5	27662	11708
M <sub>5</sub>	375.8	252.5	39604	341.5	29283	10321	254.0	39370	353.0	28328	11042
M <sub>6</sub>	378.0	252.5	39604	342.5	29197	10407	254.0	39370	361.0	27700	11670
M <sub>7</sub>	379.7	253.0	39526	342.0	29240	10286	254.5	39292	356.5	28050	11242
M <sub>8</sub>	383.9	252.5	39604	342.0	29240	10365	254.0	39370	355.0	28169	11201
M <sub>9</sub>	385.1	252.5	39604	342.5	29197	10407	253.0	39525	362.0	27624	11901
M <sub>10</sub>	393.7	252.5	39604	342.0	29240	10364	253.5	39447	356.0	28089	11358

Nota: Conc. de imp. = Concentración de impurezas; B. = Banda.  
 Fuente: Elaboración de los autores.



En la tabla 2 se presenta el valor promedio del  $10 Dq$  de  $10336 \text{ cm}^{-1}$  para dipolos libres y en fase Suzuki de  $11365 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que la energía del desdoblamiento del campo cristalino es mayor, esto se observa en la figura 2, donde se muestra que hay un ensanchamiento de las bandas de absorción en fase tipo Suzuki.

**FIGURA 2.** Espectros de absorción del  $\text{KBr:Eu}^{2+}$  para muestras almacenadas a  $100^\circ \text{C}$ : a) ión de europio en estado de dipolos libres; b) en fase tipo Suzuki.



Fuente: Elaboración de los autores.

### Fase tipo dihaluro: resultados de las muestras almacenadas a $200^\circ \text{C}$

Se muestran los espectros de absorción para las muestras con tratamientos térmicos: templadas a  $500^\circ \text{C}$  y enfriadas en nitrógeno líquido y fase precipitada tipo dihaluro, esta última fase se obtuvo por almacenamiento a  $200^\circ \text{C}$  por aproximadamente 16 semanas. Los parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción analizados se muestran en la tabla 3, en grupos de menor a mayor cantidad de impurezas.

También se muestran en la tabla 3 los resultados de los espectros de absorción correspondientes a la figura 3, cuyos valores promedio del  $10 Dq$  para ambas fases son:  $10375 \text{ cm}^{-1}$  para el estado de dipolos libres y para la fase dihaluro  $5319 \text{ cm}^{-1}$ . Se observa que la primera y segunda banda se desplazan hacia el IR y el valor de  $10 Dq$  va disminuyendo (Delgado-Medina, 2012).

## Análisis de los resultados de los espectros de absorción

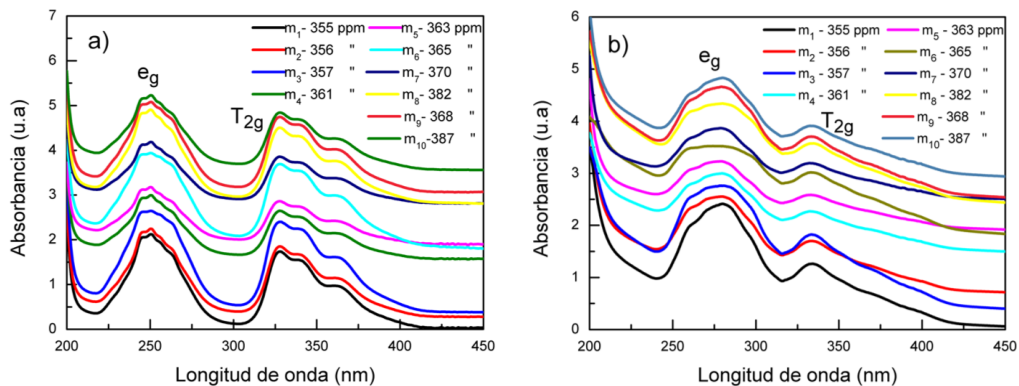
Los parámetros espectroscópicos obtenidos de los espectros de absorción de las muestras sometidas a diferentes temperaturas de almacenamiento reportan valores muy diferentes del campo cristalino. Para las diez muestras analizadas el valor de  $10 Dq$  en la FS aumenta como promedio a  $11365 \text{ cm}^{-1}$  en comparación con los valores para las 10 muestras para dipolos libres en promedio a  $10336 \text{ cm}^{-1}$ . Mientras que en la FD el valor para las diez mues-

**TABLA 3.** Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> en dipolos libres y en fase precipitada tipo dihaluro formada a 200 °C.

