

Aplicaciones de la Espectroscopia a Materiales Opto-electrónicos, Sensores de Radiación y Detección de Alimentos Irradiados

H. Murrieta¹, J. García -Sole², L. da Silva³, J. Tocho⁴, J. M. Hernández¹, F. J. López², E. Camarillo¹, U. Caldiño⁸, T. Calderon⁵, M. Barboza⁶, G. Torchia⁴, H. Ranea Sandoval⁷, F. Agulló-Lopez², F. Cussó², G. Lifante² y F. Jaque²

1. Instituto de Física de la UNAM, México DF (México)

2. Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, Madrid, (España).

3. Universidad Federico Santa María, Valparaíso (Chile)

4. Centro de Investigaciones Ópticas (CIOPs), La Plata, (Argentina)

5. Departamento de Química Agrícola, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, Madrid, (España).

6. Universidad De Sonora, Hermosillo (México)

7. Universidad de Tandil, Tandil, (Argentina)

8. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México DF (México).

Se presenta en este trabajo algunos aspectos de la colaboración entre ocho países iberoamericanos en el periodo 1979-2006 en el área de la Física Fundamental y Aplicada que dio lugar al proyecto CITED VIII. 12 "Aplicaciones de la Espectroscopia a Materiales Optoelectrónicos, Sensores de Radiación y Detección de Alimentos". En su última etapa se incorporó al área de conocimiento: Promoción y Desarrollo Industrial. Después de una introducción que contempla tanto aspectos históricos de la colaboración como los resultados de la misma se exponen de manera breve dos temas de investigación:

"Propiedades Ópticas del Ion Cr^{3+} en $LiNbO_3$ codopado con impurezas catiónicas" e "Influencia del Agujero de Ozono en Argentina y Chile", desarrollados por el grupo de trabajo y que son representativos de la filosofía aceptada desde los comienzos de la colaboración.

1. Introducción

En el año 1979 comenzó una colaboración entre el entonces llamado Departamento de Óptica y Estructura de la Materia de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) y el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), siendo los iniciadores del proyecto los

Drs. Fernando Agulló-López por la UAM y Julio Rubio por parte del Instituto de Física de la UNAM. Han transcurrido desde entonces casi tres décadas durante las cuales se han ido incorporando otros países al proyecto y hoy este grupo lo forman ocho naciones dentro del proyecto CITED VIII. 12 "Aplicaciones de la Espectroscopia a Materiales Opto-electrónicos, Sensores de Radiación y Detección de Alimentos" aprobado en 1988.

Los temas de colaboración, como se verá más adelante, han sido variados tanto en su concepto fundamental y aplicado como en el área de conocimiento, pero manteniendo siempre el hilo conductor de la Espectroscopia Óptica. Así, se han tratado temas fundamentales como Espectroscopia de Impurezas en Sólidos y Espectroscopia Láser, esencialmente en monocristales de Haluros Alcalinos y Dobles Óxidos, aspectos más aplicados como Dosimetría e Irradiación de Alimentos y otros relacionados con el Medio Ambiente en donde es muy representativo el estudio llevado a cabo entre 1992 y 1998 sobre la Influencia del Agujero de Ozono en el cono Sur. Todos estos temas parecen dispares pero tienen el denominador común de la Espectroscopia.



Figura 1. Asistentes a la reunión de Madrid (España) en 1999.

Los resultados del proyecto se han presentado en dos reuniones, una celebrada en Madrid (España) en 1999 y otra en la ciudad de La Plata (Argentina) en 2006. La fotografía que muestra la Figura 1 corresponde a la reunión de Madrid, en donde de izquierda a derecha se encuentran: de pie, F. J. López-Domínguez (España, E), T. Calderón (E), H. Murrieta (México, M) F. Jaque (E), L. da Silva (Chile), J. O. Tocho (Argentina), E. Vigil (Cuba), A. Hernández (Brasil, B), M. Barboza (M), E. Terrile (B), y I. Kono (B); agachados F. Agulló-López (E) y J. M. Hernández (M). Fue el fotógrafo de este evento el Profesor J. García-Solé (E).

