



Análisis de los Centros Paramagnéticos en el KH_2PO_4 Irradiados con Haces de Electrones

Miguel J. Espitia R.¹, Jorge E. Muñoz Bravo.², Ovidio Almanza M.²

¹Proyecto de Ingeniería Catastral y Geodesia. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá D. C.

²Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D. C.

Recibido 23 de Oct. 2007; Aceptado 6 de Mar. 2009; Publicado en línea 30 de Abr. 2009

Resumen

La Resonancia Paramagnética Electrónica EPR ha sido utilizada para estudiar los efectos que produce en los monocristales no dopados de fosfatos dihidrogenados de potasio (KH_2PO_4 ó KDP) que fueron irradiados con haces de electrones de 6 MeV de energía y recibieron dosis de 1, 21, 36 y 51 Gy. Se identificaron los centros paramagnéticos $(\text{PO}_3)^{2-}$ que fueron rotulados con **a** y **b**, estos centros son estables a temperatura ambiente. Los espectros EPR fueron tomados a una temperatura de 300 °K y con el campo magnético externo perpendicular al eje c del cristal. Por último se calculó la concentración de centros paramagnéticos en función de la dosis suministrada.

Palabras claves: KDP, EPR, centro paramagnético, haces de electrones.

Abstract

Electron paramagnetics resonance has been used to analyze the produced effects in the single crystals undoped of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 or KDP) that were irradiated with electron's beams of 6 MeV energy and they received dose of 1, 21, 36 y 51 Gy. We identified the paramagnetic center $(\text{PO}_3)^{2-}$ that they were labeled with **a** and **b**, which are stables a room temperature. The spectrum were taken to 300 °K with the magnetic field perpendicular to the c axes of the crystals. Finally the paramagnetic centers concentration was calculated as function of the provided dose.

Key Words: KDP, EPR, paramagnetic centers, electron's beams.

©2009 Revista Colombiana de física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Los cristales KDP son ampliamente usados en el campo de la óptica no lineal, sobre todo como convertidores de frecuencia en láseres de alta energía [1], por ejemplo, en láseres de estado sólido en el infrarrojo, basados en Nd donde la longitud de onda fundamental es de 1064 nm para un láser Nd:YA G, puede ser convertida a su segundo, tercer y cuarto armónico [2]. Los defectos dominantes (vacancias, impurezas, etc.) son los responsables en la alteración de ciertas propiedades como la absorción óptica en las zonas del visible y en la ultravioleta del espectro electromagnético [3]. Los defectos asociados a los cristales KDP incluyen vacancias de hidrógeno y otros defectos estructurales los cuales

pueden ser provocados por exposición del cristal a radiación γ , rayos X o radiación iónica [3,4]. En este trabajo hemos irradiados los cristales KDP con haces de electrones y mediante Resonancia Paramagnética Electrónica se analizaron los efectos producidos.

2. Aspectos Experimentales

Los cristales de KDP usados en la presente investigación fueron crecidos en el laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, por medio de la evaporación lenta del solvente a temperatura ambiente. Los cristales mas pulidos y transparentes fueron utilizados, las dimensiones de la mayoría de los cristales fueron $1 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ aproximadamente como se



Fig.1 Monocristales crecido por evaporación lenta del solvente a temperatura ambiente.

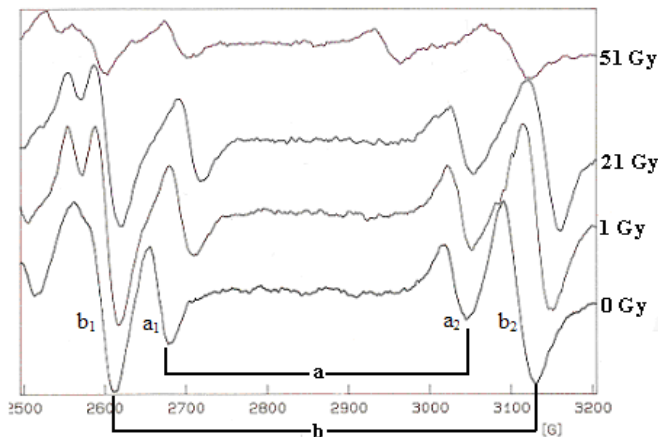


Fig.2 Espectro EPR tomado a temperatura ambiente de monocristales KDP irradiados con haces de electrones de 6 MeV con el eje c del cristal perpendicular al campo magnético externo. Dosis suministradas, 1, 21 y 51 Gy. Se muestran las líneas de los centros paramagnéticos a y b.

muestra en la figura 1. Los espectros EPR fueron obtenidos a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker ESP 300 operando a una frecuencia de 9.44 GHz, potencia de las microondas de 20 mW y el campo magnético perpendicular al eje c del cristal. La fuente de radiación ionizante fue el acelerador lineal Clinac 2100 C/D marca Varian del Instituto Nacional de Cancerología, donde los cristales fueron irradiado con haces de electrones de 6 MeV de energía a temperatura ambiente.

3. Resultados

La figura 2 muestra el espectro EPR obtenido antes de la irradiación (0 Gy) y después de la irradiación con haces de electrones de 6 MeV. El espectro consiste en dos amplios dobletes, cada uno de ellos asociado al centro paramagnético $(PO_3)^{2-}$ en distintas vecindades. En este centro se tiene un electrón desapareado que interactúa con el espín nuclear del fósforo (abundancia natural del 100% e $I = 1/2$) para dar origen a dos líneas rotuladas con a y b con espaciamiento entre los 520 y 800 Gauss [5]. Los centros $(PO_3)^{2-}$ se forman durante crecimiento del cristal. Una unidad regular $(PO_4)^{3-}$ es reemplazada por una unidad $(PO_3)^{1-}$, la carga es compensada parcialmente con la pérdida de un hidrógeno o de un potasio en uno de los sitios próximos a la vacancia de oxígeno donde un electrón es atrapado. La gran división hiperfina se debe a la interacción del electrón con los núcleos de fósforo.