Grp.	Conc. de imp.	Dipolos libres					Fase tipo dihaluro: 200 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
ppm	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
M <sub>1</sub>	355.2	253.0	39526	343.0	29155	10371	303.6	32938	364.4	27442	5496
M <sub>2</sub>	355.3	253.0	39526	342.5	29197	10329	304.9	32797	363.4	27517	5280
M <sub>3</sub>	356.6	253.0	39526	344.0	29070	10456	307.7	32499	365.6	27352	5147
M <sub>4</sub>	360.6	252.5	39604	341.5	29283	10321	306.0	32679	365.8	27337	5342
M <sub>5</sub>	363.2	252.5	39604	341.0	29326	10278	304.2	32873	362.6	27578	5295
M <sub>6</sub>	365.3	252.5	39604	343.5	29112	10492	305.6	32722	364.6	27427	5295
M <sub>7</sub>	369.8	252.5	39604	342.0	29240	10364	304.4	32851	363.7	27495	5356
M <sub>8</sub>	382.3	252.5	39604	342.5	29197	10407	305.9	32690	365.5	27359	5331
M <sub>9</sub>	368.4	252.5	39604	342.5	29197	10407	304.5	32840	364.2	27457	5383
M <sub>10</sub>	386.9	252.5	39604	341.5	29283	10321	303.6	32938	361.4	27670	5268

Nota: Conc. de imp. = Concentración de impurezas; B. = Banda.  
 Fuente: Elaboración de los autores.

**FIGURA 3.** Espectros de absorción del KBr:Eu<sup>2+</sup> para muestras almacenadas a 200 °C: a) ión de europio en estado de dipolos libres; b) en fase dihaluro.



Fuente: Elaboración de los autores.

tras analizadas en promedio disminuye a 5319 cm<sup>-1</sup>, siendo su valor en dipolos libres de 10375 cm<sup>-1</sup>, valor similar al de las muestras para la FS. Con la concentración de impurezas utilizada como promedio de 352 a 394 ppm, consideramos que, aunque existe una mayor cantidad de impurezas dispersas en el cristal, la distribución de las nanoestructuras en la matriz hace que haya una disminución significativa del valor del 10 Dq para la FD debido a la interacción entre el ion impureza y la red ya que la fase tipo dihaluro no es coherente con la matriz y, por tanto, se detecta una disminución significativa del campo.

## Espectros de emisión

### Fase tipo Suzuki: resultados de las muestras almacenadas a 100 °C

El análisis de los resultados de los espectros de emisión en FS se muestra en la tabla 4.

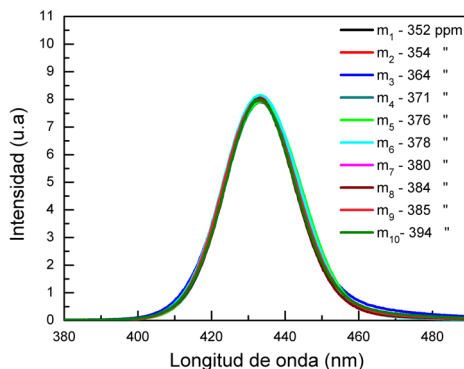
**TABLA 4.** Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo en fase Suzuki.

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
M <sub>1</sub>	352	433.4	24.2	0.1598
M <sub>2</sub>	354	433.4	24.0	0.1585
M <sub>3</sub>	364	432.8	23.5	0.1554
M <sub>4</sub>	371	433.2	24.0	0.1583
M <sub>5</sub>	376	433.6	24.8	0.1634
M <sub>6</sub>	378	433.4	24.4	0.1611
M <sub>8</sub>	384	433.0	22.5	0.1488
M <sub>9</sub>	385	433.0	23.9	0.1579
M <sub>10</sub>	394	432.8	22.7	0.1501

Fuente: Elaboración de los autores.