En la reunión de La Plata se hizo un estudio de la colaboración que a continuación se expone de forma resumida resaltando los resultados más sobresalientes. En el periodo 1989-

2005 aparecen en la base de datos ISI Web, firmados al menos por dos miembros del grupo pertenecientes a diferentes países, 127 artículos científicos (5.3 artículos/año). Esta selección tiene la condición añadida de que deben aparecer al menos las direcciones de dos países. No se incluían por lo tanto en este estudio aquellos trabajos en los que sólo aparecía un país, una situación muy frecuente cuando el origen de los trabajos es la realización de Tesis Doctoral o estancias sabáticas. Se indicó en esta reunión que se habían codirigido 6 Tesis Doctorales, cuatro en España y las otras en Argentina y México, que se comparten tres patentes, y que la movilidad de personal había involucrado a más de veinte investigadores de los países miembros con estancias superiores a nueve meses. En la reunión de La Plata (Argentina) se dijo que: *“ha sido una colaboración muy provechosa tanto en su aspecto productivo como en la transmisión de conocimientos entre ocho países iberoamericanos”*. En este trabajo se presentan los logros conseguidos en dos temas, elegidos entre muchos posibles, en los que se ha tenido en cuenta para su selección, por un lado que en ellos han participado una parte importante de investigadores de los distintos países que forman el grupo de trabajo y además que tratan aspectos muy diferentes pero con el denominador común mencionado de la Espectroscopia Óptica. Los títulos son: *“Propiedades Ópticas del Ion Cr³⁺ en LiNbO₃ codopado con impurezas catiónicas”* e *“Influencia del Agujero de Ozono sobre Argentina y Chile”*.

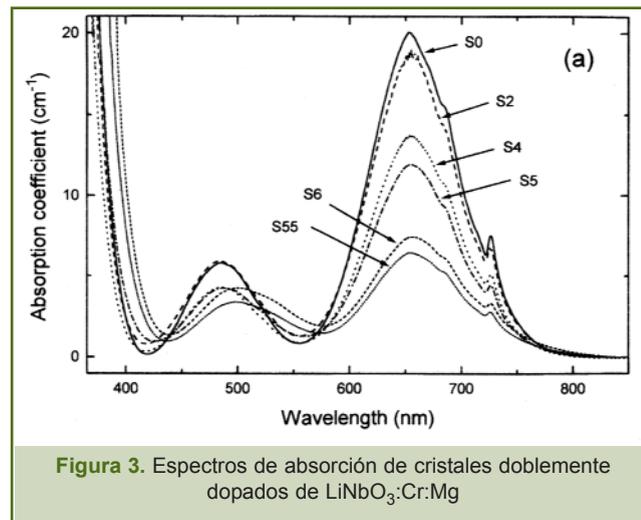


2. Propiedades ópticas del ión Cr³⁺ en LiNbO₃ codopado con impurezas catiónicas

En la realización de este trabajo se utilizaron cristales de composición congruente de LiNbO_3 doblemente dopados con Cr_2O_3 y MgO manteniendo fija la concentración de

romo alrededor del 0.1 mol% en el fundido, y variando la de MgO entre 0 mol% y 6 mol%. Los cristales fueron crecidos en el Departamento de Física de Materiales de la UAM por el método de Czochralski. Para concentraciones inferiores al 4.5 mol% de MgO los cristales presentaban una coloración verde pero cuando la concentración de MgO superaba este umbral, el color de los cristales se tornaba rosa. La Figura 2 nos muestra este efecto, el cristal dopado sólo con iones de Cr^{3+} presenta un color verde mientras que para una concentración de MgO en el fundido de 5.5 mol% después de una primera etapa de crecimiento donde permanece el color verde el cristal crece con el color rosa antes aludido. Este efecto es debido a problemas de segregación de las impurezas en los cristales congruentes de LiNbO_3 en donde la concentración umbral del 4.5 mol% se obtiene en la parte final del crecimiento [1].