Algunos autores han identificado centros paramagnéticos $(PO_3)^{2-}$ en cinco simetrías locales diferentes y establecieron que cerca de una vacancia de oxígeno hay seis posiciones relativas diferentes para las vacancias catiónicas, cuatro

para los hidrógenos y dos para los potasios [6]. Es decir, que dada una vacancia de oxígeno, cada una de las seis vacancias catiónicas determinan una interacción hiperfina diferente entre el electrón desapareado y el espín nuclear del fósforo. En el presente estudio, dos centros paramagnéticos $(PO_3)^{2-}$ fueron detectados y nosotros hemos encontrado un centro $(PO_3)^{2-}$ rotulado con a cuya separación hiperfina debido al fósforo es de 343 Gauss que no ha sido reportado previamente en la literatura y que puede deberse a la sexta posibilidad de la vacancia catiónica expuesta arriba, mientras que el centro $(PO_3)^{2-}$ rotulado con b concuerda bastante bien con los reportados por otros autores [6].

Por otro lado, algunos autores han sugerido que los centros $(PO_3)^{2-}$ pueden tener una banda de absorción entre 1 y 2 μm que afectan negativamente el desempeño de los cristales KDP como convertidores de frecuencias en los láseres de estado sólido [6,7].

La tabla 1 muestra los valores del factor g, la constante acoplamiento hiperfino A de los centros $(PO_3)^{2-}$ y la figura 3 muestra la variación de la concentración absoluta de los centros paramagnéticos $(PO_3)^{2-}$ rotulados con a y b en función de la dosis suministrada. Se observa que la para dosis de 1 Gy la concentración absoluta de radicales del centro rotulado como a aumenta en 0.5% mientras que la concentración absoluta del centro rotulado como b aumenta en un 0.9% aproximadamente. A partir de la segunda dosis 21 Gy observamos que la concentración absoluta de radicales decrece a medida que aumenta la dosis suministrada de tal manera que cuando la muestra ha recibido una dosis de 51 Gy la concertación de centros paramagnéticos b es 90% del valor inicial aproximadamente y la concentración de centros a es 98.5% del valor inicial aproximadamente.

Tabla No.1 Valores de g y de la constante de acoplamiento hiperfina A de los dos centros paramagnéticos, considerando una simetría esférica.

Centros $(PO_3)^{2-}$	g	A (Gauss)
a	2,387	343
b	2,381	545

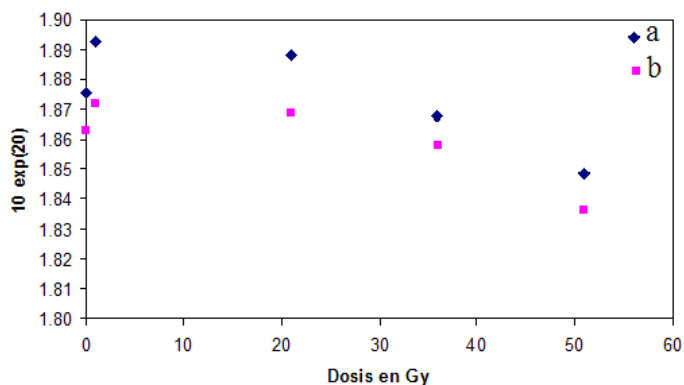


Fig.3 Variación de la concentración absoluta de la radicales (10^{20}) en función de la dosis en Gy

Conclusiones

En este trabajo antes de la irradiación identificamos los centros paramagnéticos $(PO_3)^{2-}$ los cuales son estables a temperatura ambiente; el centro paramagnético **a** con una separación hiperfina debida al fósforo de 343 Gauss que no había sido reportado en la literatura. Para la irradiación de 1Gy con haces de electrones de 6 MeV se forman más centros $(PO_3)^{2-}$ pero a medida que se aumenta la dosis suministrada a la muestra la concentración absoluta de centros paramagnéticos disminuye, habiendo una mayor disminución del centro **b** que el **a**, es decir, que la irradiación con electrones es una forma de eliminar este defecto.

Referencias

- [1] Dongli Xua, Dongfeng Xue, Henryk Ratajczak, Morphology and structure studies of KDP in the water and ethanol solutions, Journal of Molecular Structure 740 (2005) 37–45
- [2] W. Koechner, Solid-State Laser Engineering 5th ed. Springer Berlin 1999
- [3] M. W. Hanna and L. J. Altman, J. Chem. Phys. **36**, 1788 (1962).
- [4] D. L. Griscom, E. J. Friebele, K. J. Long, and J. W. Fleming, J. Appl.Phys. **54**, 3743 (1983)
- [5] M. W. Hanna and L. J. Altman, J. Chem. Phys. **36**, 1788 (1962).
- [6] N.Y. Garces, K.T. Stevens, L. E. Halliburton. Identification of electron and hole traps in KDP crystals. Journal of Applied physics. Volumen 89. Number 1. January 2001.
- [7] C. S. Liu and J. Hou. Electronic Structure Calculations of an Oxygen vacancy in KH_2PO_4 . Physical Review B. 28 February 2005.