La tabla 4 se corresponde con la figura 4, vemos que los picos de emisión tienen comportamiento similar y son bastante uniformes, la energía del ancho de banda es de 0.157 eV. La desviación hacia la derecha es mínima comparada con la de los grupos anteriores. A cantidades mayores de 300 ppm de impurezas de europio, las bandas de emisión mantienen un pico ~433 nm y el ancho de la banda es más estable. Estos resultados son corroborados con artículos previos reportados por el autor de este artículo (Mejía-Uriarte, 2009a).

**FIGURA 4.** Espectro de emisión del KBr:Eu<sup>2+</sup> en fase tipo Suzuki.



Nota: El pico de la emisión está centrado en aproximadamente 433 nm, valor típico para la FS.  
 Fuente: Elaboración de los autores.

### Fase dihaluro: resultados de las muestras almacenadas a 200 °C

En esta fase se muestran los espectros de emisión correspondientes a la fase dihaluro, esta fase se formó al almacenar las muestras a 200 °C por un periodo de 16 semanas. Estos espectros de emisión poseen tres bandas de emisión deconvolucionadas:  $\lambda_1$ , dipolos libres (~420 nm);  $\lambda_2$ , dihaluro (~428 nm), y,  $\lambda_3$ , plaquetas metaestables (~454 nm). Para poder determinar el valor de cada espectro se hizo una deconvolución de la curva usando el programa PeakFit v4.12. La tabla 5 presenta los valores para la FD.

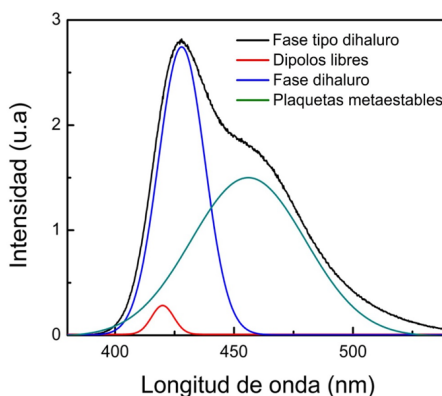
**TABLA 5.** Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup> correspondientes al grupo en fase dihaluro.

Grupo	Longitud de onda (nm)		
Muestras	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
M <sub>1</sub>	420.0	428.7	447.4
M <sub>2</sub>	420.2	428.5	452.4
M <sub>3</sub>	420.0	428.9	451.2
M <sub>4</sub>	420.5	428.2	451.7
M <sub>5</sub>	420.4	429.0	454.5
M <sub>6</sub>	420.1	429.0	450.0
M <sub>7</sub>	420.0	429.0	450.0
M <sub>8</sub>	420.1	429.5	453.1
M <sub>9</sub>	420.1	427.9	450.1
M <sub>10</sub>	420.7	427.6	451.0

Fuente: Elaboración de los autores.

La figura 5 muestra el proceso de deconvolución del espectro de emisión en FD.

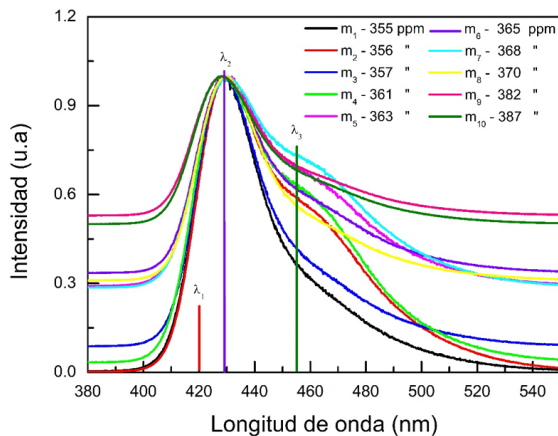
**FIGURA 5.** Deconvolución del espectro de emisión del KBr:Eu<sup>2+</sup> en fase dihaluro.



Nota: Se observa la composición de bandas para las muestras en FD.