La Figura 3 muestra los espectros de absorción para los cristales con concentraciones de MgO indicadas en los paréntesis: S₀ (0 mol%), S₂(2 mol%), S₄(4 mol%), S₅(5 mol%), S_{5.5} (5.5 mol%) , y S₆(6 mol%). Como se puede observar los espectros presentan, para las muestras S₀, S₂ y S₄, sólo pequeñas variaciones en la intensidad de las bandas asociadas a las transiciones vibrónicas de los iones Cr^{3+} en LiNbO_3 . Sin embargo para las muestras con concentraciones de MgO superiores a 4 mol% se aprecia claramente cómo la intensidad de la banda de baja energía disminuye sensiblemente en relación con la de alta energía, presentando esta última un desplazamiento hacia el rojo [1,2].



La Figura 4 muestra los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) para las muestras S₄ y S₆. En el primer caso el espectro en el margen 0-10 KG consiste en una única banda centrada a ~ 2 KG que se ha atribuido al centro axial Cr^{3+} situado en sitio de Li^+ ocupado anteriormente por iones de Nb^{5+} , son los llamados antisitios. Sin embargo, en la muestra con una concentración del 6 mol%

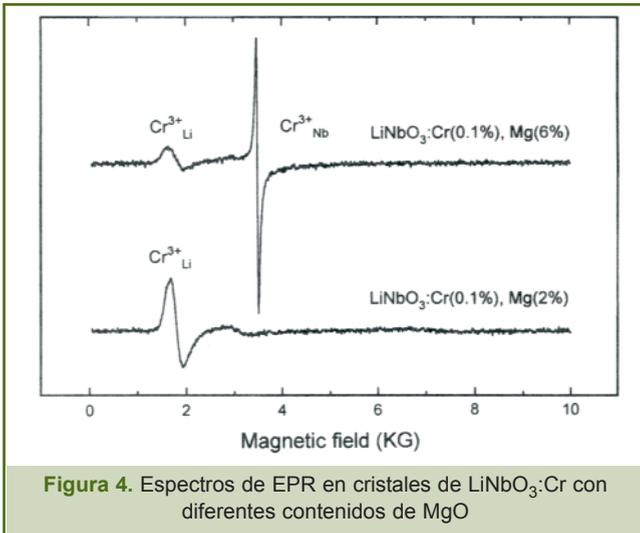


Figura 4. Espectros de EPR en cristales de LiNbO₃:Cr con diferentes contenidos de MgO

de MgO se observa que la intensidad de la banda centrada a 2 KG disminuye y aparece una línea isotrópica intensa centrada en ~ 3.5 KG. Esta banda fue asociada también a iones Cr³⁺ pero situados en sitios intrínsecos de Nb⁵⁺. Por tanto el cambio en los espectros de absorción y del color de los cristales con un contenido de MgO superior al 4.5 mol% se relacionó con la presencia de iones Cr³⁺ en posiciones de Nb⁵⁺ [3]. Estos efectos en los espectros tanto de absorción óptica y EPR fueron a lo largo de este trabajo estudiados codopando con otras impurezas de igual valencia al Mg²⁺ como Zn²⁺ y Ca²⁺ así como con diferentes estados de valencia, en particular se crecieron cristales codopados con iones Sc³⁺ Si⁴⁺ y W⁶⁺. En estos últimos tres casos, se observaron comportamientos análogos en la estructura de las bandas de absorción y EPR a los antes indicados, pero con la salvedad de que las variaciones en los espectros de absorción tenían lugar para concentraciones diferentes de la impureza catiónica en función de la valencia de la misma. Este cambio del umbral de concentración de impurezas catiónicas con el valor de su valencia permitió establecer un mecanismo de compensación de cargas que explicaba satisfactoriamente los resultados experimentales. El mecanismo está regido por la relación siguiente:

$$\text{nivel} \times \text{umbral} = \frac{4.5 \times V}{2} \quad (1)$$

donde V representa la valencia del catión.