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 6. Espectro de emisión del KBr:Eu<sup>2+</sup> en fase dihaluro.



Nota: Se muestran los picos de las bandas que componen el espectro de emisión.  
Fuente: Elaboración de los autores.

## Análisis de los resultados de los espectros de emisión

Se sabe que la posición del pico de emisión del ion europeo en la matriz de KBr está en relación con el tipo de fase que se haya formado en el cristal. Cuando los iones de europio están dispersos en la matriz, solo hay una emisión característica posicionada en ~420 nm, cuando se incrementa la cantidad de impurezas existe poca dispersión en la posición de longitud de onda, pero cuando por tratamientos térmicos se forman otras fases, la posición del ion europeo se ve fuertemente modificada cuando las fases tipo Suzuki o dihaluro están presentes en el cristal. A continuación, se analizarán los espectros de emisión de las muestras y sus tendencias.

### Fase de Suzuki

Se conoce que la posición del máximo de emisión del ion europeo en fase de Suzuki se ubica entre 430 a 433 nm, cuando las impurezas son mayores a 300 ppm, la posición de longitud de onda solo oscila un nanómetro y medio del centro de emisión, ubicándose entre 432 a 433.5 nm. Este comportamiento puede entenderse como que la emisión predominante de las nanoestructuras de cierto tamaño influencia en la posición final del pico de emisión del ion europeo.

La figura 4 muestra la variación del ancho medio de la banda de emisión, como se observa alrededor de 300 ppm, el ancho de la banda se mantiene aproximadamente del mismo orden, para bajas concentraciones la dispersión es muy alta, presenta un efecto parecido cuando se grafica en función del pico de emisión. Este comportamiento podría interpretarse en relación con el efecto de tamaño de las nanoestructuras, cuando son pequeñas del orden 50 a 100 nm de diámetro y están dispersas en el cristal, el efecto del

campo es mayor sobre ellas (Mejía-Urriarte *et al.*, 2009a y b) Esta posición en longitud de onda comprueba que la muestra contiene NsL en FS que son coherentes con la matriz y la característica principal es que en esa fase las impurezas forman una estructura cuyo el parámetro de red es del doble de la matriz que lo contiene (Suzuki, 1961).

### Fase tipo dihaluro

La emisión del ion europio en esta fase está compuesta por la emisión del ion en tres estados;  $\lambda_1$ , dipolos libres (~420 nm);  $\lambda_2$ , dihaluro (~428 nm), y,  $\lambda_3$ , plaquetas metaestables (~454 nm). Esta fase se forma a 200 °C, por lo cual se sabe que la posición de la emisión del ion europio en dipolos libres es única, esta aportación se tiene que considerar en todos los espectros de emisión en la FD. Para la banda de emisión del dihaluro existe una tendencia de solamente un nanómetro hacia longitudes de onda mayores, esto es debido a que la fase tipo dihaluro (EuBr<sub>2</sub>) es muy estable térmicamente, y no presenta grandes cambios cuando se incrementa la cantidad de impurezas. Para la banda del estado de plaquetas metaestables, el comportamiento, como se aprecia, es diferente, hay un desplazamiento aleatorio cuando se incrementan la cantidad de impurezas, esta banda se conoce como inestable e incoherente con la matriz (Muñoz Santiuste, 1988; López, 1980).

### Microscopía de fuerza atómica

Los resultados que se muestran con esta técnica reportan el crecimiento de las nanoestructuras en función de la temperatura; como se podrá ver, la temperatura de almacenamiento determina el tipo de fase formada.

### Fase tipo Suzuki: resultados de las muestras almacenadas a 100 °C

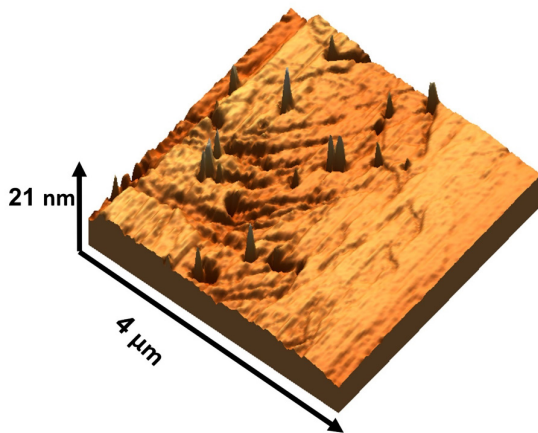
Las imágenes que se muestran en las figuras 7 y 8 tienen un tiempo de almacenamiento de 16 semanas a una temperatura constante de 100 °C, y corresponde a la muestra 7 con 380 ppm de impurezas de europio divalente. Esta muestra presentada aquí es representativa del resto de muestras, las muestras adicionales tienen una distribución similar con gran dispersión en el diámetro de las nanoestructuras 20 a 435 nm y la altura de 2 a 120 nm. Las NsL de la figura 7 tienen en promedio de 70 a 120 nm de diámetro y de 2 hasta 18 nm de altura, y en la figura 8 se observan estructuras medianas desde 100 nm de diámetro y de 20 a 50 nm de altura, siendo las estructuras más grandes de 250 a 435 nm de diámetro con alturas de 100 y 120 nm, respectivamente.

Las muestras están clivadas en el plano (001), en estas imágenes es posible observar que las NsL son de altura reducida en comparación con su diámetro, es decir, del tipo “disco” (Suzuki, 1961).

### Fase tipo dihaluro: resultados de las muestras almacenadas a 200 °C

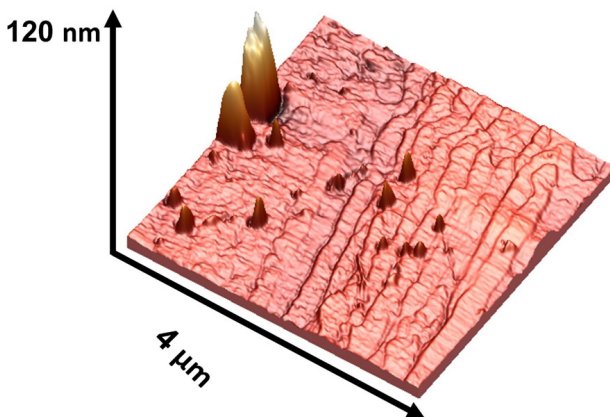
El tiempo de almacenamiento de la muestra con 360 ppm de europio divalente fue de 16 semanas, a una temperatura constante de 200 °C. En la figura 9

FIGURA 7. Imagen de AFM, 4 x 4µm, muestra 7, con 380 ppm de europio divalente.



Nota: Se observa NsL de ~120 nm de diámetro y ~18 nm de altura como promedio.  
Fuente: Elaboración de los autores.

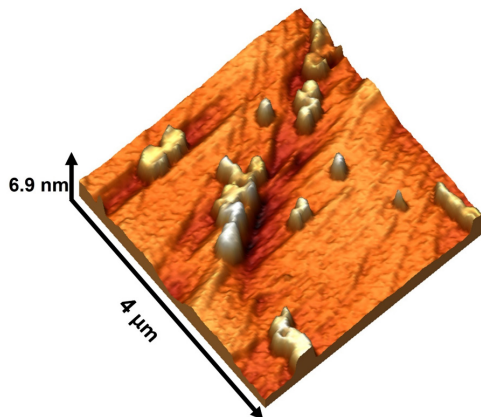
FIGURA 8. Imagen de AFM, 4 x 4µm, otra zona de la muestra 7, con 380 ppm de europio divalente.