Comentaremos finalmente que estos umbrales o concentraciones críticas no sólo daban lugar a singularidades en la posición e intensidad de las bandas asociadas a los iones Cr³⁺ sino también en otros parámetros de gran interés en las aplicaciones de este material en dispositivos fotónicos, como son el índice de refracción, la eficiencia en la generación del segundo armónico, el cambio en la conductividad eléctrica etc. La Figura 6 presenta a título de ejemplo la

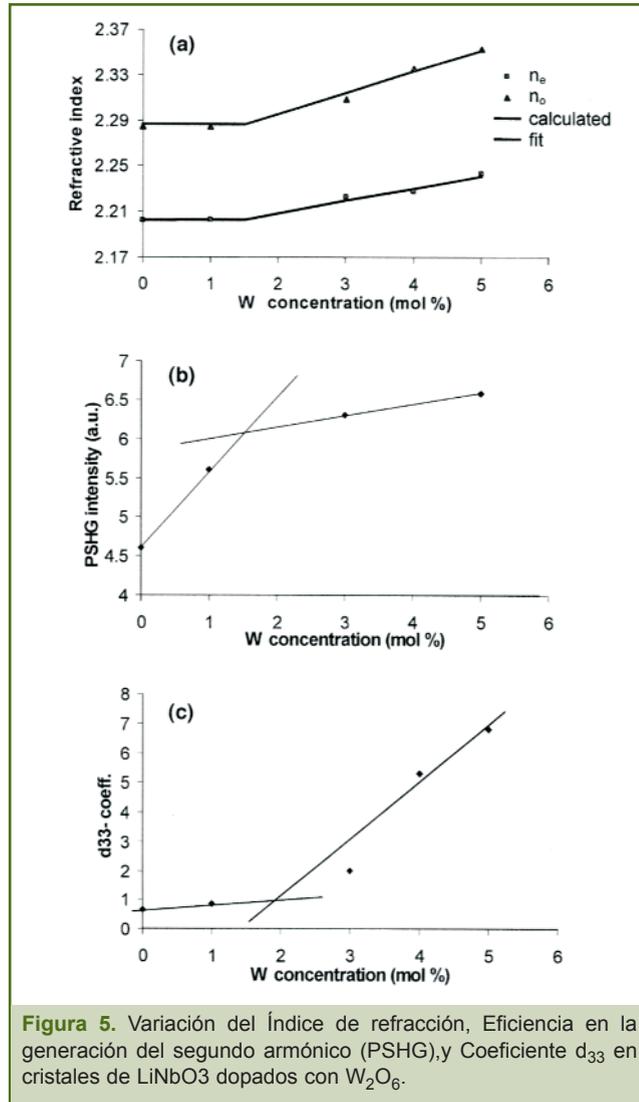


Figura 5. Variación del Índice de refracción, Eficiencia en la generación del segundo armónico (PSHG), y Coeficiente d_{33} en cristales de LiNbO₃ dopados con W₂O₆.

variación del índice de refracción, la eficiencia en la generación del segundo armónico y el valor del coeficiente no lineal d_{33} con la concentración de W₂O₆. En la figura puede observarse que la concentración crítica de W₂O₆ baja al valor de ~ 1.5 mol% de acuerdo con (1) [4].

En resumen, el uso de iones Cr³⁺ en cristales congruentes de LiNbO₃ como sonda óptica y paramagnética ha sido de gran utilidad para un mejor entendimiento del papel de las impurezas catiónicas en estos cristales, que hoy día son utilizados como dispositivos ópticos no lineales.