Nota: Hay presencia de NsL de ~120, 140, 250 y 435 nm de diámetro con alturas de 5, 20, 100 y 120 nm, respectivamente.  
Fuente: Elaboración de los autores.

se presenta la muestra 3, representativa del grupo de muestras, donde se observan NsL con geometría circular del orden de ~20, 100, 120, 180, 200, 300, 350, 450, 500 nm de diámetro y entre ~1 a 7 nm de altura. La figura 9 muestra, asimismo, una gran cantidad de nanoestructuras localizadas en la muestra 3, una ampliación de una zona de la muestra 3 puede ser apreciada en la figura 10, las NsL denominadas por 1, 2 y 3 llegan a tener alturas de 3.5 a 5

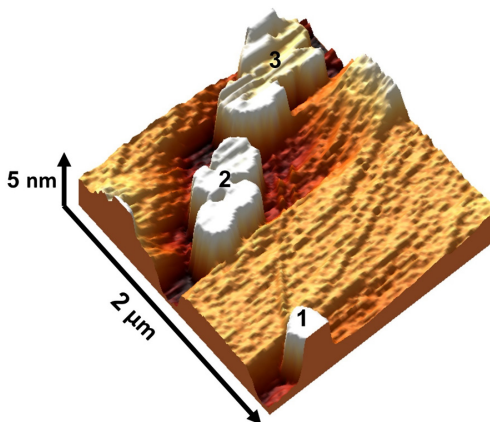
FIGURA 9. Imagen de AFM de 4 x 4  $\mu\text{m}$  de la muestra 3 del KBr:Eu<sup>2+</sup> en FD.



Nota: Se observan NSL circulares con diámetros de 100, 200, 300 y 500 nm, pero con alturas de hasta solo 5 nm.

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 10. Ampliación de la muestra 3, imagen de AFM de 2 x 2  $\mu\text{m}$ .



Nota: Se muestran NSL de tipo laminar agrupadas y con espesores en: 1) 3.5 nm; 2) 3 a 5 nm, y, 3) 5 nm.

Fuente: Elaboración de los autores.

nm de altura medidas desde su base. Las imágenes de AFM de la muestra presenta un pico de emisión a 420, 428.86 y 451.21 nm, correspondientes a  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$ , de la fase dihaluro. En este tipo de muestras se ha formado la fase tipo dihaluro y se observan diversas topologías de las nanoestructuras. Las figuras 9 y 10 presentan imágenes de la muestra 3, donde se observan estructuras circulares de tipo laminar.



## Análisis de las imágenes de AFM de las muestras de KBr:Eu<sup>2+</sup>

### Fase tipo Suzuki

Las imágenes obtenidas para las muestras en fase tipo Suzuki, con concentración de impurezas de ~352 a 394 ppm, presentan estructuras circulares, con geometría definida, y, en los valores encontrados en promedio para muestras con impurezas superiores a 300 ppm de Eu divalente hay algunas estructuras de ~20 a 500 nm de diámetro y ~2 a 120 nm de altura. Estos resultados son congruentes con los reportados en la literatura con efecto del tamaño y la longitud de onda de emisión (Mejía-Uriarte *et al.*, 2009a).

### Fase tipo dihaluro

En esta fase hay una característica especial: son estructuras laminares a bajas y altas concentraciones, la altura de las estructuras no rebasa los 7 nm, y, mientras más se incrementa la concentración, tienden a hacerse más laminares de 3 y 5 nm de altura. Además, presentan nanoestructuras en formas de disco y estructuras de forma irregular, para muestras con impurezas entre 350 a 394 ppm de europio divalente, las estructuras tienen dispersión de tamaños de hasta 500 nm de diámetro, pero solo hasta 7 nm de altura. Suponemos que este tipo de estructuras irregulares y de diferentes formas y tamaños, para esta fase se debe a la coexistencia de las fases de iones libres, dihaluro, que es estable, y a la de plaquetas metaestables. La presencia de grandes estructuras junto con las pequeñas, y el ensanchamiento de la banda de 454 nm de cada una de las muestras, posiblemente representa la respuesta de la estructura más grande posicionada originalmente en 454 nm, la cual, según los espectros de emisión, va ensanchándose conforme aumenta la cantidad de impurezas (Delgado-Medina y Mejía-Uriarte, 2012).

## Conclusiones

El objetivo sobre el estudio de la formación de las nanoestructuras de europio por la temperatura se ha realizado y las técnicas usadas nos reportan: que hay un cambio de respuesta óptica cuando se han formado diferentes NsL en función de la temperatura de almacenaje; esta respuesta se verifica con las imágenes de AFM donde se observan las NsL y su geometría.