2. Influencia del agujero de ozono sobre Argentina y Chile

En la década de los 70 la capa de ozono, filtro protector de la radiación Ultravioleta (UV), fue protagonista en los

Física para todos
Física no mundo

medios de comunicación internacionales al informarse que se había observado un importante descenso en la concentración del ozono estratosférico en el continente antártico al comienzo de la primavera austral; había nacido el llamado *Agujero de Ozono*. Las estaciones Británicas y Japonesas anunciaron que en determinados días al comienzo de la primavera la columna de ozono sobre la Antártida presentaba un acusado descenso, lo cual implicaba un importante aumento de la radiación UV en la superficie de la tierra. La radiación UV y en particular la denominada B, que corresponde a la región del espectro electromagnético 290 nm-320 nm, produce daños biológicos importantes en los seres



Figura 6. Medidores diferenciales de la columna de ozono.

vivos, siendo el cáncer de piel el efecto más difundido en los medios de comunicación y el que más alarma ha producido. La columna de ozono en la década de los noventa se medía mediante técnicas ópticas de absorción diferencial, estando ubicados los instrumentos de medida en tierra o acoplados en satélites artificiales. El ozono en la región UV presenta una banda centrada en 250 nm que se extiende en la región de bajas energías hasta los 300 nm. Esta banda de absorción llamada de Hartley es la que actúa como filtro absorbente de la radiación UVB, de forma que un descenso en la misma produce un aumento de la radiación UVB que llega a la



Figura 7. Ubicación de red DOAS de medidores en tierra de la columna de ozono en Sudamérica

superficie de la Tierra. La relación entre la absorción y la intensidad viene dada por la ley de Lambert-Beer

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma_\lambda DUa) \quad (2)$$

donde $I(\lambda)$ es la intensidad de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra para una longitud de onda λ , $I_0(\lambda)$ la intensidad antes de atravesar la capa de ozono, σ_λ es la sección eficaz de absorción del ozono a la longitud de onda, DU son las unidades Dobson de ozono (a una columna de ozono de 1 mm de espesor en condiciones normales; 1 atmósfera y 20 C le corresponden 100 DU), y a es el camino óptico que recorre la luz al atravesar la capa de ozono que depende del lugar día y hora [5]. Teniendo en cuenta (2) si se realizan medidas de $I(\lambda)$ a dos longitudes de onda diferentes λ_1 y λ_2 se obtiene que.

$$\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) = \ln\left(\frac{I_{01}}{I_{02}}\right) - (\sigma_1 - \sigma_2)aDU \quad (3)$$

De acuerdo con (3), tomando medidas del cociente (I_1 / I_2) a lo largo del día (variación de a) y representando su logaritmo neperiano frente a a la pendiente de la recta nos da el valor de la columna de ozono en unidades Dobson al ser la

diferencia de las secciones eficaces de absorción del ozono un dato conocido. Con esta idea se construyeron medidores de la columna de ozono que median $I(\lambda)$ para las longitudes de onda 300 nm y 315 nm. Estos medidores de absorción diferencial (DOAS) se instalaron en diversos lugares de Argentina y Chile, pues el objetivo del proyecto era estudiar la influencia del Agujero de Ozono antártico sobre estos países.

La Figura 6 muestra estos medidores diferenciales que en su parte óptica y mecánica fueron fabricados en los talleres (SEGAINVEX) de la UAM mientras que la electrónica de medida y de seguimiento al sol se desarrolló en el Centro de Investigaciones Ópticas (CIOPs) de La Plata (Argentina). Esta red, cuya ubicación se muestra en la Figura 7, comenzó a obtener datos en 1993 [6].

La Figura 8 (a) muestra los datos obtenidos por la red de medidores en tierra antes descrita sobre la evolución de la columna de ozono en las localidades de Río Grande (Argentina) y Punta Arenas (Chile), la ciudad más austral del planeta, durante la primavera de 1994. Junto a los valores obtenidos por la red de medidores en tierra se presentan los elaborados a partir de las medidas satelitales. Dos aspectos son dignos de resaltarse: primero, la excelente concordancia entre los valores de la red en tierra y los suministrados por los satélites, resultado que fue muy relevante en aquellos años; en segundo lugar, que, aunque lejos del continente Antártico, se observan descensos en la columna de ozono importantes. En particular es destacable el medido el día 290 de 1994, en el cual la columna de ozono desciende hasta valores cercanos a 100 DU. Cuando la columna de ozono baja de 200 DU, se dice que nos encontramos ante un "Agujero de Ozono" [7]. La Figura 8 (b) muestra para ese día el mapa de ozono suministrado por la NASA, en donde puede verse como el agujero de ozono se extiende hacia el continente suramericano abarcando la zona más austral de Argentina y Chile, de acuerdo con las medidas en tierra.