- De acuerdo con los resultados obtenidos para los valores espectroscópicos de 10 Dq, se cumple la relación:

$$5319 \text{ cm}^{-1} (10 \text{ Dq}_{\text{dihaluro}}) < \sim 10299 \text{ cm}^{-1} (10 \text{ Dq}_{\text{disuelto}}) < 11073 \text{ cm}^{-1} (10 \text{ Dq}_{\text{Suzuki}})$$

reportada en la literatura (Zaldo, 1985), de donde se puede concluir que la FS es coherente con la matriz, pero la FD distorsiona la red, reportando un valor de casi la mitad de 10 Dq de la FS, mostrando que es una fase estable

pero incoherente con la matriz. Este comportamiento está asociado con cada tipo de fase, donde se conoce que cada una de ellas tiene un arreglo cristalino diferente reflejado como un aumento o disminución del valor de  $10 Dq$ .

- Los espectros de emisión en la FS para muestras en un intervalo de 352 a 394 ppm presentan un pico de emisión a  $\sim 433$  nm, el ancho de banda y la posición central son similares para las 10 muestras estudiadas. En la FD se tiene la convolución de tres bandas: la de dipolos libres, siempre localizada a 420 nm, no se desplaza y no tiene efectos por incremento de la cantidad de impurezas; la banda de la fase dihaluro, estable con desplazamientos que van entre 1 a 3 nm, y, la banda de las plaquetas metaestables, donde hay un desplazamiento errático y aleatorio del pico de emisión, pero lo más importante es que la intensidad de dicha banda decrece de manera importante, ratificando su comportamiento de fase inestable e incoherente con la matriz.
- En las imágenes de AFM en la FS se observan discos de  $\sim 20$  a 435 nm de diámetro con espesores que van desde 2 a 120 nm de altura. En la FD, se observan estructuras circulares con una gran dispersión en el diámetro llegando a medir hasta 500 nm, pero están limitadas en su altura, únicamente miden de 1 a 7 nm. En esta fase se forman estructuras muy grandes en diámetro, pero siempre de tipo laminar, las imágenes muestran que la mayoría de las impurezas tienden a agruparse en grandes nanoestructuras favorecidas por la temperatura de almacenaje a 200 °C.

Con esta investigación se comprueba que las NsL que se forman en el KBr:Eu<sup>2+</sup> son de tipo laminar, la diferencia principal radica en que las Ns en FS poseen más altura y las Ns en FD son muy delgadas, y mientras más crecen más delgadas se vuelven, indicando su incoherencia con la matriz, ya que solo pueden crecer en diámetro al deformar la red y deben mantenerse a muy baja energía para poder coexistir con las otras fases presentes en el cristal. Es importante mencionar que es la primera vez que se observan las imágenes de NsL en fase tipo dihaluro.

## Referencias

- Aguilar M., Rubio, O., López F. *et al.* (1982). Optical absorption and fluorescence investigation of the precipitate phases of Eu<sup>2+</sup> 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. <https://doi.org/10.1080/01418618508237588>.
- Cordero-Barboa A. E., Jiménez-García L. F. (2005). Epifluorescence optical micros-

- copy: a sensitive tool for determining the spatial distribution of europium-dihalide precipitates in KCl:KBr:Eu<sup>2+</sup> crystals. *Philosophical Magazine Letters*, 85: 345-357. <https://doi.org/10.1080/09500830500229378>.
- Cordero-Borboa A. E. y Unda-Angeles R. (2021). Quadruple node of triple junctions of grain boundaries in a Eu<sup>2+</sup>-doped solid solution of the ions K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>: an epifluorescence microscopy study using the doping ion as a fluorochrome. *Microscopy*, dfab047. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfab047>.
- Delgado Medina, José Nicolás. (2012). *Formación de nanoestructuras de europio en matriz de KBr por efecto de la temperatura*, tesis de licenciatura, asesorada por E. V. Mejía-Uriarte. Universidad Nacional Autónoma de México, México. [https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB\\_UNAM/TES01000695887](https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000695887).
- Farzaneh A. y Reza Abdi M. (2018). CsI nanocrystal doped with Eu<sup>2+</sup> ions for radiation detection. *Journal of Luminescence*, 194: 424-427. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2017.10.034>.
- Hernández J., Cory W. K. y Rubio O. (1980). Optical investigation of divalent europium in the alkali chlorides and bromides. *Journal Chemistry of Physics*. 72: 198-205. <https://doi.org/10.1063/1.438875>.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J. y Baro, A. (2007). WSMX: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review Scientific Instrument*, 78: 013705-1-013705-8. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- Kim, H. J., Rooh G., Khan A., Park, H., Kim, S. (2018). Scintillation performance of the TlSr<sub>2</sub>I<sub>5</sub> (Eu<sup>2+</sup>) single crystal. *Optical Materials*, 82: 7-10. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.036>.
- López, F. J., Murrieta, H., Hernández, J. Rubio, O. (1980). Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu<sup>2+</sup> in NaCl and KCl single crystals. *Journal Physics Rev B*, 22: 6428-6439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.6428>.
- Mejía-Uriarte, E. V., Castañeda-Guzmán, R., Villagrán-Muniz, M., Camarillo, E., Hernández, J., Murrieta, H. y Navarrete, M. (2003). Studies of the thermal dissolution process of the Suzuki phase of the Eu<sup>2+</sup> ion in KBr single crystals by analysis of the photoacoustic signals. *Journal Physics: Condensed Matter* 15(40): 6889-6898. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/40/024>.
- Mejía-Uriarte, E. V., Navarrete, M., Villagrán-Muniz, M., Camarillo, E., Hernández, J. y Murrieta, H. (2005a). Dissolution studies about the aggregate-precipitate of the divalent europium ions into KBr crystals by photoacoustic technique. *Journal de Physique IV*, 125: 277-280. <https://doi.org/10.1051/jp4:2005125066>.
- Mejía-Uriarte, E. V., Camarillo, E., Hernández, J., Navarrete, M., Villagrán-Muniz, M. y Murrieta, H. (2005b). Thermal dissolution of Eu<sup>2+</sup> Suzuki phase nanostructures in KBr crystals monitored by pulsed photoacoustic and photoluminescence techniques. *Optical Materials*, 27(7): 1316-1319. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT>.
- Mejía-Uriarte, E. V., Bañuelos, J., Kolokoltsev, O. et al. (2009a). Influence of europium nanostructure size on the emission of KBr:Eu<sup>2+</sup>. *Solid State Communications*, 149: 445-447. <https://doi.org/10.1016/J.SSC>.

- Mejía-Uriarte, E. V., Bañuelos, J., Kolokoltsev, O. *et al.* (2009b). Self-assembled rings EuBr<sub>2</sub> nanostructures. *Materials Letters*, 63(5):554-556. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2008.11.039>.
- Mejía-Uriarte, E.V., Kolokoltsev, O., Navarrete, M., *et al.* (2015). Study of NaCl:Mn<sup>2+</sup> nanostructures in the Suzuki phase by optical spectroscopy and atomic force microscopy. *Journal of Luminescence*, 160: 293-298. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2014.12.015>.
- Muñoz Santiuste, J. E. y García Solé, J. (1988). Precipitation-induced quenching of Eu<sup>2+</sup> luminescence in NaCl:EuCl<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 38, 10874.
- Stand, L., Zhuravleva, M. y Melcher, H. C. L. (2015). Crystal growth and scintillation properties of potassium strontium bromide. *Optical Materials*, 46: 59-63. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.002>.
- Soundara Pandian, L. *et al.* (2021). TlSr<sub>2</sub>I<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> - A new high-density scintillator for gamma-ray detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 988: 164876. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164876>.
- Suzuki, K. (1961). X-ray studies on precipitation of metastable centers in mixed crystals NaCl-CdCl<sub>2</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan*, 6(1): 67-78. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.16.67>.
- Zaldo, C., Orozco, E., Mendoza, A. y Rubio, O. (1985). Eu precipitation in plastically deformed alkali halides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 18(2): 247-258. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/18/2/012>.