Durante el período 1993-1998 las estaciones en tierra suministraron datos de la columna de ozono, especialmente durante los meses de Septiembre y Octubre. Además de observarse eventos con magnitud de "Agujero de Ozono" como el indicado en la Figura 8 (a), se detectaron descensos de ozono significativos a latitudes por debajo de 40° , es decir, en zonas próximas a ciudades como Buenos Aires y Santiago de Chile. El estudio de estos eventos de bajo ozono mediante el seguimiento de las trayectorias de las masas de aire permitió establecer que en general su origen estaba asociado a la difusión de masas de aire pobres en ozono provenientes de la Antártica, aunque en algunos casos el descenso en la columna de ozono tenía su origen en las llamadas lenguas de ozono relacionadas con expansiones adiabáticas [8,9].

Para finalizar, indicaremos que este estudio ha tenido una importante relevancia internacional; prueba de ello es que la página Web que el Profesor Luis da Silva de la Universidad Federico Santa María desarrollo (<http://ozono.dscs.utfsm.cl/>)

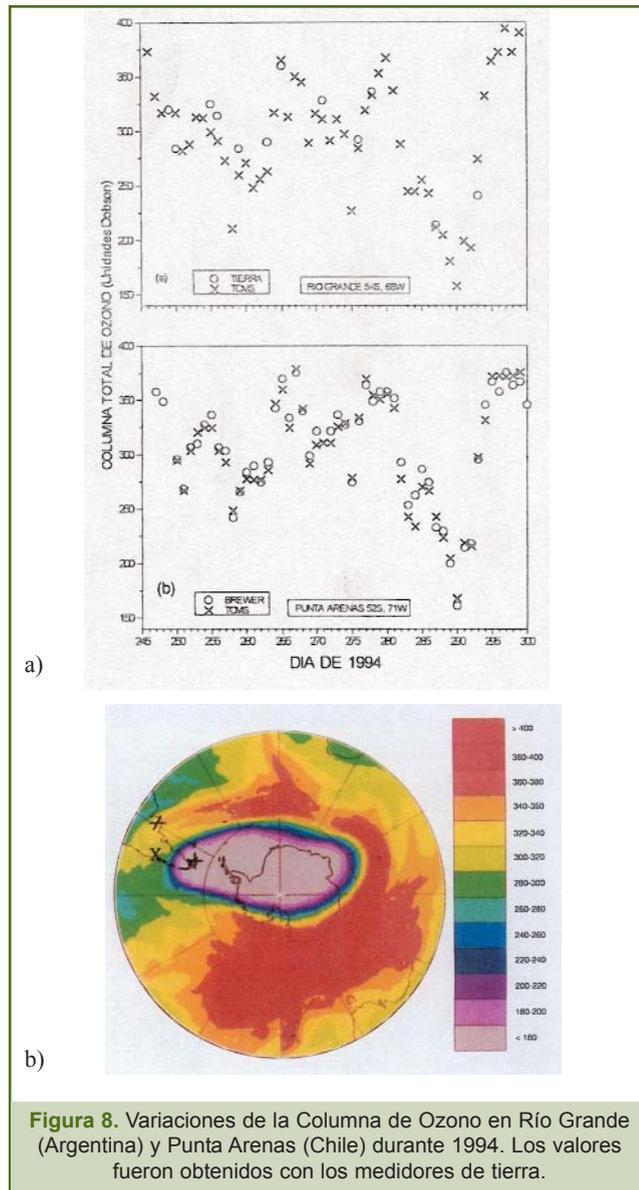


Figura 8. Variaciones de la Columna de Ozono en Río Grande (Argentina) y Punta Arenas (Chile) durante 1994. Los valores fueron obtenidos con los medidores de tierra.

ha recibido en los últimos nueve años más de 500.000 visitantes.

Estos dos trabajos son ejemplos de la colaboración encuadrada en el programa CITED, una colaboración centrada sobre la Espectroscopia Óptica pero sin fronteras que la limitarán, y un planteamiento que ha hecho posible unir a investigadores en áreas aparentemente tan dispares como la Física del estado Sólido y el Medioambiente.

Referencias

- [1] E. CAMARILLO, J. O. TOCHO, I. VERGARA, J. GARCÍA SOLÉ AND F. JAQUE, "Optical bands of Cr^{3+} induced by Mg^{2+} ions in LiNbO_3 : Cr, Mg", *Phys. Rev.* **45** 4600 (1992).

- [2] F. JAQUE, J. GARCÍA SOLÉ, E. CAMARILLO, F. J. LÓPEZ AND H. MURRIETA. "On the detection of Cr sites in $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Cr}$ ". *Phys. Rev. B*: Vol **47** n 9 5432 (1993).
- [3] G. A. TORCHIA. "Espectroscopia Óptica y Foto acústica en monocristales de $\text{LiNbO}_3:\text{ZnO}:\text{MgO}$ ". Tesis Doctoral. Universidad: Universidad Nacional de La Plata (Argentina) (200).
- [4] R. NEVADO, E. CAMARRILLO, D. BRAVO, I. AGUIRRE DE CARCER, G. LIFANTE AND F. JAQUE. "Induced changes in the refractive index in LiNbO_3 crystals through Sc_2O_3 doping". *Materials Letters* **52**, 1-4 (2002).
- [5] F. JAQUE, J.O. TOCHO, F. CUSSÓ, G. LIFANTE. "Ground Based Ultraviolet Radiation Measurements During Springtime in the Southern Hemisphere". *Europhysics Letters*. **289** (1994).
- [6] J. O. TOCHO, L. DA SILVA, G. LIFANTE, F. CUSSO Y F. JAQUE. "El Agujero de Ozono: Su Penetración en el Continente Americano". *Investigación y Ciencia*. Febrero (1996).
- [7] A. PÉREZ AND F. JAQUE. "On the Antarctic origin of low ozone events over the South American continent during the springs of 1993 and 1994". *Atmos. Env.*, Vol **32**, 3665 (1998).
- [8] E. PÉREZ, I. AGUIRRE DE CARCER, J.O. TOCHO, E. CRINO, H.F. RANEA SANDOVAL, M.E. BERNI, L. DA SILVA, D. HENRIQUES, F. CUSSÓ AND F. JAQUE. "The extent of the ozone hole over South America during the spring of 1993, 1994 and 1995". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 812-819 (1998).
- [9] E. PÉREZ, A., E. CRINO, I. AGUIRRE DE CARCER AND F. JAQUE, Low-ozone events and three-dimensional transport at midlatitudes of South America during springs of 1996 and 1997, *J. Geophys. Res.*, Vol. **105**, No. D4, 4553-4561 (2000)
- [10] A. PÉREZ. "Influencia del agujero de ozono sobre Suramérica. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias (1998).

INVESTIGACIÓN 100% ECUATORIANA!

2^{do} CONGRESO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN
TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN & JORNADAS
ESPOLciencia 2006
14 y 15 de noviembre de 2006

Mas de 200 trabajos de investigación y tecnología serán exhibidos en un foro único de reunión científica a nivel nacional!

3 Premios Nóbel nos acompañan,
Acompáñenos usted también en esta celebración de la ciencia ecuatoriana!



Dr. David Gross
(Nóbel en Física 2004)



Dr. Ferid Murad
(Nóbel en Medicina 1998)



Dr. Peter Agre
(Nóbel en Química 2003)

Noviembre 14 y 15 del 2006 en el Edificio las Cámaras de la ciudad de Guayaquil.
Entrada libre a la feria y exposición.
 Para inscripciones a las conferencias y mayores informes:
 telí.: 042269768, 042269760, 099324100
www.espolciencia.espol.edu.ec
salvarez@espol.edu.ec

Organizado y Auspiciado por:



