



Casa abierta al tiempo  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALALPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN NaCl:Eu<sup>2+</sup>-Mn<sup>2+</sup>, NaCl:Cu<sup>+</sup>-Mn<sup>2+</sup> Y  
UNA APLICACIÓN TECNOLÓGICA DEL NaCl:Eu<sup>2+</sup>-Mn<sup>2+</sup>  
PARA LA DETECCIÓN DE RADIACIÓN UV-SOLAR  
EN LA REGIÓN ACTÍNICA**

Tesis que presenta  
**Gerardo Muñoz Hernández**  
Para obtener el grado de  
**Doctor en Ciencias**

**ASESOR: DR. Julio Rubio Oca**

**México, D. F., octubre 2010**



TRANSFERENCIA DE ENERGÍA POR CONDUCCIÓN Y RADIACIÓN

CON APLICACIONES EN LA INDUSTRIA DEL NÍQUEL

PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA

EN LA ZONA ACTIVA

Por el que presenta  
Licenciado Rubén Hernández  
Para optar el grado de  
Doctor en Ciencias

ASESOR: DR. JUAN RUBÉN DÍAZ

**TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN NaCl:Eu<sup>2+</sup>-Mn<sup>2+</sup>, NaCl:Cu<sup>+</sup>-Mn<sup>2+</sup>**

**Y UNA APLICACIÓN TECNOLÓGICA DEL NaCl:Eu<sup>2+</sup>-Mn<sup>2+</sup>  
PARA LA DETECCIÓN DE RADIACIÓN UV-SOLAR  
EN LA REGIÓN ACTÍNICA**

**TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**GERARDO MUÑOZ HERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA (IZTAPALAPA)**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**OCTUBRE DE 2010**

TRASMISIÓN DE ENERGÍA EN UNO DE LOS TUBOS

Y SU APLICACIÓN TECNOLÓGICA DEL NIO:  
PARA LA DETECCIÓN DE RADIACIÓN UV-A  
EN LA REGIÓN ACÚSTICA

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA

GERARDO MONTEHERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE TAMAULIAPAN

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

AGOSTO DE 2010

## **AGRADECIMIENTOS**

Un agradecimiento muy especial a mi asesor, Dr. Julio Rubio Oca, por su guía y enseñanzas, sin su ayuda este trabajo no hubiera llegado a buen fin.

Agradezco también a los doctores:

Ariel Alberto Valladares Clemente

José Manuel Hernández Alcántara

Roberto Olayo González

Ulises Caldiño García

Por sus valiosos comentarios y sugerencias en la revisión de este trabajo. Quedo en deuda con ellos, pues sus acertados comentarios enriquecieron el contenido.

A Laura, digno ejemplo de compromiso y responsabilidad, por su ayuda incondicional.

ACADEMIC

On a first reading, the report appears to be a...  
rather than a study in... between...

...the... of...

...the... of...

...the... of...

...the... of...

...the... of...

...the... of...  
...the... of...  
...the... of...

...the... of...

...the... of...  
...the... of...  
...the... of...

**Para Adriana, mi linda esposa**

Por tu amor y los años de paciente apoyo, estoy en deuda contigo

**A mis hijos, Gerardo y Daniel**

Por la vida que le han puesto a mi vida

Por lo que me han enseñado

Y por lo que aprenderemos juntos

**Para mi madre, Antonia**

Por sus infinitas plegarias

Que siempre me han acompañado

**A la memoria de mi padre, Dionisio**

Donde quiera que te encuentres, te dedico este comienzo

**México DF, Octubre de 2010**

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHILOSOPHY DEPARTMENT

PHILOSOPHY 101

LECTURE NOTES

BY [Name]

DATE [Date]

CHAPTER 1

1.1

1.2

CHAPTER 2

2.1

CHAPTER 3

# INDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO 1</b>	
1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS LUMINISCENTES.....	7
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS LUMINISCENTES.....	9
1.2.1 SISTEMAS DEL TIPO I .....	9
1.2.2 SISTEMAS DE TIPO II Y III.....	13
1.3 TRANSFERENCIA RESONANTE DE ENERGÍA .....	15
<b>CAPÍTULO 2</b>	
2.1 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL $\text{Eu}^{2+}$ .....	23
2.2 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL $\text{Mn}^{2+}$ .....	29
2.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL $\text{Cu}^{+}$ .....	32
<b>CAPÍTULO 3</b>	
TECNICAS EXPERIMENTALES .....	35
3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA .....	35
3.1.1 COEFICIENTE DE ABSORCION E INTENSIDAD DE OSCILADOR ...	39
3.2 ESPECTROSCOPIA LUMINISCENTE .....	42
3.3 DETECCION SENSIBLE A LA FASE .....	44
3.4 ESPECTROSCOPIA DE EXCITACIÓN .....	45
3.5 MEDIDA DE VIDAS MEDIAS RADIATIVAS .....	48
3.6 ESPECTROSCOPIA DE TIEMPO RESUELTO .....	50
3.6.1 DISTORSIÓN DEBIDA A LA IMPEDANCIA DE ENTRADA .....	52
3.6.2 DISTORSIÓN DEBIDA AL TIEMPO DE BARRIDO .....	54
<b>CAPÍTULO 4</b>	
RESULTADOS .....	56
4.1 RESULTADOS OBTENIDOS EN $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ .....	57
4.1.1 CRISTAL DE $\text{NaCl}:\text{Eu}:\text{Mn}$ CON 5 ppm DE EUROPIO Y 13 ppm DE MANGANESO .....	58
4.1.2 CRISTAL DE $\text{NaCl}:\text{Eu}:\text{Mn}$ CON 16 ppm DE EUROPIO Y 140 ppm DE MANGANESO .....	68
4.2 RESULTADOS OBTENIDOS EN $\text{NaCl}:\text{Cu}^{+}:\text{Mn}^{2+}$ .....	83
4.2.1 MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA .....	88
4.3 APLICACION TECNOLOGICA DEL SISTEMA $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ .....	94
4.3.1 CONSTRUCCION DE UN DETECTOR DE RADIACION U.V. AMBIENTAL BASADO EN EL SISTEMA $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ .....	95
<b>CONCLUSIONES</b> .....	102
<b>REFERENCIAS</b> .....	105
<b>ANEXO 1</b> .....	108



# INTRODUCCIÓN

El uso de radiación electromagnética en sistemas que actualmente son denominados optoelectrónicos, requiere de un conocimiento adecuado de los mecanismos por los que el "elemento" ópticamente activo adquiere la energía y realiza la emisión de fotones. El estudio de los diversos mecanismos internos que ocurren en los sólidos es un tema que ha mantenido la atención de muchos grupos de investigación desde que la radiación electromagnética ha probado ser un elemento importante de las tecnologías actuales.

Los procesos y mecanismos de transferencia de energía entre iones ópticamente activos, o entre el material anfitrión y los iones huéspedes, se incluyen entre los mecanismos de generación de radiación electromagnética que se estudian en sus diversos aspectos. A la fecha, se ha realizado una gran cantidad de estudios experimentales relacionados con los procesos de transferencia de energía resonante entre iones de impurezas en sólidos. El interés, en este campo, es parcialmente impulsado por el hecho de que en la operación de muchos láseres de estado sólido se emplean impurezas ópticamente activas del grupo de las tierras raras y de los metales de transición en diversos cristales y por la búsqueda de nuevos materiales útiles a la industria de la iluminación; la llegada de semiconductores inorgánicos y orgánicos ha permitido crear la moderna industria de la optoelectrónica. El progresivo camino de la ciencia y la tecnología mantiene perennemente este campo del conocimiento vivo y activo, muestra de ello son los materiales tricolor, las lámparas de bajo consumo y las pantallas de plasma.

En el Paleolítico el homo erectus encontró la manera de encender el fuego voluntariamente, dando así un paso importante en su avance cultural, se puede

afirmar que desde esa época el hombre ha utilizado fuentes de luz artificial; sin embargo, consideramos 1879 como el inicio de la industria de la iluminación eléctrica con Edison al inventar la lámpara incandescente; en 1900 Peter Cooper Hewitt patentó la lámpara de vapor de mercurio y 38 años más tarde General Electric y Westinghouse Electric Corporation introdujeron al mercado masivo la lámpara fluorescente, en esta, la luz emitida por una lámpara de descarga de vapor de mercurio a baja presión incide sobre un material (comúnmente llamado fósforo) que recubre la parte interior del tubo de la lámpara y que emite una luz blanca. Este punto en el tiempo, marca el inicio de una gran cantidad de investigaciones cuya finalidad es el desarrollo de materiales luminiscentes, pues la lámpara fluorescente emplea la fotoluminiscencia excitada por la emisión UV del vapor de mercurio en un halofosfato de calcio contaminado con antimonio y manganeso. La gran importancia de este desarrollo se debió a que este mecanismo de producción de luz artificial es mucho más eficiente que la lámpara incandescente.

Treinta y seis años después de la introducción de la lámpara fluorescente, Verstegen (1974 I) publica un estudio de un grupo de materiales luminiscentes basados sobre redes hexagonales de aluminatos y gallatos contaminados con  $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Tb^{3+}$  o combinaciones de estos, y encontró que algunos de ellos tienen muy alta eficiencia y buena dependencia con la temperatura; también publicó otro artículo junto con Radielovic y Vrenken (Verstegen *et al.* (1974 II)) en donde propusieron una nueva generación de lámparas fluorescentes "deluxe" con mayor eficiencia y mejor composición espectral, pues se construyen utilizando tres "fósforos" para obtener tres regiones espectrales en aluminatos hexagonales: emisión azul centrada en 450 nm empleando  $(Ba, Eu)Mg_2Al_{16}O_{27}$ , emisión verde centrada en 540 nm con  $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$  y emisión rojo-naranja centrada en 610 nm utilizando  $(Y, Eu)_2O_3$ , éstos resultados fueron muy importantes para el desarrollo subsecuente de la industria de la iluminación.

La tradición coloca a los halogenuros alcalinos como el caballo de batalla en la física del estado sólido para entender algunos fenómenos debido a la sencillez de su estructura. En particular, el importante papel que juegan los procesos de migración y transferencia de energía en nuevos materiales doblemente contaminados para ser empleados en láseres de estado sólido, nuevos materiales luminiscentes para la producción de lámparas, marcadores ópticos de aplicación en la medicina y la biología, etc., renovaron el interés en el estudio de los mecanismos de interacción entre impurezas ópticas a partir de la década de los 80.

Las antiguas teorías para la transferencia de energía (Förster 1948, 1949 I, 1949 II; Dexter 1953) asumían una distribución aleatoria de sensores y activadores en el cristal, sin embargo Rubio *et al.* (1985) obtienen evidencias experimentales sobre el fenómeno de transferencia de energía en NaCl:Eu:Mn que no pueden ser explicadas con la hipótesis de distribución aleatoria y ellos sugieren que el Europio y el Manganeso en NaCl tienden a estar juntos para disminuir el campo de esfuerzos en la matriz cristalina; de esta forma logran explicar la eficiente transferencia de energía en cristales con muy baja concentración de impurezas. Proponen un "criterio de radio iónico" en donde: "si la suma de los radios iónicos de las impurezas (sensor, activador) es cercana al doble del radio iónico del catión que sustituyen, entonces el sensor y el activador se acoplarán a través de un halógeno" y con esto se favorece el proceso de transferencia de energía entre los iones ópticamente activos.

Con la intención de obtener evidencias adicionales y validar este criterio se inició un intenso trabajo en el laboratorio de espectroscopía y magneto-óptica del Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa; este trabajo de tesis formó parte de ese esfuerzo (Rubio *et al.* 1988, G. Muñoz H. y J. Rubio O. 1989, A. Muñoz *et al.* 1990, Sosa *et al.* 1995, Aceves *et al.* 1995, J A Hernández *et al.* 2001, Ramos-Lara *et al.* 2006). Como resultado se llegó a

establecer que el criterio del radio iónico podría servir de guía para el diseño de nuevos y más complicados materiales que se pudieran utilizar como eficientes convertidores ópticos para sistemas de iluminación ( $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ , Chien-Hao Huang *et al* (2010) I ), diodos emisores de luz blanca “UVLED” ( $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ , Chien-Hao Huang *et al* (2010) II,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  Woan-Jen Yang *et al* (2005)) , y/o materiales activos para la construcción de láseres de estado sólido (Nd:Cr:GSGG (gadolinio scandio galio garnet) Hartman y Rotman (1989)). En lo sucesivo se hará referencia al “criterio de radio iónico” para indicar este proceso de acoplamiento preferencial entre sensores y activadores propuesto por Rubio *et al.* (1985).

Por otro lado, el mecanismo de transferencia de energía que opera entre los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{NaCl}:\text{Eu}:\text{Mn}$  y  $\text{KCl}:\text{Eu}:\text{Mn}$  fue estudiado por Cywinski *et al* (1987 a, 1987 b); ellos establecieron que en ambos sistemas el mecanismo de transferencia de energía involucra un solo par Eu-Mn al principio del envejecimiento, mientras que a tiempos más largos se presenta una difusión de energía en el sistema de donadores seguida por una transferencia de energía asistida fonónicamente. A tiempos de envejecimiento muy largos el proceso de difusión es seguido por un mecanismo de transferencia de energía resonante. Tomando en cuenta lo expresado anteriormente, vemos la importancia de obtener más información acerca de la formación de pares en la redes que contienen sodio, tales como  $\text{NaCl}$ , Rubio *et al.* (1985, 1988), Muñoz *et al.* (1989);  $\text{NaBr}$ , Rubio *et al.* (1987);  $\text{NaI}$ , Camarillo *et al.* (1989).

El objetivo de este trabajo de tesis es demostrar que el Eu y el Mn, el Cu y el Mn tienen una tendencia muy fuerte a la formación de parejas Eu-Mn y Cu-Mn en  $\text{NaCl}$ , aún a concentraciones muy bajas, con el fin de aportar nueva evidencia que apoye el “criterio de radio iónico”. Adicionalmente se hace una estimación de las

razones de transferencia de energía para interacciones de tipo dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo utilizando el desarrollo realizado por Förster y Dexter (Förster (1948, 1949 I, 1949 II), Dexter (1953)); también se hace una estimación del número de parejas "sensor-activador" mediante la propuesta de un modelo de dos niveles (para el sensor y para el activador) que incorpora todas la observaciones experimentales.

Para realizar este estudio se tomaron muestras de NaCl:Eu:Mn y de NaCl:Cu:Mn con concentraciones de impurezas muy bajas y se sometieron a tratamientos térmicos de templado de 1h a 873 °K y luego se enfriaron rápidamente en: aire, nitrógeno liquido o alcohol, cobre y acetona. En particular, Taylor *et al.* (1981) reportó que el templado en acetona es un tratamiento térmico muy severo que garantiza la disolución de impurezas en muestras de baja concentración y previene la formación de agregados durante el enfriamiento; bajo esta hipótesis se logra una distribución estadística de impurezas y la transferencia de energía debe desaparecer a tiempos cortos después del tratamiento. Esto no fue observado en los experimentos realizados. Después del templado inició un envejecimiento de las muestras a temperatura ambiente hasta 2000 horas aproximadamente y durante ese tiempo se hicieron mediciones espectroscópicas con las técnicas de:

- a) Espectroscopia de absorción óptica.
- b) Espectroscopia luminiscente.
- c) Espectroscopia de excitación.
- d) Resonancia paramagnética electrónica.
- e) Vidas medias de estados excitados.

Esta parte del estudio aportó información de gran importancia para dar mayor certidumbre al "criterio de radio iónico", ya que se hizo la elección de las impurezas

( $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) guiados por dicho criterio en NaCl.

Finalmente, se puede afirmar que el sistema NaCl:Eu:Mn presenta, en muestras recién templadas, esencialmente dos bandas de emisión; una centrada alrededor de 420 nm (azul) que corresponde al Europio y una centrada alrededor de 580 nm (roja) que corresponde al manganeso. En este estudio se encontró que el sistema NaCl:Eu:Mn es un convertidor óptico muy eficiente, aún a muy bajas concentraciones de impurezas. La información que se conoce de este sistema permite proponer su empleo en la construcción de un detector de radiación UV en la región actínica del espectro solar; se fabricó un prototipo sencillo tomando en cuenta la información conocida sobre el NaCl:Eu:Mn y la que se obtuvo en el presente trabajo. El sistema NaCl:Cu:Mn también es un convertidor óptico muy eficiente, de acuerdo con los resultados encontrados en este trabajo, y puede ser empleado como transductor en el detector propuesto; sin embargo el NaCl:Eu:Mn tiene la ventaja adicional de que sus dos bandas de emisión están en la región visible, mientras que el NaCl:Cu:Mn presenta una banda de emisión centrada en 355 nm (UV) y una banda centrada en 590 nm (roja); con los diodos detectores que empleamos en el detector propuesto, el NaCl:Eu:Mn tiene características más apropiadas para emplearlo como transductor.

# CAPITULO 1

El estudio de las propiedades ópticas en la materia ha sido un campo de gran actividad en los últimos 20 años, esto es motivado por el desarrollo de la tecnología laser, la industria de la iluminación y la gran cantidad de dispositivos para almacenamiento de información y de visualización de imágenes que se han desarrollado.

La tecnología de construcción de láseres entonables de estado sólido ha traído como consecuencia un fuerte desarrollo en la ciencia de materiales, ya que se ha hecho un esfuerzo considerable en la síntesis y crecimiento de cristales que puedan utilizarse como medios activos para la emisión de radiación laser en un amplio espectro de energías; por otro lado, los sistemas de visualización de información han evolucionado desde el tubo de rayos catódicos hasta las pantallas de plasma en la actualidad; en este desarrollo se ha puesto mucho interés en los sistemas emisores RGB (rojo-verde-azul), ya que ellos nos dan la posibilidad de generar una gama muy amplia de colores.

El presente trabajo se enmarca dentro del campo de investigación de las propiedades ópticas en estado sólido. En este capítulo se presenta una descripción de los procesos luminiscentes en sólidos dando especial atención a los procesos de transferencia no radiativa de energía en éstos; por ser el tema de esta tesis.

## 1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS LUMINISCENTES

Mucho se ha escrito en la literatura sobre el fenómeno de la luminiscencia en

sólidos; de acuerdo con Rubio (1986) el fenómeno de emisión luminiscente tiene su origen en las transiciones ópticas entre los estados electrónicos característicos de la sustancia radiante. Ésta, puede observarse en todos los estados de la materia y se distingue de la emisión Raman, de la dispersión Raleigh y Compton, y de la emisión Cherenkov, por el tiempo que transcurre entre la excitación y la emisión, el cual es generalmente más largo para la luminiscencia comparado con los otros procesos. En este trabajo se hablará, particularmente, del fenómeno de luminiscencia en sólidos.

La luminiscencia producida por un sólido consiste en la emisión de radiación, en exceso de la radiación térmica, en la región del ultravioleta al visible del espectro electromagnético como consecuencia de una absorción previa de radiación. La excitación de un material luminiscente es un pre-requisito para la emisión de luz. Dependiendo de la fuente de excitación que se use, el proceso se designa como (Rubio 1986): a).- fotoluminiscencia, cuando la excitación ocurre con fotones; b).- catodoluminiscencia, cuando la excitación se hace por medio de rayos catódicos o electrones energéticos; c).- electroluminiscencia, cuando la excitación ocurre por medio de un voltaje aplicado a la sustancia luminiscente; d).- triboluminiscencia, cuando la excitación ocurre por medio de energía mecánica, y e).- quimioluminiscencia, cuando la energía de excitación proviene de una reacción química.

El fenómeno luminiscente se ha clasificado de acuerdo con la duración de la emisión después de que se ha producido la excitación. Cuando la excitación se suspende, existe siempre un decaimiento de tipo exponencial de la luz emitida. Cuando el tiempo para que la emisión decaiga hasta  $1/e$  de su valor inicial es del orden de  $10^{-3}$  seg. o menor, el proceso se denomina fluorescencia. Cuando este tiempo es de segundos, o aún horas, entonces el fenómeno luminiscente recibe el

nombre de fosforescencia.

## **1.2 CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS LUMINISCENTES**

Los sistemas luminiscentes pueden ser divididos en tres grandes categorías (Rubio 1986): I).- Sistemas en los cuales la absorción y la emisión de la energía ocurren en el mismo centro; II).- Sistemas en los cuales la absorción de la energía ocurre en un centro y la emisión ocurre en otro, y III).- Sistemas en los cuales el proceso anterior ocurre mediante el movimiento de portadores de carga.

### **1.2.1 SISTEMAS DEL TIPO I**

Para entender el fenómeno luminiscente en estos sistemas, se utiliza comúnmente, el esquema propuesto por Von Hippel (1936) llamado "diagrama configuracional". Con este diagrama se pueden describir cualitativamente los procesos que ocurren en los centros luminiscentes.

La figura 1.1 muestra un diagrama de coordenada configuracional para el estado básico y para el primer estado excitado de un centro luminiscente. La ordenada representa la energía del sistema para ambos estados del centro luminiscente, que incluye las contribuciones iónicas y electrónicas que existan. La abscisa representa la "coordenada configuracional", la cual especifica la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente. En particular, cuando las funciones de onda de este último no son demasiado extendidas, la coordenada configuracional describe la posición de los iones del sólido que se encuentran a menor distancia de él. Para funciones de onda extendidas, la coordenada

configuracional representa la posición de un número considerable de iones alrededor del centro luminiscente. La suposición básica en la construcción de un diagrama configuracional es que las fuerzas que unen al centro luminiscente con los iones de la red obedecen a la Ley de Hooke. De esta forma, la energía es una función cuadrática de la posición de equilibrio, esto explica la forma parabólica de los niveles mostrados en la figura 1.1.

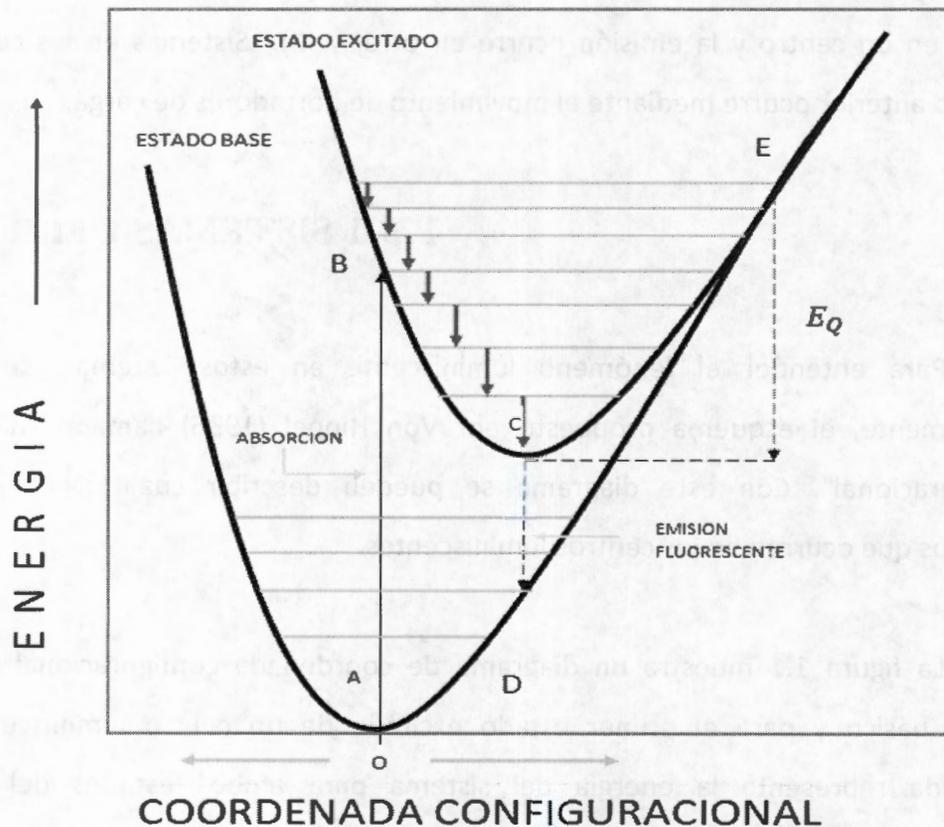


Figura 1.1. Diagrama configuracional para el estado base y el estado excitado de un centro luminiscente.

Consideremos el punto A como la posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente. Si el centro absorbe luz, pasará a la posición B en el estado

excitado. Esta transición se representa como una línea vertical en la figura ya que suponemos válido el principio de Franck-Condon el cual establece que las transiciones electrónicas suceden en un tiempo mucho menor que el necesario para que el núcleo del ión luminiscente se mueva apreciablemente en la red. Después de que el centro ha alcanzado el estado B, se relaja hacia la posición de equilibrio representada por C y cede su exceso de energía en forma de fonones hacia la red del sólido. Cuando el centro ha alcanzado la posición de equilibrio C en el estado excitado, entonces puede regresar a la posición D en el estado base mediante la emisión de luz. Una vez en D, el centro se relaja hacia la posición de equilibrio A cediendo su exceso de energía en forma fonónica.

En la figura 1.1 también se puede observar que la energía emitida en forma de fotones por el centro luminiscente es siempre menor que la energía absorbida (debido a la cesión de energía en forma de fonones a la red cristalina), esta diferencia de energía se conoce comúnmente como "corrimiento de Stokes". Este corrimiento proporciona información de la interacción entre el centro luminiscente y sus iones vecinos. De hecho, la naturaleza de esta interacción determina en buena medida la curvatura de las curvas configuracionales de los estados básico y excitado del centro luminiscente, así como su desplazamiento relativo a lo largo del eje de las abscisas. Además del corrimiento de Stokes, mediante el diagrama configuracional se puede explicar un hecho frecuentemente observado: la eficiencia de emisión de un material luminiscente puede decrecer violentamente al aumentar la temperatura a la cual se realiza el proceso. Para explicar este hecho se considera que una vez que el centro luminiscente ha alcanzado la posición C del estado excitado, si la temperatura del sólido en el cual se encuentra incorporado aumenta considerablemente de modo que es capaz de alcanzar la posición E, a partir de esta posición puede entonces caer al estado base sin emitir fotones. Este proceso, conocido como destrucción térmica

luminiscente, puede competir con la emisión de luz y hacer que la eficiencia emisora disminuya radicalmente con la temperatura.

Si por unidad de volumen se tiene  $N_0$  centros luminiscentes en estado excitado que decaen al estado base por la emisión de fotones, el número  $N$  de centros en estado excitado como función del tiempo  $t$  está dado por:

$$N=N_0\exp(-t/\tau_L) \quad (1.1)$$

y se define la probabilidad de emisión luminiscente  $S_L$  de un centro, como el recíproco del tiempo de decaimiento  $\tau_L$ :

$$S_L=1/\tau_L \quad (1.2)$$

además del proceso luminiscente puede ocurrir algún proceso térmico que produzca una desexcitación no radiativa del estado excitado al estado base. La probabilidad  $S_T$  de este proceso puede escribirse como:

$$S_T=\text{cte} \exp (-E_Q/kT) \quad (1.3)$$

donde  $E_Q$  es la energía correspondiente al punto de intersección en la figura 1.1. Con estas expresiones es posible definir la eficiencia luminiscente  $\eta$  por:

$$\eta=S_L/(S_L + S_T) \quad (1.4)$$

utilizando las expresiones 1.2 y 1.3 se puede reescribir la relación anterior como:

$$\eta=\{1+(\text{cte}/S_L)\exp(-E_Q/kT)\}^{-1} \quad (1.5)$$

## 1.2.2 SISTEMAS TIPOS II Y III

En esta sección se analizan los sistemas que absorben la energía de excitación en un centro luminiscente y la emisión correspondiente ocurre en un centro diferente al centro absorbedor. En lo sucesivo, se hará referencia al ion absorbedor como el sensor "S" y al ion emisor como el activador "A".

Desde que se crean los estados electrónicos excitados hasta que la energía es disipada, la energía puede viajar dentro del material de un átomo o molécula a otro. A este proceso se le conoce con el nombre de "transferencia de energía".

Existen tres tipos básicos de mecanismos por medio de los cuales se puede transferir energía en un material sólido. El primero es por el proceso de fotoconductividad, en el cual la radiación ionizante puede crear pares libres electrón-hueco que pueden viajar en el sólido llevando con ellos carga y energía. El segundo tipo básico de proceso es el mecanismo de reabsorción radiativa en el cual un sensor S emite un fotón real que es absorbido por un centro luminiscente idéntico o bien por un centro diferente "A". Este tipo de mecanismo puede identificarse porque depende críticamente del tamaño de la muestra y de la configuración del sistema experimental; además de que no reduce la vida media de la emisión fluorescente de S en comparación con otros procesos.

El tercer tipo básico de mecanismo, y que es el más importante para los propósitos de este trabajo, es el de la transferencia no radiativa en ausencia de transporte de carga. En este caso, el proceso de transferencia de energía entre S y A

puede visualizarse como un proceso resonante mecánico-cuántico basado en el intercambio de un fotón "virtual". Esto puede llevarse a cabo mediante la interacción de tipo multipolo-multipolo entre S y A o bien por una interacción de tipo intercambio.

Una de las condiciones importantes para que ocurra la transferencia radiativa o no radiativa de energía es que el espectro de emisión del sensor S traslape al espectro de absorción del activador A. Cuanto más grande sea este traslape mayor será la probabilidad de que ocurra la transferencia y también su eficiencia. Esta condición se representa esquemáticamente en la figura 1.2. En esta figura se muestran los espectros de absorción y de emisión del centro S y los espectros correspondientes al activador A. Se puede ver de la figura que un sistema como éste consiste en dos centros luminiscentes que se han acoplado para operar en serie. La energía emitida por A ha sufrido dos veces un corrimiento de Stokes. Para la transferencia radiativa de energía se requiere, también, que la probabilidad para la absorción de radiación sea grande tanto para el sensor como para el activador. Esta condición no es importante en el caso de la transferencia no radiativa de energía. De hecho, para esta última la probabilidad de absorción de radiación del activador A es muy pequeña y esto favorece que la transferencia de energía sea de tipo no radiativo.

Además de la condición de traslape entre los espectros de emisión del sensor S y de absorción del activador A, para que suceda un proceso de transferencia de energía es muy importante la distancia de separación entre S y A. De hecho, se ha determinado experimentalmente que si los iones S y A se encuentran separados más de  $30\text{\AA}$ , la transferencia de energía difícilmente se produce aunque haya un traslape significativo entre el espectro de emisión de S y el espectro de absorción de A.

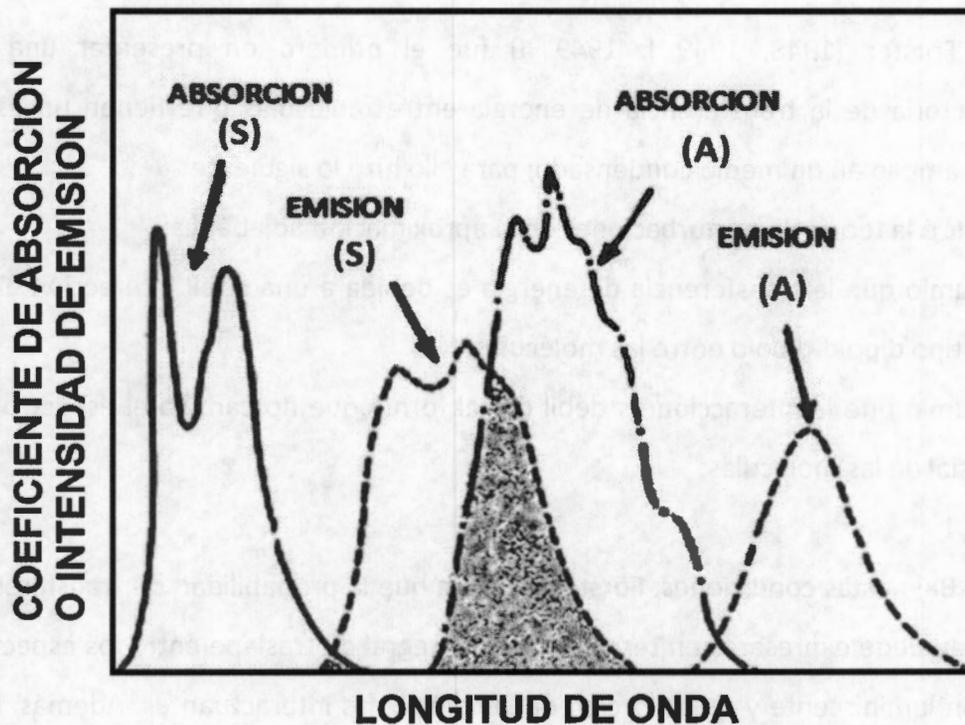


Figura 1.2. Espectro de absorción y de emisión de un centro luminiscente absorbedor (S) y de un centro emisor (A), entre los cuales puede llevarse a cabo un proceso de transferencia de energía. El área sombreada representa el traslape entre el espectro de emisión de S y el espectro de absorción de A. (Rubio 1986).

### 1.3 TRANSFERENCIA RESONANTE DE ENERGÍA

Como se ha dicho antes, este proceso es muy importante en la transferencia de energía entre impurezas o defectos en semiconductores o aisladores. Las bases teóricas de este proceso ya han sido descritas por muchos autores, Muñoz A.F. (Tesis Doctoral 1988), Camarillo G.E. (Tesis Doctoral 1989), Rubio O.J. (1989 I), por lo que en este trabajo únicamente se presentan los resultados más importantes de la teoría y éstos serán empleados para explicar los resultados experimentales encontrados en este trabajo.

Förster (1948, 1949 I, 1949 II) fue el primero en presentar una teoría satisfactoria de la transferencia de energía entre moléculas que tienen un espectro óptico amplio en un medio condensado; para ello hizo lo siguiente:

- a) Utilizó la teoría de perturbaciones en la aproximación adiabática.
- b) Asumió que la transferencia de energía es debida a una débil interacción eléctrica de tipo dipolo-dipolo entre las moléculas.
- c) Asumió que la interacción es débil de tal forma que no cambia el espectro óptico inicial de las moléculas.

Bajo estas condiciones, Förster muestra que la probabilidad de transferencia de energía puede expresarse en términos de la integral de traslape entre los espectros de emisión luminiscente y de absorción de las moléculas interactuantes. Además, Förster fue el primero en obtener una expresión para la probabilidad de transferencia de energía, entre moléculas en un sólido, que pudo ser comparada con resultados experimentales. Cuando las condiciones que estableció Förster se satisfacen, su teoría es muy útil ya que sus predicciones están en buen acuerdo con los hechos experimentales.

Posteriormente, Dexter (1953) generalizó la teoría de Förster y la aplicó en el caso en que se tienen interacciones de tipo multipolar y de intercambio. En resumen estos son sus resultados:

La razón de transferencia para la interacción eléctrica de tipo dipolo-dipolo (DD) entre un ion donador (D) y un ion activador (A) en un material sólido está dado por:

$$W_{SA}^{DD} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 \tau_S} \left( \frac{1}{R_{SA}} \right)^6 Q_A \Omega \quad (1.1)$$

$$\Omega = \int \frac{f_s(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (1.2)$$

en estas expresiones,  $\tau_s$  es la vida media radiativa del sensor,  $Q_A$  es la integral del coeficiente de absorción para el ion activador,  $E$  es la energía involucrada en la transferencia,  $R_{SA}$  es la distancia de interacción entre los iones involucrados en la transferencia,  $n$  es el índice de refracción del sólido y  $\Omega$  es la integral de traslape entre la forma normalizada  $f_s(E)$  de la banda de emisión del sensor y la forma normalizada  $F_A(E)$  de la banda de absorción del activador. Los otros símbolos en la ecuación 1.1 tienen el significado usual (Blasse 1969).

Si introducimos la distancia crítica de transferencia  $R_c$ , la ecuación 1.1 puede reescribirse como sigue

$$W_{SA}^{DD} = \left( \frac{R_c}{R_{DA}} \right)^6 \frac{1}{\tau_s} \quad (1.3)$$

donde

$$R_c^6 = \frac{3 \hbar^4 c^4}{4 \pi n^4} Q_A \Omega \quad (1.4)$$

la distancia crítica,  $R_c$ , para la transferencia de energía del ion absorbedor S al ion activador A es definida como la distancia a la que la probabilidad de transferencia es igual a la probabilidad de emisión radiativa del ion absorbedor, es decir,  $W_{SA} \tau_s = 1$ . Así, dentro de la vida media de la emisión del absorbedor únicamente aquellos activadores que se encuentren dentro de un radio  $R_c$  pueden ser estimulados por el absorbedor.

Dexter obtiene expresiones similares para otros tipos de interacción. Las razones de transferencia para interacciones de tipo dipolo-cuadrupolo (DQ) y tipo cuadrupolo-cuadrupolo (QQ) y se representan por

$$W_{SA}^{DQ} = \left( \frac{\lambda}{R_{SA}} \right)^2 \left( \frac{f_Q}{f_D} \right) W_{SA}^{DD} \quad (1.5)$$

$$W_{SA}^{QQ} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 \tau_s} Q_A \frac{\lambda^4 f_Q^2}{R_{SA}^{10} f_D^2} \Omega \quad (1.6)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda para la emisión del absorbedor  $f_D$  y  $f_Q$  representan las intensidades de oscilador dipolar y cuadrupolar, respectivamente, para la transición del activador. Los procesos de transferencia de energía debidos a estos mecanismos pueden ser importantes si las transiciones eléctricas dipolo-dipolo son prohibidas.

La probabilidad de transferencia de energía de un absorbedor a un activador por un mecanismo de interacción de intercambio también fue obtenida por Dexter y su expresión es como sigue:

$$W_{SA}(exch) = \frac{2\pi}{h} Z^2 \int f_S(E) F_A(E) dE \quad (1.7)$$

donde  $Z$  es una integral de intercambio para los iones absorbedor y activador. La distancia de separación está contenida en  $Z$  y es dada por  $\exp(-2R/L)$  donde  $L$  es un "radio de Bohr efectivo promedio" para los estados excitado y des-excitado de los iones absorbedor y activador. Desafortunadamente, la cantidad  $Z$  no puede ser derivada de medidas ópticas. Es importante decir que ni la probabilidad para la transferencia de

energía ni la distancia de interacción crítica pueden ser calculadas con precisión para un mecanismo de interacción de intercambio, dado que ambas cantidades son fuertemente dependientes de la integral de traslape de las funciones de onda de los electrones del absorbedor y activador involucrados en la interacción.

Los estudios experimentales de la transferencia de energía también involucran un examen de la luminiscencia y la vida media del absorbedor como función de las concentraciones de iones absorbedores y activadores. La observación de la evolución en el tiempo del decaimiento, en la luminiscencia del absorbedor, después de que fue excitado con un pulso de luz, presenta características que son útiles en la identificación de los mecanismos de relajación dominantes para la transferencia de energía entre absorbedores y activadores.

La curva de decaimiento de la emisión de los absorbedores ha sido discutida por varios autores, Weber M.J. (1971), Wright (1976), Powell *et al.* (1980), para el caso de excitación pulsada y distribución aleatoria de los iones activadores. Si la transferencia resonante de energía tiene lugar del absorbedor al activador, el tiempo de decaimiento  $\tau_s$  para la emisión del absorbedor se hace más pequeño y se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s^0} + W_{SA} \quad (1.8)$$

donde  $\tau_s^0$  es el tiempo de vida media intrínseca para la emisión del ion absorbedor en ausencia de transferencia de energía y  $W_{SA}$  es la razón de transferencia de energía del ion absorbedor al ion activador. La curva de decaimiento de la vida media del absorbedor será una sola exponencial en un par aislado entre iones absorbedor-activador (S-A). Sin embargo, en circunstancias ordinarias, el absorbedor (S) estará

rodeado por una distribución aleatoria de activadores (A); en tal caso, se ha establecido que la curva de decaimiento de la emisión del absorbedor, causada por excitación pulsada, tendrá la siguiente dependencia

$$I(t) = I(0)e^{\left[ \frac{-t}{\tau_S^0} - \frac{4\pi}{3} \Gamma(-3/s) N_A R_c^3 \left( \frac{t}{\tau_S^0} \right)^{3/s} \right]} \quad (1.9)$$

donde  $R_c$  es la distancia crítica de transferencia,  $N_A$  es la concentración de iones activadores,  $\Gamma(x)$  es la función gamma y  $S=6, 8$  o  $10$  para el caso en que los mecanismos de interacción para la transferencia de energía son de tipo dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente. Una gráfica de la ecuación 1.9 revela que la curva de decaimiento es no exponencial, especialmente en la primera parte. El carácter no exponencial de la curva de decaimiento es más evidente a tiempos cortos y para altas concentraciones de impurezas.

Si la transferencia de energía ocurre por interacción de intercambio, la evolución de la intensidad en la emisión del absorbedor está dada por

$$I(t) = I(0)e^{\left[ \frac{-t}{\tau_S^0} - \frac{\pi}{6} \gamma^3 C_{AB} \left( \frac{e^{\gamma t}}{\tau_S^0} \right) \right]} \quad (1.10)$$

donde  $g(Z) = -Z \int_0^1 e^{-Zy} (\ln y)^3 dy$ ,  $\gamma = \frac{2R_c}{L}$ ,  $R_c$  es la distancia crítica de interacción y  $L$ , como se mencionó antes, es un "radio de Bohr efectivo promedio" para los estados excitado y des-excitado de los iones absorbedor y activador.

Hasta este punto, se ha presentado la transferencia de energía entre absorbedores y activadores sobre la base de que ésta se produce sin migración de energía entre los absorbedores. Sin embargo, si la transferencia entre iones

absorbedores es posible, la excitación puede migrar dentro del sistema de absorbedores hasta que se encuentra un ion activador en donde la relajación puede ocurrir por transferencia de energía entre el ión absorbedor y el ion activador. Bajo estas circunstancias se consideran, generalmente, dos procesos:

- (1) Transferencia de energía y limitada por difusión desde los absorbedores a los activadores por una concentración mayor de los absorbedores,
- (2) Difusión rápida entre absorbedores por una alta concentración de estos. En ambos casos, la razón de transferencia es dependiente de la concentración de activadores.

En el caso (1), la evolución temporal de la excitación en los absorbedores  $\phi(t)$  se encuentra resolviendo una ecuación de difusión dada por

$$\frac{\delta\phi(r,t)}{\delta T} = D\nabla^2\phi(r,t) - \sum v(r-r_n)\phi(r,t) - \frac{1}{\tau_0^s}\phi(r,t) \quad (1.11)$$

donde  $D$  es una constante de difusión y  $v(r-r_n)$  es la probabilidad para transferencia de energía desde un absorbedor excitado hasta el enesimo ion activador situado en la posición  $r_n$ . Una solución general a la ecuación 1.11 se obtuvo (Yokota M. y Tanimoto O. 1967) bajo la hipótesis de que la transferencia de energía ocurre vía un mecanismo de interacción de tipo dipolo-dipolo y la expresión que encontraron es

$$\phi(t) = \phi(0) \left\{ e^{-\frac{t}{\tau_0^s}} \right\} \exp \left[ -\frac{4}{3}\pi^{\frac{3}{2}} N_S (Ct)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{1+10.87x+11.50x^2}{1+8.743x} \right]^{\frac{3}{4}} \right] \quad (1.12)$$

donde  $x = DC^{-\frac{1}{3}}t^{\frac{2}{3}}$  y  $C$  es una constante.

A tiempos más largos en el decaimiento de la emisión del absorbedor, la difusión pierde importancia y la ecuación 1.12 se reduce a la ecuación 1.9 para  $s=6$ , y se predice

una dependencia no exponencial con el tiempo. Por otro lado, cuando  $t \rightarrow \infty$ , la ecuación 1.12 se reduce a una función exponencial del tiempo, con una vida media dada aproximadamente por

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_S} \quad (1.13)$$

donde  $\frac{1}{\tau_S} = 4\pi N_A D \rho$  y  $\rho$  es una longitud definida por  $\rho = 0.68(C/D)^{\frac{1}{4}}$ .

Cuando la separación promedio entre absorbedores y activadores es pequeña y la probabilidad para transferencia entre absorbedores es grande, entonces la difusión de la energía puede ser muy rápida (al inicio) y llega a un equilibrio espacial dentro del sistema de absorbedores. Bajo estas circunstancias, las variaciones en los tiempos de transferencia para diferentes distancias de interacción absorbedor-activador, S-A, son promediados y el sistema de absorbedores exhibe un decaimiento exponencial simple con un valor del tiempo de vida media característica, que decrece cuando la concentración de absorbedores se incrementa.

## CAPITULO 2

En el siglo XX la humanidad hizo un gran desarrollo tecnológico mediante la aplicación dirigida de los conocimientos científicos. En particular con el desarrollo de los láseres muchos grupos de investigación centraron sus intereses en el estudio de las propiedades ópticas de los sólidos, con el fin de entender los mecanismos de producción y conversión de luz en éstos. En este esfuerzo era conocido el hecho de que la incorporación de impurezas en los sólidos trae como consecuencia la aparición de nuevas propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. De singular interés es el estudio de las propiedades ópticas inducidas en sólidos que han sido contaminados con impurezas del grupo de las tierras raras y de los metales de transición; particularmente, las propiedades ópticas de sólidos impurificados con  $\text{Eu}^{2+}$  y con  $\text{Mn}^{2+}$  se han estudiado en diferentes matrices durante los últimos 25 años debido a su gran eficiencia en la conversión de luz por transferencia de energía. En este capítulo se revisan las propiedades ópticas del  $\text{Eu}^{2+}$ , el  $\text{Mn}^{2+}$  y del  $\text{Cu}^+$  que se emplearán para entender los resultados encontrados en este trabajo.

### 2.1 PROPIEDADES OPTICAS DEL $\text{Eu}^{2+}$

Las tierras raras han probado ser muy importantes en la producción de sólidos con propiedades ópticas de gran potencial tecnológico. Se pueden introducir en los sólidos en estado trivalente o divalente; su configuración electrónica es la  $4f^n 5s^2 5p^6$  y  $4f^{n-1} 5s^2 5p^6$  respectivamente. Las propiedades ópticas de estos iones provienen de los electrones en la capa 4f. Como se puede observar estos no son los más externos; se encuentran blindados de campos externos por las capas 5s y 5p que tienen una gran extensión radial. El resultado de este blindaje es que, cuando los iones de tierras raras

son introducidos en un sólido, los electrones 4f solo son perturbados débilmente por las cargas de los ligandos que los rodean y por tanto, se espera que muchas de las propiedades espectroscópicas de los iones de tierras raras en sólidos sean entendidas desde las consideraciones del ion libre.

Para tierras raras trivalentes, la configuración  $4f^n$  se encuentra relativamente aislada y la próxima configuración excitada,  $4f^{n-1}5d$ , está situada en un rango de energías (50,000-100,000  $\text{cm}^{-1}$ ) sobre el término de estado base de la configuración  $4f^n$  (Rubio O. J. 1991). En un sólido ocurre la misma situación aunque la posición de la configuración excitada  $4f^{n-1}5d$  está 30% más abajo. Para iones de tierras raras divalentes, la energía entre las configuraciones  $4f^n$  y  $4f^{n-1}5d$  es menor y las transiciones entre estos niveles pueden observarse fácilmente. Estas transiciones son permitidas dipolarmente y por lo tanto son alrededor de  $10^6$  veces más fuertes que las transiciones  $4f \rightarrow 4f$  en las tierras raras trivalentes (con intensidades de oscilador de  $\approx 10^{-6}$ ).

El europio divalente entra en los halogenuros alcalinos en forma sustitucional. Se coloca en la posición del catión y esto da lugar a la aparición de una vacante cationica que tiene como finalidad restablecer el equilibrio eléctrico en la vecindad de la impureza. Las propiedades ópticas del  $\text{Eu}^{2+}$  incorporado como impureza en los halogenuros alcalinos han sido investigados detalladamente por Hernández *et al*, 1980, 1981; Murrieta *et al* 1983. La figura 2.1 (Rubio O. J. 1986) muestra el espectro de absorción óptica en los cloruros alcalinos obtenidos a 300 °K. Espectros semejantes se obtienen en la serie de fluoruros, bromuros y yoduros alcalinos. Como puede apreciarse en la figura 2.1, el espectro consiste en dos bandas anchas en la región del ultra-violeta del espectro electromagnético. Estas bandas son debidas a transiciones del estado básico  $^8S_{7/2}$  de la configuración  $4f^7$  a estados de la configuración electrónica  $4f^65d$ . Para entender el origen de estas bandas hay que tener en cuenta que el  $\text{Eu}^{2+}$  entra a la red en

forma sustitucional y se forma una vacante catiónica en la vecindad de este. En este caso, estudios de resonancia paramagnética electrónica (RPE) demostraron que la vacante se encuentra en la posición de uno de los primeros vecinos al ion  $\text{Eu}^{2+}$  (Rubio *et al.*, 1974, 1975); de esta manera el sitio de simetría ocupado por el ión europio es ortorrómbico del tipo  $C_{2v}$ .

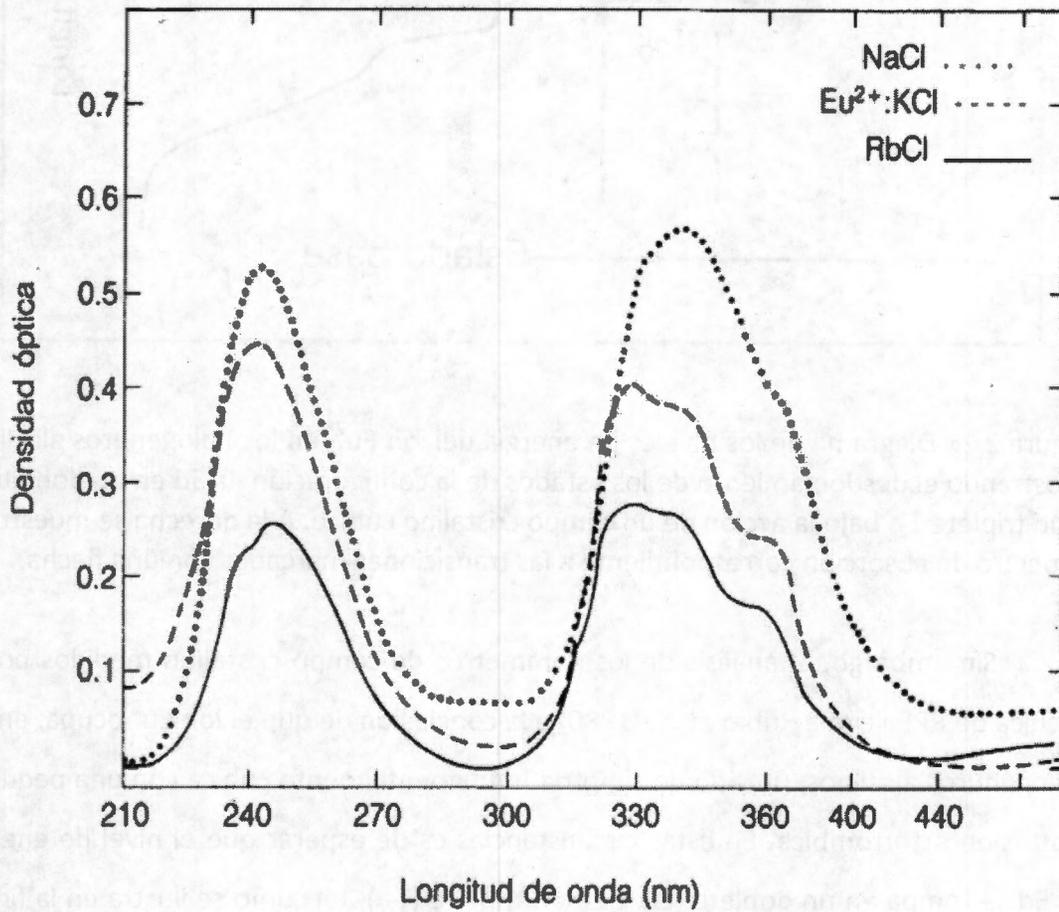


Figura 2.1. Espectros de absorción óptica tomados a temperatura ambiente para  $\text{Eu}^{2+}$  en la serie de los cloruros alcalinos (Rubio O. 1986).

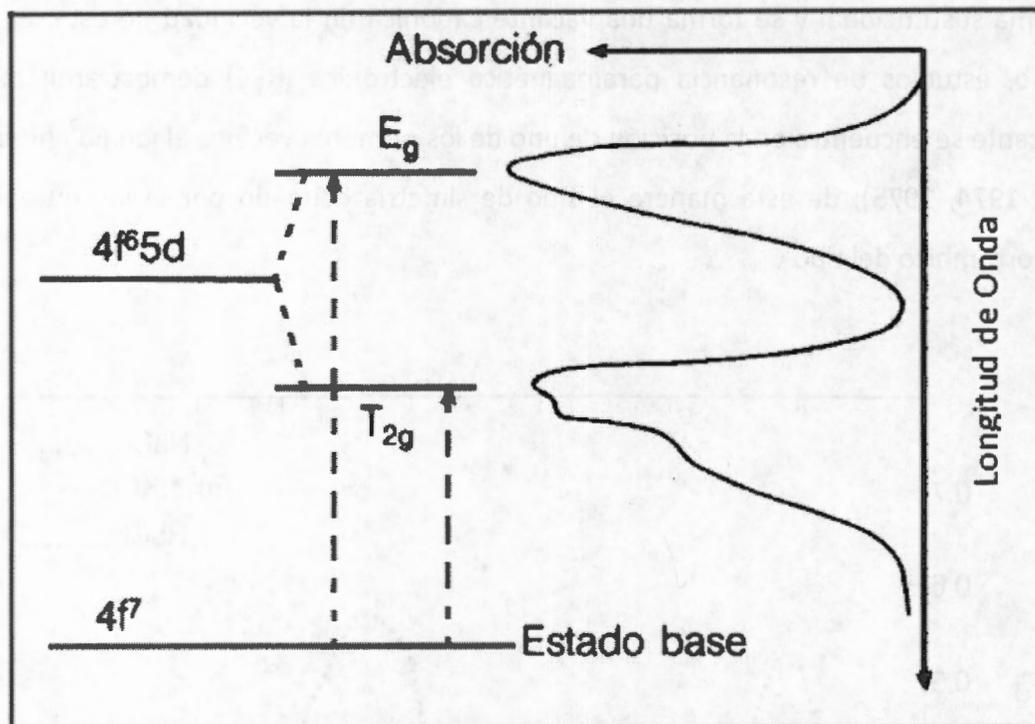


Figura 2.2. Diagrama de los niveles de energía del ión  $\text{Eu}^{2+}$  en los halogenuros alcalinos mostrando el desdoblamiento de los estados de la configuración  $4f^65d$  en un doblete  $E_g$  y un triplete  $T_{2g}$  bajo la acción de un campo cristalino cúbico. A la derecha se muestra el espectro de absorción correspondiente a las transiciones marcadas con una flecha.

Sin embargo, el análisis de los parámetros de campo cristalino medidos por la técnica de RPE llevó a Rubio *et al.* (1980) a la conclusión de que el ion  $\text{Eu}^{2+}$  ocupa, en los halogenuros alcalinos, un sitio de simetría fundamentalmente cúbica con una pequeña distorsión ortorrómbica. En estas circunstancias es de esperar que el nivel de energía  $4f^65d$  se rompa en un doblete ( $E_g$ ) y en un triplete ( $T_{2g}$ ), tal como se ilustra en la figura 2.2. Así, las dos transiciones marcadas con una flecha entre el estado básico y los estados  $E_g$  y  $T_{2g}$  constituyen el origen de las bandas de absorción observadas experimentalmente. Cabe mencionar que la estructura de tipo escalera, en la banda de absorción de mayor longitud de onda, es debida a las interacciones de Coulomb y de intercambio entre los electrones  $4f$  y  $5d$ .

Ahora bien, cuando un halogenuro alcalino impurificado con  $\text{Eu}^{2+}$  es excitado con radiación electromagnética en cualquiera de las bandas de absorción, se produce una luminiscencia muy intensa cuyo espectro se muestra en la figura 2.3 para el caso de los cloruros alcalinos. Se puede ver que el espectro consiste en una banda de emisión ancha en la región azul del espectro electromagnético. Esta banda corresponde a la transición del estado excitado  $4f^65d (T_{2g})$  al estado básico  $^8S_{7/2}$ . Se encuentra que el espectro de emisión es el mismo si se excita en la banda de absorción de baja energía como en el de alta energía; este hecho llevó a Merkle y Powell (1978) a proponer que la desexcitación del nivel  $E_g$  se lleva a cabo de manera no radiativa al nivel  $T_{2g}$ , tal como se muestra en la figura 2.4. En la figura 2.5 se muestra el diagrama configuracional para el sistema  $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$ ; reportados por Murrieta *et al.* (1983). En este se muestran las parábolas correspondientes al estado básico y a los estados excitados, entre los que ocurren los procesos de absorción y de fotoluminiscencia.

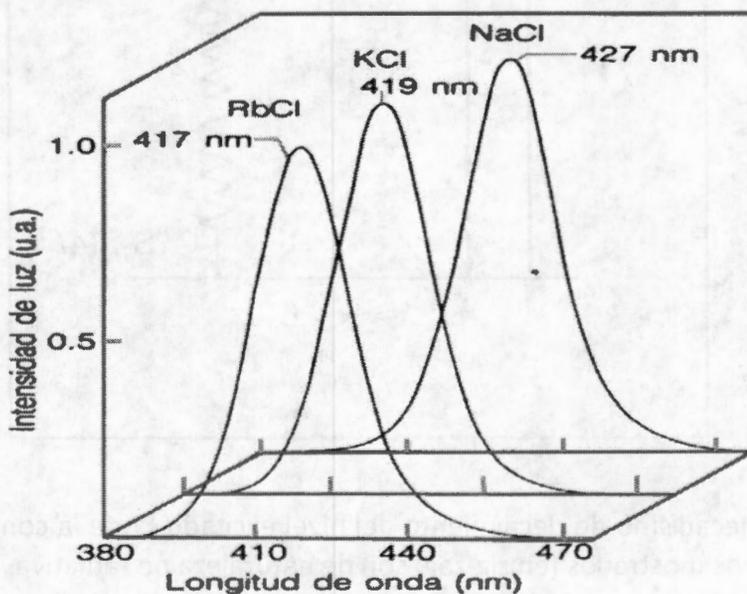


Figura 2.3. Espectros de fotoluminiscencia del ion  $\text{Eu}^{2+}$  en la serie de los cloruros alcalinos (Rubio 1986).

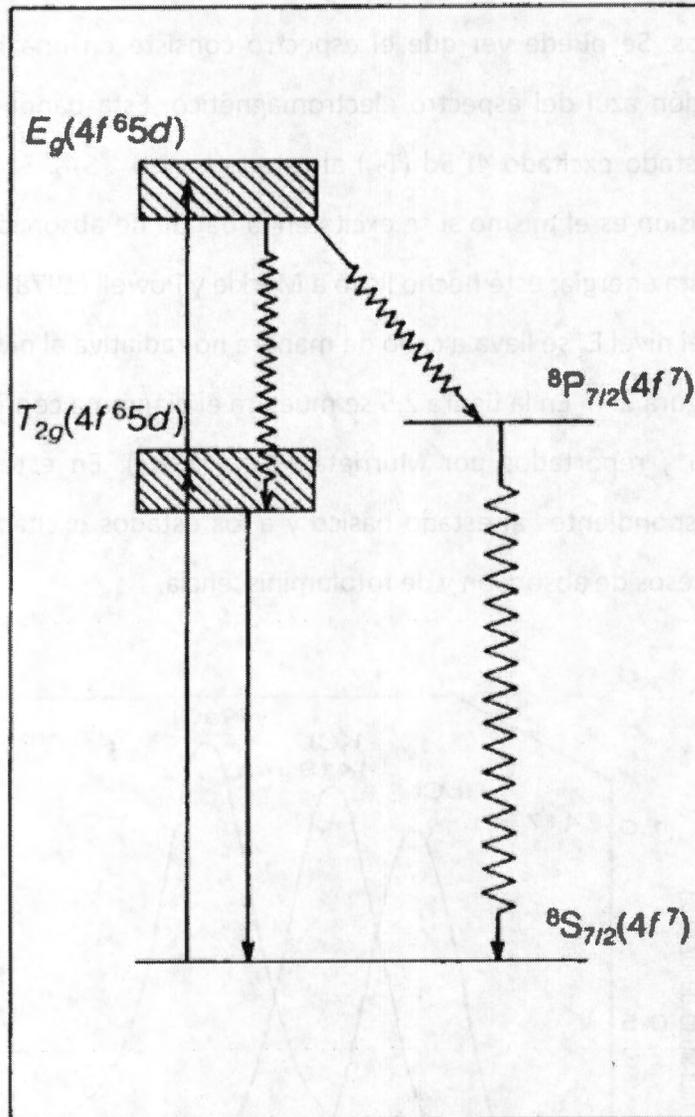


Figura 2.4. Mecanismo de decaimiento del nivel excitado  $E_g$  de la configuración  $4f^6 5d$ . Los dos caminos mostrados (en zig-zag) son de naturaleza no radiativa.

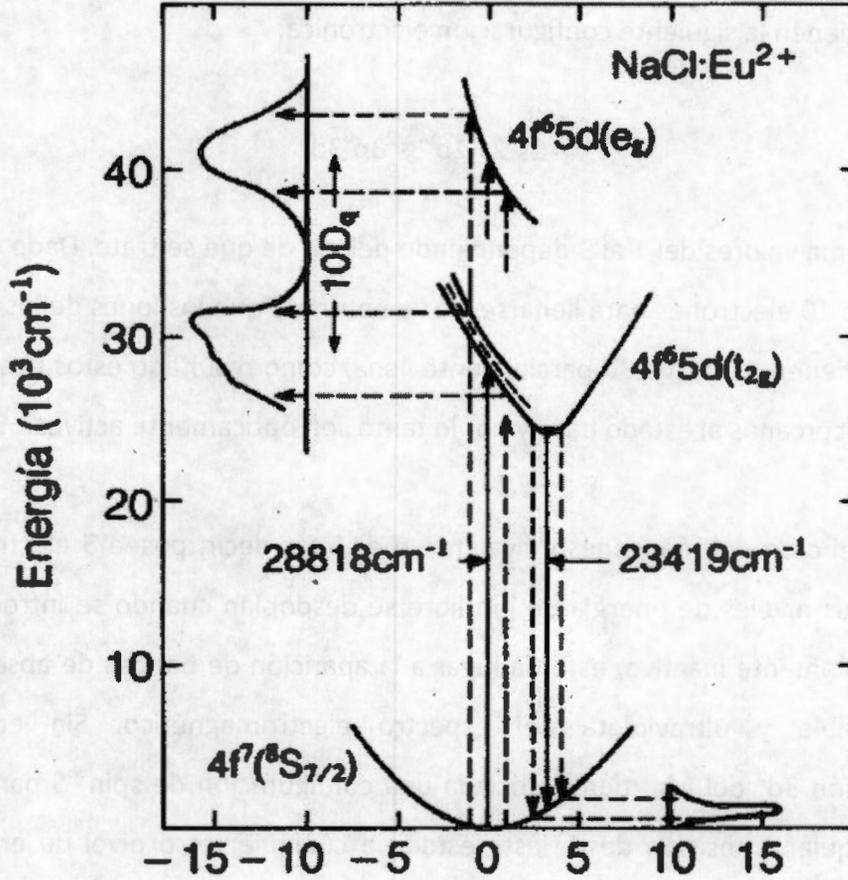
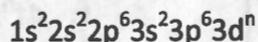


Figura 2.5. Diagrama configuracional para los estados base y excitados del ion Eu<sup>2+</sup> en NaCl entre los cuales ocurren los procesos de absorción y emisión.

## 2.2 PROPIEDADES OPTICAS DEL Mn<sup>2+</sup>

La introducción de iones de los metales de transición en redes de halogenuros alcalinos trae como consecuencia la aparición de propiedades ópticas que hace a estos materiales muy interesantes desde el punto de vista de investigación básica o bien de las aplicaciones tecnológicas. En esta sección se describen algunas de las propiedades ópticas del Mn<sup>2+</sup>, ion perteneciente a los metales de transición que ha jugado un papel

muy importante en la tecnología de la iluminación, entre otras. Los metales de transición tienen la siguiente configuración electrónica:



donde  $n$  toma valores del 1 al 9 dependiendo del ion de que se trate. Dado que la capa 3d necesita 10 electrones para llenarse, se ve entonces que los iones de los metales de transición tienen una capa 3d parcialmente llena, como resultado éstos poseen niveles de energía cercanos al estado base y por lo tanto son ópticamente activos.

En el caso del manganeso divalente  $n$  es 5, es decir, posee 5 electrones en su capa 3d; sus niveles de energía de ion libre se desdoblan cuando se introduce en un cristal ópticamente inactivo, esto da lugar a la aparición de bandas de absorción en la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético. Sin embargo, la configuración  $3d^5$  del  $Mn^{2+}$  tiene asociada una configuración de spin  $^6S$  para el estado base, cualquier transición desde este estado a cualquier otro nivel de energía tiene asociado un  $\Delta S \neq 0$ , por lo que dichas transiciones ópticas son prohibidas, de acuerdo con la regla de selección de spin.

En la figura 2.6 se muestra el espectro de excitación del  $NaCl:Mn^{2+}$ , como fue reportado por Moreno *et al.* (1983), para una muestra recién templada. En este caso, las bandas de absorción de dicho espectro han sido asociadas con transiciones del tipo  $3d \rightarrow 3d$ , que al ser prohibidas por la regla de selección de paridad de Laporte resultan muy difíciles de detectar. Por este motivo, Moreno *et al.* (1983) obtienen el espectro mediante espectroscopía de excitación en la banda correspondiente a la emisión  $^4T_1(G) \rightarrow ^6A_1(G)$  del manganeso en los halogenuros alcalinos; esta emisión se observa típicamente entre los 580 y los 650 nm. En los halogenuros alcalinos el espectro del

manganeso presenta 9 transiciones del tipo  $d \rightarrow d$  entre el estado base y los 9 cuartetos de espín que se desdoblán (por efecto del campo cristalino), los términos  ${}^4G$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^4D$ ,  ${}^4F$  de la configuración  $3d^5$  del  $Mn^{2+}$  (Muñoz A.F. 1988), figura 2.7, las cuales son transiciones ópticas fuertemente prohibidas y tienen asociada una constante de oscilador  $f \approx 10^{-7}$ .

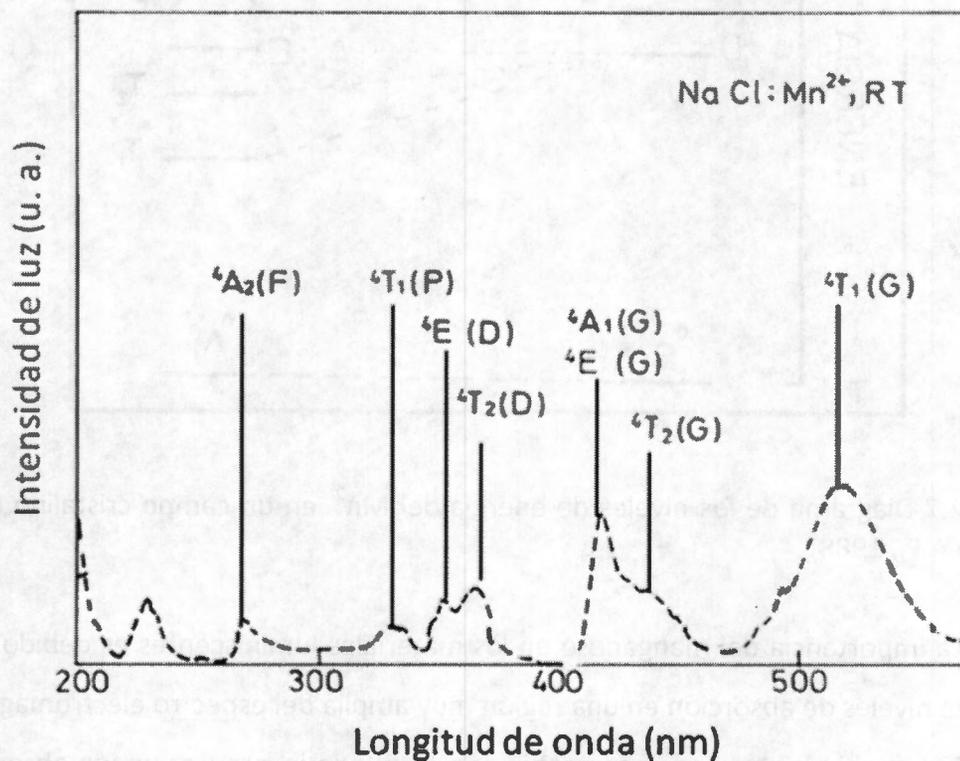


Figura 2.6. Espectro de excitación, medido a temperatura ambiente, de la emisión del  $Mn^{2+}$  para una muestra de  $NaCl: Mn^{2+}$  recién templada (Moreno *et al.* 1983).

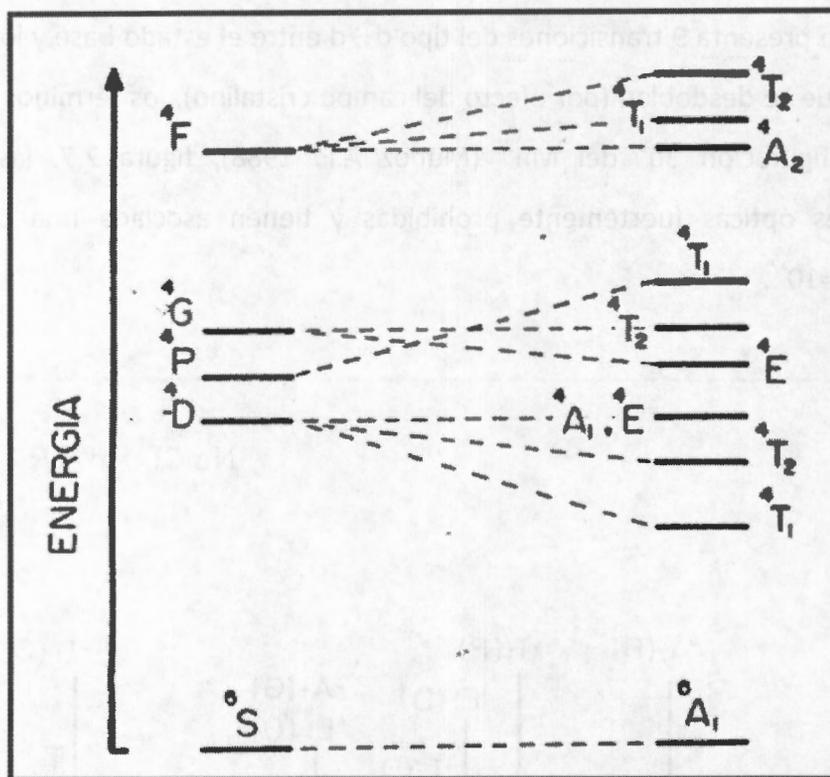


Figura 2.7 Diagrama de los niveles de energía del  $Mn^{2+}$  en un campo cristalino cúbico (Muñoz A.F., 1988)

La importancia del manganeso en los materiales luminiscentes es debido a que presenta niveles de absorción en una región muy amplia del espectro electromagnético (200-560 nm); si bien, aunque son prohibidos, se puede incorporar un ion absorbedor que active su emisión mediante un proceso de transferencia de energía; como es el caso del  $Eu^{2+}$  o el de  $Cu^+$ .

### 2.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL $Cu^+$

Se ha realizado una gran cantidad de investigación sobre las propiedades ópticas del  $Cu^+$  en halogenuros alcalinos (Bertolaccini *et al.* 1976, Pedrini 1978,

Pedrini *et al.* 1979, Pedrini y Jaquier 1980, Chermette y Pedrini 1981, Chermette y Pedrini 1982, Bosi *et al.* 1996). En este trabajo se seleccionó el  $\text{Cu}^+$  porque se conocen sus propiedades ópticas en NaCl y junto con el  $\text{Mn}^{2+}$  puede entrar en forma sustitucional en dicha matriz; en particular el interés es estudiar la transferencia de energía entre estas impurezas ya que su radio iónico promedio es similar al radio iónico del  $\text{Na}^+$  ; de acuerdo con el criterio de radio iónico se espera que estas impurezas tengan una tendencia a formar parejas Cu-Mn en NaCl, dando como consecuencia un eficiente proceso de transferencia de energía.

El espectro de excitación y las bandas de emisión observadas en halogenuros alcalinos impurificados con  $\text{Cu}^+$  en la región del ultravioleta cercano se interpretan como transiciones electrónicas desde el estado base  $3d^{10} \ ^1S_0$  hacia algunos niveles de la configuración  $(3d)^94s$  sobre el  $\text{Cu}^+$  (Pedrini y Jaquier 1980). Estas transiciones son prohibidas por paridad en el ion libre, pero son parcialmente permitidas en el cristal por el acoplamiento con las vibraciones de la red de paridad impar. Por arriba de 6 eV, la fuerte absorción de la red no permite ver otras bandas del  $\text{Cu}^+$ .

Por excitación de las bandas de absorción se observa únicamente una banda de emisión alrededor de 3.60 eV ( $\lambda = 344$  nm). En la figura 2.8 se muestra el espectro de excitación asociado con esta banda de emisión. Se observan claramente las bandas llamadas A y D; su intensidad aumenta con la temperatura, hasta alrededor de 150 °K y luego disminuye; esto es debido al comienzo de la extinción térmica de la luminiscencia, Pedrini y Jaquier 1980. Según estos autores, hay dos posibilidades para interpretar la estructura de la región de alta energía en el espectro de excitación. La primera consiste en asignar las bandas a transiciones intra-iónicas desde el nivel  $3d^{10}$  al  $3d^94p$  del  $\text{Cu}^+$ . La otra explicación es que las bandas de energías superiores a 6 eV son debidas a la formación de excitones con la excitación localizada

en la vecindad de los iones  $\text{Cu}^+$ ; aunque ninguna de las dos ideas explica claramente los resultados. McClure y Weaver (1991) hacen un trabajo de revisión muy completo sobre el espectro y la estructura electrónica del  $\text{Cu}^+$  en halogenuros alcalinos.

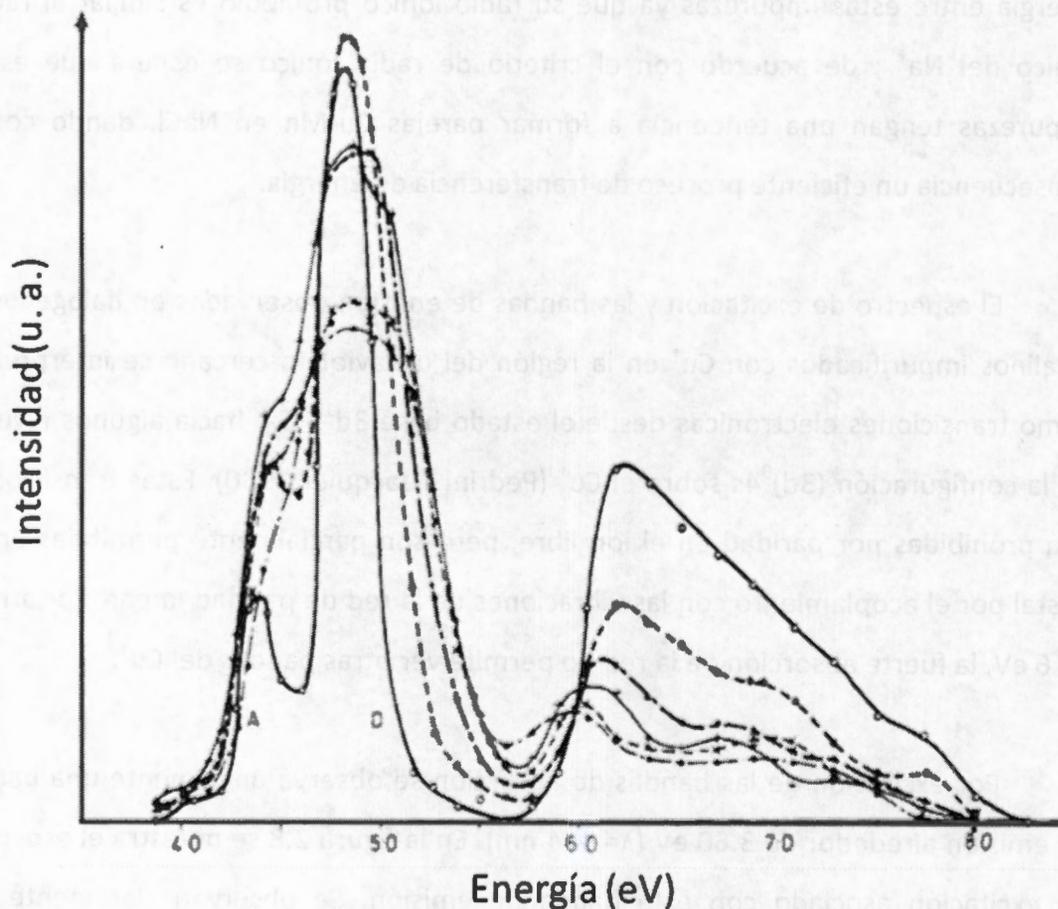


Figura 2.8 Espectro de excitación de la fluorescencia en 3.6 eV ( $\lambda = 344$  nm) para  $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$  tomado a varias temperaturas: o: — 7 °K, --- 67 °K, - - - - - 111 °K, + 150 °K, x 208 °K, • 266 °K (Pedrini y Jacquier 1980).

## **CAPITULO 3**

### **TECNICAS EXPERIMENTALES**

En este trabajo se estudian las propiedades ópticas de sólidos inorgánicos, particularmente halogenuros alcalinos, los cuales tienen una banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción. Si el sólido en cuestión contiene impurezas o defectos entonces puede tener niveles de energía en la banda prohibida asociados con dichas impurezas o defectos; entonces mediante excitación se inducen transiciones electrónicas entre niveles o bien entre éstos y las bandas de energía del sólido. Muchas técnicas han sido utilizadas para el estudio de estas transiciones; en este trabajo se empleó espectroscopia de absorción óptica, espectroscopia de fotoluminiscencia y vidas medias de estados excitados, razón por la cual se describirán sus principios. Aunque se utilizó resonancia paramagnética electrónica como técnica auxiliar para observar la agregación de dipolos IV, esta técnica no se discute ya que Muñoz A. F. hace una excelente descripción en su tesis de maestría (1985) y en su tesis doctoral (1988); en lugar de esta se describirá brevemente la técnica de espectroscopia de tiempo resuelto, y a que es una técnica muy útil en el caso en que se tienen espectros de emisión compuestos, siempre y cuando los estados excitados que dan lugar a las diversas componentes tengan tiempos de decaimiento diferentes.

#### **3.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA**

En espectroscopía de absorción óptica, la radiación electromagnética en la región entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano es usada para excitar transiciones entre estados electrónicos. Las medidas experimentales son presentadas

como gráficas de intensidad absorbida contra energía de los fotones ( $h\nu$ ), frecuencia ( $\nu$ ) o longitud de onda ( $\lambda$ ). Los centros electrónicos en un sólido muestran, en sus bandas de absorción, una gran variedad de formas; de tal modo que, en general, la intensidad absorbida es una función que depende fuertemente de la longitud de onda (o energía) de los fotones de excitación; típicamente, lo que se mide es el coeficiente de absorción,  $\alpha(\lambda)$ , en el intervalo de longitudes de onda entre 190-3000 nm.

El primer requerimiento es una fuente de espectro amplio; no existen fuentes que cubran el rango completo, por lo que en espectrofotómetros comerciales comúnmente se utilizan lámparas de deuterio, hidrogeno, xenón y de tungsteno; para este trabajo se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer  $\lambda$ -5 con rango de longitudes de onda entre 190-900 nm., que se obtiene mediante la sincronía de una lámpara de deuterio (para el ultravioleta) y una lámpara de tungsteno (para el visible y parte del infrarrojo). Aunque lo deseable es obtener, experimentalmente, una gráfica de  $\alpha(\lambda, \epsilon)$  ( $\epsilon$  es la polarización de la luz) en la región espectral, esto solo es una opción en algunos equipos, ya que generalmente la salida del espectrómetro está dada en términos de la transmisión de la muestra,  $T=I(\lambda, \epsilon)/I_0(\lambda, \epsilon)$  expresada como la densidad óptica,  $OD=\log_{10}(1/T)$ .

Estos parámetros experimentales están relacionados con el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda, \epsilon)$  de acuerdo con la siguiente expresión:

$$OD=\log_{10} (1/T) =\alpha(\lambda, \epsilon)d/2.303 \quad 3.1$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra; en la literatura algunas veces se le llama absorbancia a la densidad óptica.

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de un espectrómetro típico; el haz de

excitación pasa por un monocromador de rejilla, luego mediante un chopper divisor de haz es dividido en dos (uno que incide sobre la muestra y uno que sirve como referencia), los haces se recombinan en el tubo fotomultiplicador y la señal obtenida pasa por circuitos electrónicos (sensibles a la fase) que la procesan y amplifican para presentarla, finalmente, en un graficador.

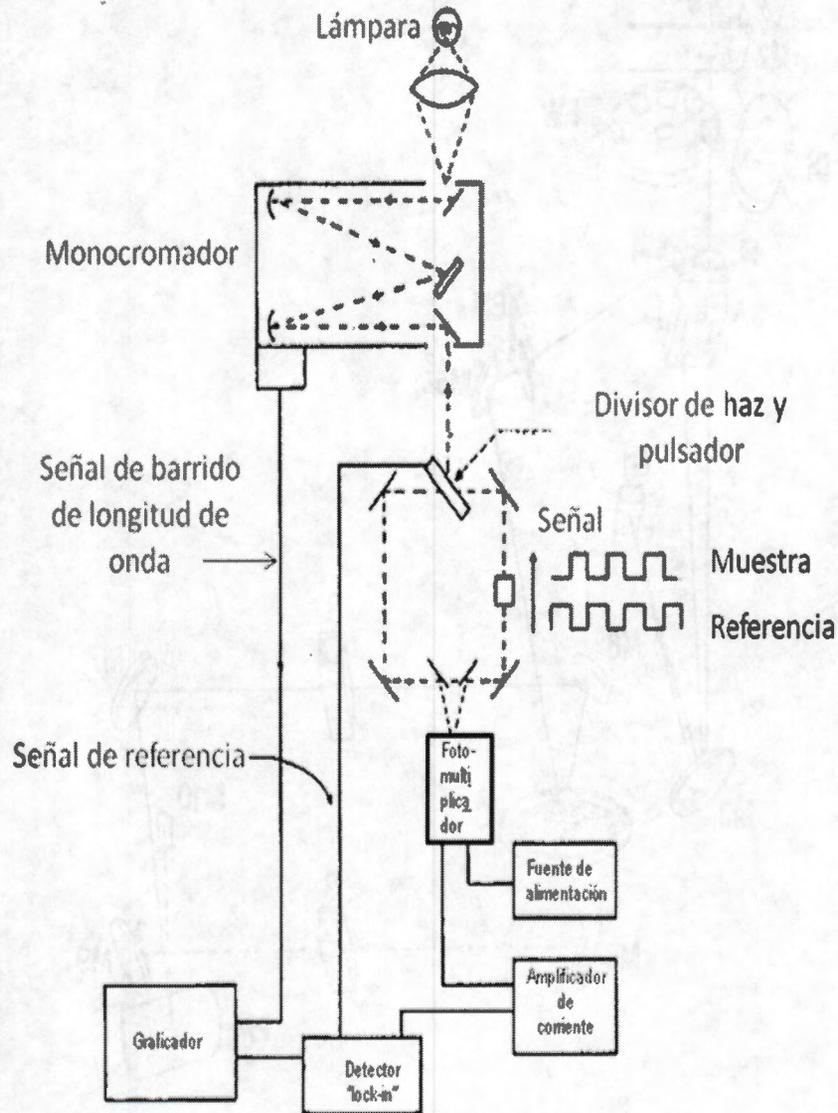


Figura 3.1. Diagrama de bloques de un espectrómetro de absorción de doble haz.

La figura 3.2 presenta el diagrama del espectrómetro PERKIN ELMER  $\lambda$ -5 que se utilizó para las medidas de absorción óptica en este trabajo.

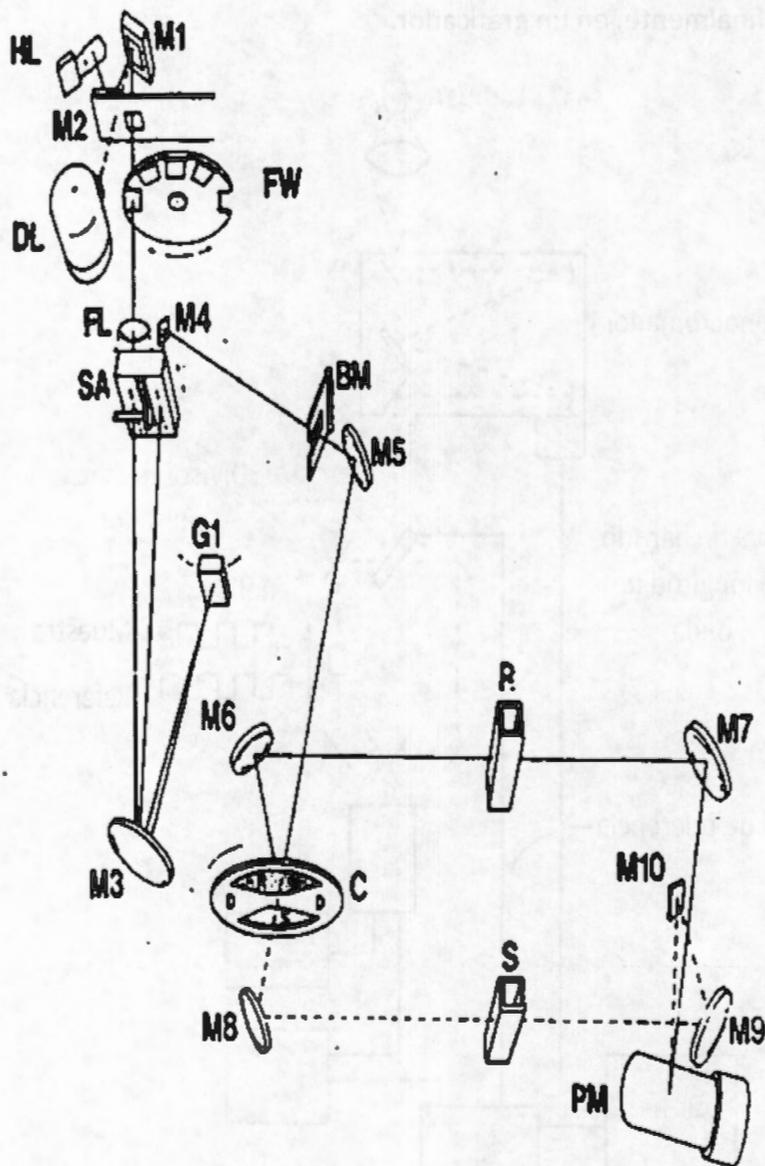


Figura 3.2. Diagrama de bloques de un espectrómetro de absorción PERKIN ELMER  $\lambda$ -5.

### 3.1.1 COEFICIENTE DE ABSORCIÓN E INTENSIDAD DE OSCILADOR

Para un sólido que contiene  $N$  centros absorbedores (por unidad de volumen) no interactuantes que absorben radiación a la longitud de onda  $\lambda$  y polarización  $\epsilon$ , la atenuación de un haz de intensidad  $I_0(\lambda, \epsilon)$  por un sólido de espesor  $d$  está dada por la Ley de Lambert:

$$I(\lambda, \epsilon) = I_0(\lambda, \epsilon) \exp(-\alpha(\lambda, \epsilon)d) \quad 3.2$$

experimentalmente  $I_0(\lambda, \epsilon)$  representa la transmisión del sistema en ausencia de muestra. En la práctica se miden  $I_0$  e  $I$ , el valor del coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda, \epsilon)$  a una longitud de onda particular se obtiene usando la siguiente fórmula:

$$\alpha(\lambda, \epsilon) = (1/d) \ln[I_0(\lambda, \epsilon)/I(\lambda, \epsilon)] \quad 3.3$$

$\alpha(\lambda, \epsilon)$  tiene unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . La variación del coeficiente de absorción con la longitud

$$\int \alpha(\lambda, \epsilon) d\lambda \quad 3.4$$

de onda es difícil de predecir. En general, las transiciones de absorción tienen un ancho finito y la intensidad de absorción está relacionada con la densidad de centros absorbedores y con la probabilidad de transición. En el caso de centros sobre sitios de alta simetría, el coeficiente de absorción es independiente de la polarización y se puede escribir como (Henderson 1989):

$$\alpha(\nu) = (N_a \frac{g_b}{g_a} - N_b) A_{ba} \frac{c^2}{8\pi\nu^2 n^2} g(\nu) \quad 3.5$$

$N_a$  y  $N_b$  son las densidades de población en el estado base y el estado excitado

respectivamente, de igual forma,  $g_a$  y  $g_b$  son los pesos estadísticos de los estados,  $g(\nu)$  es la función de forma de la línea (normalizada) y  $n$  es el índice de refracción. En la derivación de la ecuación 3.5 se asume que  $N_a$  y  $N_b$  son invariantes con respecto al tiempo y que no se ven afectados por el proceso de absorción; sin embargo, si  $N_a$  y  $N_b$  cambian con el tiempo entonces  $\alpha(\nu)$  puede variar con el tiempo. Además, si  $I_0(\nu)$  es muy intenso entonces la absorción puede cambiar los valores de  $N_a$  y  $N_b$  y así modificar la razón de absorción de energía del haz. Es decir, la parte inicial de un haz muy intenso puede ser fuertemente absorbida de tal manera que la población del estado excitado puede incrementarse hasta que  $N_a/g_a=N_b/g_b$  y, de acuerdo con la ecuación 3.5,  $\alpha(\nu)=0$  de tal manera que el resto del haz no se atenúa. Este fenómeno se conoce como transparencia auto-inducida (McCall y Hahn 1969).

Regresando a las condiciones de excitación débil, se puede sustituir  $N_a$  por la densidad de centros  $N$  y despreciando el pequeño valor de  $N_b$ , se obtiene el coeficiente de absorción normalizado:

$$k(\nu) = \frac{\alpha(\nu)}{N} = \sigma g(\nu) = A_{ba} \frac{c^2}{8\pi \nu^2 n^2} \frac{g_b}{g_a} g(\nu) \quad 3.6$$

donde  $\sigma$  es la sección transversal de absorción por centro, que está relacionada con la intensidad de absorción por:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = \sigma N \quad 3.7$$

de la ecuación 3.6 se obtiene la relación entre  $\sigma$  y la probabilidad de transición espontánea de Einstein,  $A_{ba}$ , (Henderson 1989):

$$\sigma = A_{ba} \frac{g_b}{g_a} \frac{\lambda_0^2}{8\pi n^2} \quad 3.8$$

$\lambda_0$  es la longitud de onda al centro de la banda de absorción. La ecuación 3.8 se aplica sin tomar en cuenta la naturaleza dipolar de la transición. En el caso cuando la absorción del material es no isotrópica, la sección transversal puede ser definida por la ecuación 3.7 usando un coeficiente de absorción promedio apropiado.

Para la función analítica de forma  $g(\nu)$  comúnmente se emplean formas Gaussianas o Lorentzianas para líneas anchas. Para bandas Gaussianas y radiación no polarizada

$$\alpha(\nu) = \alpha(\nu_0) \exp[-k(\nu - \nu_0)^2] \quad 3.9$$

donde  $\alpha(\nu_0)$  es el coeficiente de absorción en el pico, y  $k=4\ln 2(\Delta\nu)^{-2}$ ,  $\Delta\nu$  es el ancho de la banda a la mitad de la altura, con esto, se puede demostrar que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\nu) d\nu = \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \alpha(\nu_0) \Delta\nu \quad 3.10$$

Por otro lado, se tiene que  $A_{ba}$  está relacionada con la intensidad de oscilador para emisión  $f_{ba}$  (en el caso de transiciones dipolares eléctricas) a través de la siguiente expresión (Henderson 1989):

$$A_{ba}(ED) = \frac{2 \omega^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 mc^3} \left[ \left( \frac{E_{loc}}{E} \right)^2 n \right] f_{ba}(ED)$$

se usa esta ecuación para relacionar la intensidad de absorción de la ecuación 3.7 con la intensidad de oscilador para absorción ( $f_{ab}=f_{ba}g_b/g_a$ ) de donde se obtiene:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = N f_{ab}(ED) \frac{e^2}{4 \epsilon_0 mc} \left[ \left( \frac{E_{loc}}{E} \right)^2 \frac{1}{n} \right] \quad 3.11a$$

para la transición dipolar eléctrica.

En forma similar se puede obtener:

$$\int \alpha(\nu) d\nu = N f_{ab} (MD) \frac{e^2}{4 \epsilon_0 mc} n \quad 3.11b$$

para la transición dipolar magnética.

Ignorando el índice de refracción y los factores de corrección por campo local en la ecuación 3.11a y usando la expresión 3.10 se obtiene (para una banda de absorción Gaussiana):

$$N f_{ab} = 0.87 \times 10^{17} \alpha(\nu_0) \Delta\nu \quad 3.12$$

donde  $\alpha(\nu_0)$  es medido en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu$  es medido en eV y N es el número de centros por  $\text{cm}^3$ . La ecuación 3.12 es conocida como fórmula de Smakula. Para una forma Lorentziana el factor 0.87 es remplazado por 1.29.

Como se puede observar de la ecuación 3.12, para obtener la intensidad de oscilador del área bajo la curva de absorción es necesario conocer la concentración de absorbedores N por otra técnica independiente.

## 3.2 ESPECTROSCOPIA LUMINISCENTE

Para el estudio de la luminiscencia de materiales iónicos, normalmente, es necesario un bombeo óptico y para esto se emplean fuentes que tengan alta intensidad en las bandas de absorción del material. Las lámparas de arco, de mercurio o de xenón, de 200-500 W tienen bandas de emisión anchas y en la región de interés para los propósitos de la espectroscopía de luminiscencia.

La luz emitida por un sólido puede resolverse en sus componentes espectrales (líneas o bandas) usando un monocromador de prisma o de rejilla de difracción. Para una resolución medi, un monocromador Czerny-Turner de un metro de distancia focal da una resolución de alrededor de 0.02 nm. Resoluciones menores pueden obtenerse mediante espectrómetros de rejilla con distancia focal de .25 m. La luz emergente del monocromador es detectada usando un tubo fotomultiplicador adecuado, el que está alimentado por una fuente de alto voltaje.

En la región visible del espectro electromagnético, los fotomultiplicadores de arseniuro de galio tienen amplia aplicación ya que operan con buena eficiencia cuántica en el intervalo de 280-900 nm. Además tienen una corriente de fondo muy baja por lo que generalmente no es necesario enfriarlos. Para medidas en el cercano infrarrojo se pueden utilizar celdas de sulfuro de plomo o foto-detectores de germanio enfriados, entre otros.

Bajo bombeo óptico estacionario, se obtiene luminiscencia en estado estacionario, esta se detecta como una fotocorriente que se amplifica y convierte en una señal de voltaje la que es presentada en un graficador. En general, es común expresar la emisión luminiscente en unidades arbitrarias, debido a la dificultad para calibrar exactamente los sistemas de detección. La detección luminiscente es inherentemente más sensible que las medidas de absorción, sensibilidades de  $10^{11}$  centros/cm<sup>3</sup> son normales. Esta técnica en estado estacionario es relativamente directa. Sin embargo, si las señales son muy débiles es conveniente utilizar detección sensible a la fase y/o obtener un promedio suficientemente grande utilizando ayuda computacional.

### 3.3 DETECCION SENSIBLE A LA FASE

Las técnicas de detección sensible a la fase generalmente son discutidas en referencia a las medidas de absorción. En medidas de luminiscencia, con detección sensible a la fase, la luz de excitación es enviada de forma intermitente a una cierta frecuencia de referencia, de tal manera que la luminiscencia es modulada a esta misma frecuencia. El sistema de detección es diseñado de tal modo que registre las señales únicamente a la frecuencia de referencia. Esto elimina todas las señales de ruido excepto aquellas que estén centradas a la frecuencia de modulación. Además, el sistema de recuperación de la señal es, también, selectivo a la fase; una característica de gran ayuda para discriminar entre centros con diferente tiempo de decaimiento. La figura 3.3 muestra un arreglo experimental típico. La luz de excitación es modulada como una onda cuadrada (encendido/apagado) mediante un obturador mecánico (chopper) que opera en el intervalo de  $10-10^3$  Hz.

Una señal de referencia se toma del obturador y se registra en un canal del detector lock-in; entonces la magnitud y fase de la luminiscencia es comparada con esta señal de referencia. Debido al tiempo de vida media finito para la emisión luminiscente y también por la electrónica misma, es posible que la señal luminiscente no esté en fase con la señal de referencia, por lo que es necesario ajustar el control de fase para la referencia de tal manera que esta y la señal luminiscente entren en fase, lo que trae como consecuencia que la salida en el lock-in sea máxima. Este método de ajuste de fase puede utilizarse para separar bandas luminiscentes traslapadas que provienen de centros diferentes. En estos experimentos la frecuencia del obturador es ajustada de tal forma que se obtenga una reducción apreciable en la intensidad luminiscente durante el semiciclo de apagado.

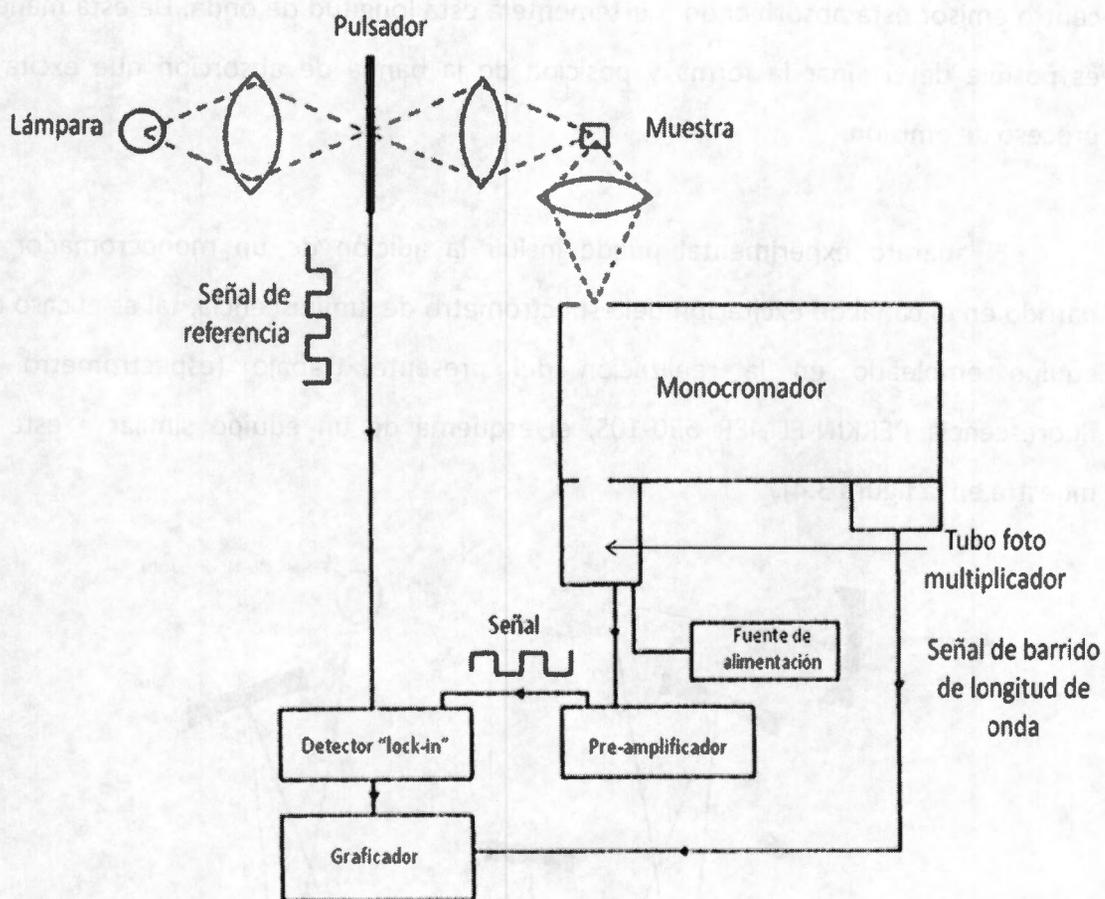


Figura 3.3. Diagrama de bloques del arreglo experimental utilizado para medición de espectros luminiscentes por la técnica de detección lock-in.

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE EXCITACION

En muchos casos los sólidos inorgánicos tienen un traslape muy fuerte en sus bandas de absorción debido a centros no luminiscentes. Esas bandas pueden obstruir totalmente los rasgos de la absorción relacionada con algún centro luminiscente en particular. Estas dificultades son superadas por la espectroscopía de excitación, en donde la intensidad luminiscente es medida como función de la longitud de onda de un haz de excitación. La fuerte emisión a una longitud de onda de excitación indica que el

centro emisor está absorbiendo fuertemente a esta longitud de onda. De esta manera es posible determinar la forma y posición de la banda de absorción que excita el proceso de emisión.

El aparato experimental puede incluir la adición de un monocromador de barrido en el canal de excitación del espectrómetro de luminiscencia, tal es el caso del equipo empleado en la realización del presente trabajo (espectrómetro de fluorescencia PERKIN-ELMER 650-10S, el esquema de un equipo similar a este se muestra en la figura 3.4).

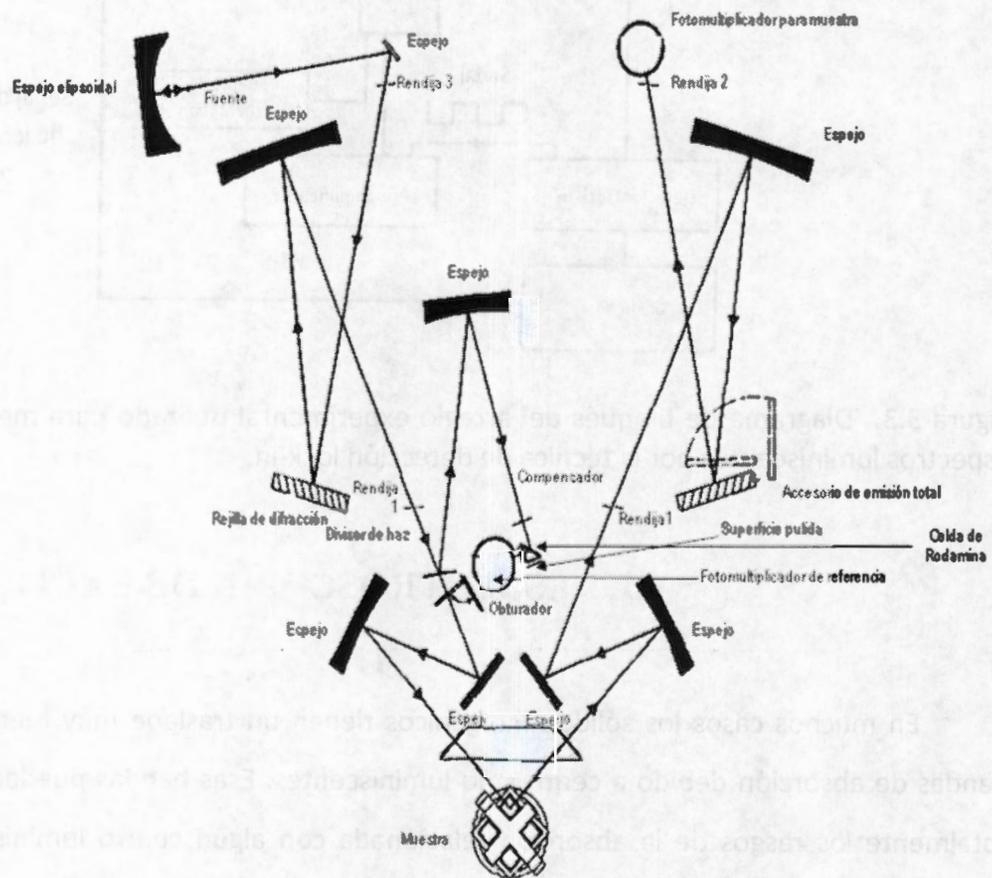


Figura 3.4. Diagrama del espectro-fluorómetro PERKIN ELMER LS-5

La figura 3.5 muestra un esquema típico para un arreglo experimental que permite obtener espectros de excitación, en este se ha incluido detección sensible a la fase. Como se observa en la figura anterior, el monocromador de excitación es colocado inmediatamente después del obturador (chopper) y la luz de salida es enfocada directamente sobre la muestra. Con este aparato es posible distinguir las transiciones de absorción de varios centros cuyas bandas de absorción y luminiscencia se traslapan parcialmente.

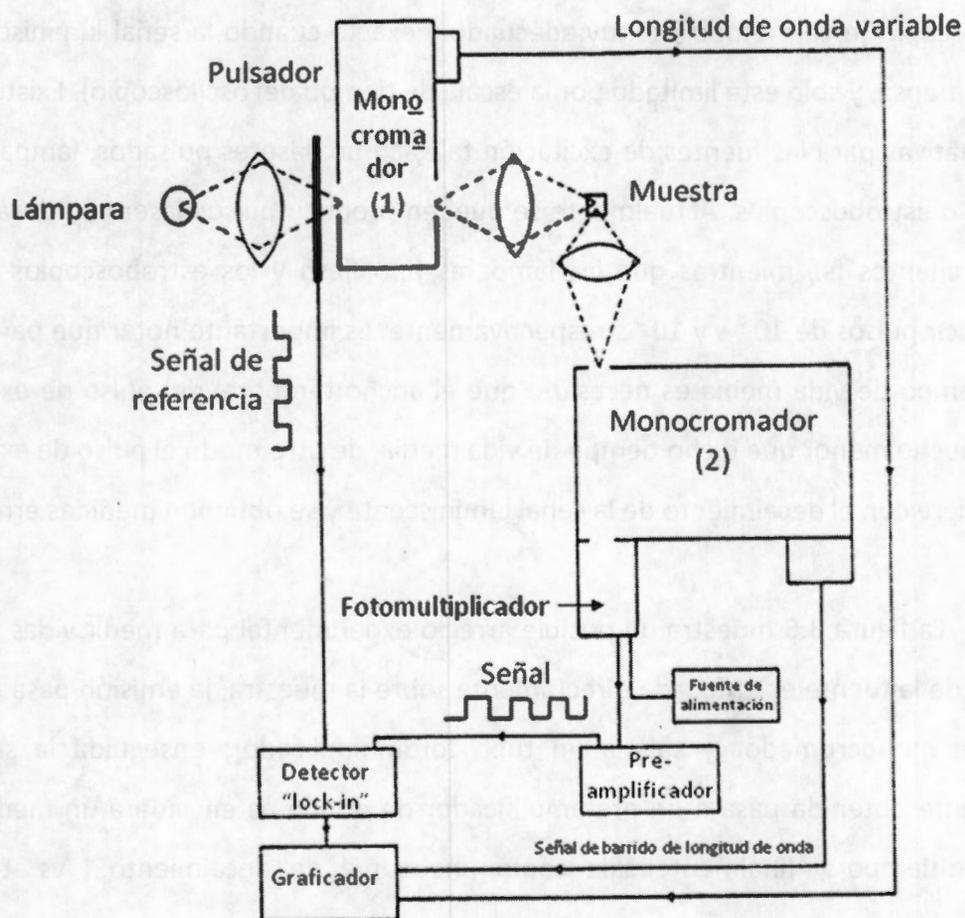


Figura 3.5. Representación esquemática de un aparato para la medida de espectros de excitación.

### 3.5 MEDIDA DE VIDAS MEDIAS RADIATIVAS

Para medir el tiempo de vida media radiativa de una transición es necesario utilizar un pulso de excitación muy agudo e intenso en la región de longitudes de onda de la banda de absorción apropiada, además de contar con el equipo adecuado para registrar la evolución temporal de la señal luminiscente. El procedimiento simple es usar un obturador de alta velocidad para obtener pulsos de la luz de excitación. La señal de emisión es detectada mediante un tubo fotomultiplicador conectado a un osciloscopio (este método es muy adecuado y exacto cuando la señal luminiscente es muy intensa, y solo está limitado por la escala de tiempo del osciloscopio). Existen otras alternativas para las fuentes de excitación tales como: láseres pulsados, lámparas tipo flash, o estroboscopios. Actualmente se pueden producir pulsos láser con duración de unos cuantos fs., mientras que las lámparas tipo flash y los estroboscopios pueden producir pulsos de  $10^{-8}$  s y  $10^{-5}$  s respectivamente. Es importante notar que para medir un tiempo de vida media es necesario que el ancho temporal del pulso de excitación sea mucho menor que dicho tiempo de vida media, de otro modo el pulso de excitación interfiere con el decaimiento de la señal luminiscente y se obtienen medidas erróneas.

La figura 3.6 muestra un posible arreglo experimental para medir vidas medias, la luz de la fuente es enfocada directamente sobre la muestra, la emisión pasa a través de un monocromador y sale a un tubo fotomultiplicador; enseguida la señal de corriente obtenida pasa a un pre-amplificador de donde es enviada a un medidor de voltaje-tiempo y finalmente sale como una curva de decaimiento I vs. t en un graficador.

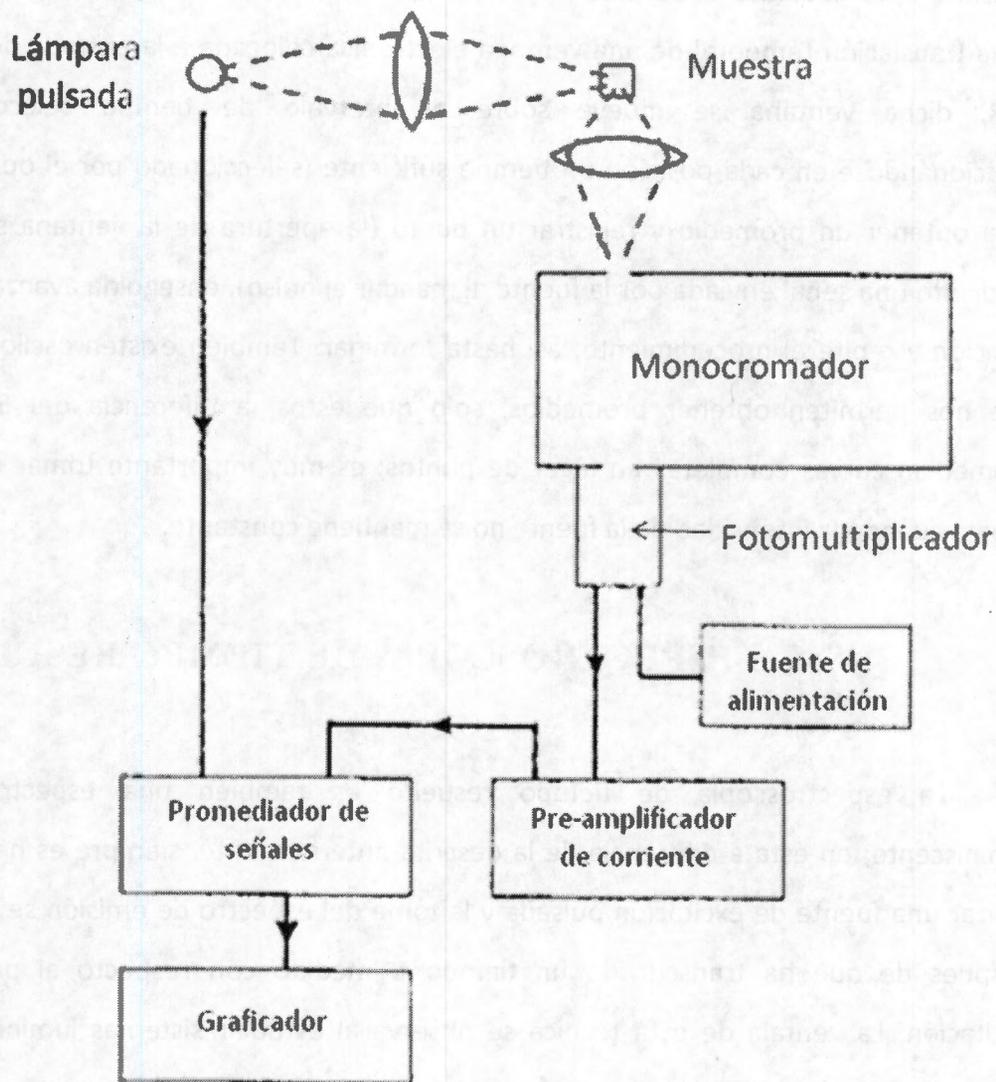


Figura 3.6. Sistema para medir tiempos de decaimiento luminiscentes usando un promediador de señales.

El medidor voltaje-tiempo, como se mencionó antes, puede ser un osciloscopio en el caso de señales intensas y la curva de decaimiento se obtiene con un pulso de excitación; sin embargo, muchas veces es conveniente promediar varias curvas de decaimiento, principalmente cuando las señales son débiles, para esto es conveniente

utilizar un promediador de señales BOX-CAR cuyo principio de funcionamiento se basa en la translación temporal de una ventana electrónica colocada a la entrada del BOX-CAR, dicha ventana se mueve sobre el intervalo de tiempo seleccionado estacionándose en cada posición un tiempo suficiente (seleccionado por el operador) para obtener un promedio y registrar un punto (la apertura de la ventana se hace mediante una señal enviada por la fuente al mandar el pulso), enseguida avanza a otra posición y repite el procedimiento, así hasta terminar. También existen osciloscopios que nos permiten obtener promedios, solo que estos, a diferencia del Box-Car, promedian curvas completas en lugar de puntos; es muy importante tomar esto en cuenta cuando la intensidad de la fuente no se mantiene constante.

### 3.6 ESPECTROSCOPIA DE TIEMPO RESUELTO

La espectroscopía de tiempo resuelto es también una espectroscopía luminiscente; en ésta a diferencia de la descrita anteriormente, siempre es necesario utilizar una fuente de excitación pulsada y la toma del espectro de emisión se efectúa después de que ha transcurrido un tiempo  $t_r$  medido con respecto al pulso de excitación. La ventaja de esta técnica se observa al estudiar sistemas luminiscentes cuyo espectro de emisión presenta varias bandas traslapadas y con tiempos de vida media diferentes.

Considerando un sistema luminiscente S que presenta un espectro de emisión compuesto por N bandas con tiempos de vida media  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N$  respectivamente; y suponiendo también que  $\tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_N$  si el tiempo de retraso  $t_r$  es mucho menor que  $\tau_1$ , entonces al sacar el espectro de emisión se observan las N bandas; pero si  $t_r \approx \tau_1$  entonces al iniciar la detección, la banda 1 ha decrecido hasta  $1/e$  de su intensidad

inicial, por tanto el espectro tendrá una estructura compuesta por  $N-1$  picos y una pequeña banda correspondiente al pico 1. De esta forma se puede seleccionar  $t_r$  de tal manera que el pico 1 no se observe; con esto se simplifica el espectro de emisión ya que ahora solo estará compuesto por  $N-1$  bandas. Mediante este procedimiento se escoge  $t_r$  de tal manera que, en principio, es posible obtener los espectros compuestos por  $N, N-1, \dots, 1$  bandas, respectivamente, y mediante una manipulación adecuada de éstos se encuentra, con buena aproximación, las bandas que componen el espectro completo.

El sistema experimental requerido para este tipo de espectroscopía es esencialmente el mismo que se emplea en luminiscencia con la condición de que la excitación sea pulsada y que la electrónica empleada posibilite el retraso la detección.

Un sistema electrónico que reúne las características adecuadas para hacer espectroscopía de tiempo resuelto es el conocido como BOXCAR. El boxcar tiene dos modos de operación:

1. Análisis de punto único.
2. Análisis de barrido.

En el análisis de barrido se mueve una ventana temporal (de duración  $t_v$ ) con respecto al tiempo.

El análisis de un solo punto involucra el barrido externo de alguna cantidad, por ejemplo  $\lambda$ , a un tiempo específico después de que se ha detectado el pulso de excitación, "trigger", (análisis de tiempo resuelto).

Durante un análisis de barrido, se pueden resolver dos eventos si la duración de

la ventana de tiempo ( $t_v$ ) es mucho menor que la separación temporal de los eventos.

Al emplear un boxcar como sistema de medición se corre el riesgo de obtener una señal distorsionada por varios factores, los más comunes son: a).- La impedancia de entrada y b).- la velocidad de barrido temporal o espectral.

### 3.6.1.- IMPEDANCIA DE ENTRADA

La distorsión causada por la impedancia de entrada es debida a la respuesta RC del sistema. La mayor contribución a la capacitancia C es debida al cable, R es debida a la resistencia interna del boxcar y a las resistencias externas. Así, se puede hacer un esquema del circuito RC para el sistema como se muestra en la figura 3.7; de aquí se establece la siguiente expresión:

$$R_L C = \frac{R_e R_i}{R_e + R_i} C \quad (3.13)$$

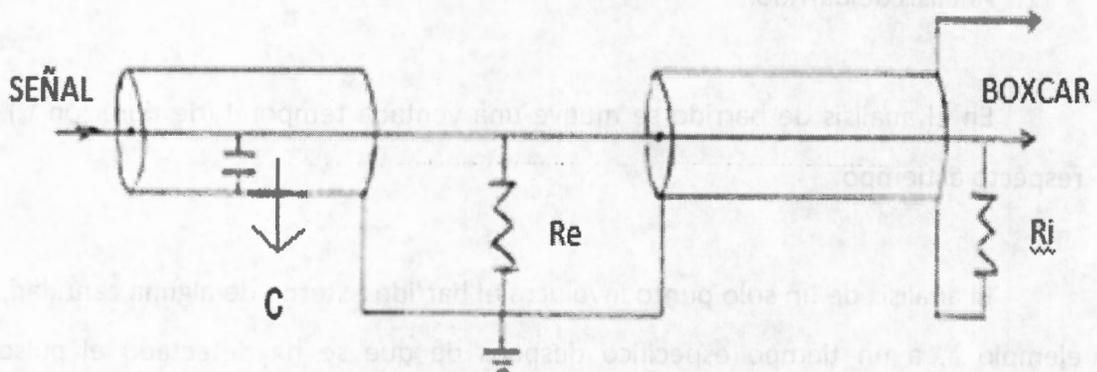


Figura 3.7. Circuito ilustrativo de los elementos que contribuyen a la impedancia en el equipo de medición.

Para evitar la distorsión,  $R_L C$  debe tener un valor de aproximadamente  $1/5$  del tiempo de vida media ( $\tau$ ) de la señal, ya que con esto  $I/I_0 = e^{-5\tau/\tau} < 0.01$  (menor que el 1%).

La capacitancia del cable coaxial de  $50\Omega$  es típicamente de  $100 \text{ pf/metro}$ . Si se emplea un cable de  $2 \text{ metros}$  y la resistencia interna del boxcar es de  $1M\Omega$  para medir un tiempo de vida media  $\tau \geq 1\mu\text{s}$  aplicando la condición para  $R_L C$  obtenemos  $R_L = 1000\Omega$  y de la ecuación 3.13, se obtiene  $R_e = 1000\Omega$ .

Por otro lado, cuando se opera el boxcar en el modo de promedio exponencial, éste pesa cada muestra de tal forma que la señal de salida tiende a su valor estacionario en el límite de muchas muestras. La constante de tiempo observada (CTO) es el tiempo empleado para lograr el 63% del estado estacionario y el número de muestras requerido es  $N$ .

La constante de tiempo observada es, normalmente, la constante de tiempo del procesador (CT) dividida por  $AD(rr)$ , donde  $AD$  es la duración de la ventana y  $rr$  es la frecuencia de repetición del láser. Se asume que la señal de salida en estado estacionario se logra después de que ha transcurrido un tiempo  $t=5(CTO)$ .

En el procesador modelo 165 de Princeton Research se tienen las siguientes relaciones para  $N$  y CTO:

$$\begin{aligned} N &\approx CT/AD; AD \geq 1\mu\text{s} \\ N &\approx CT/10^{-6}\text{seg}; 1\mu\text{s} > AD > 20\text{ns} \\ N &\approx CT/30AD; AD \leq 20\text{ns} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CTO} &\approx \text{CT}/\text{ADrr}; \text{AD} \geq 1\mu\text{s} \\ \text{CTO} &\approx \text{CT}/\text{rr}10^{-6}\text{seg}; 1\mu\text{s} > \text{AD} > 20\text{ns} \\ \text{CTO} &\approx \text{CT}/30\text{ADrr}; \text{AD} \leq 20\text{ns} \end{aligned}$$

Para seleccionar la constante de tiempo (CT) y la duración de la apertura (AD) se recomienda colocar CT en la escala más pequeña y AD en lo más grande que sea permitido por la resolución. Incrementando CT y disminuyendo AD se puede optimizar hasta obtener una relación señal ruido satisfactoria.

### 3.6.2.- DISTORSION DEBIDA AL TIEMPO DE BARRIDO

Al hacer un barrido con la ventana de tiempo es necesario tener cuidado al seleccionar el tiempo de barrido, ya que una mala selección puede distorsionar la señal. Suponiendo que se desea hacer un barrido en el intervalo R y con una resolución temporal AD, existen R/AD puntos a ser barridos en R. Si la ventana a de permanecer 5CTO en cada punto, entonces 5CTO(R/AD) es el tiempo total necesario para el barrido.

Si también es utilizada la constante de tiempo maestra (CTM) se debe utilizar una constante de tiempo efectiva:  $(\text{CTM}^2 + \text{CTO}^2)^{1/2}$ , por lo tanto el tiempo mínimo de barrido esta dado por:

$$\text{MTB} = 5(\text{CTM}^2 + \text{CTO}^2)^{1/2} \text{R}/\text{AD}$$

con frecuencia es posible hacer el barrido más rápido (aprox. MTB/2) sin tener una distorsión apreciable comparado con otras fuentes de error.

Por otro lado, si se observa en un solo punto y se efectúa un barrido en longitud de onda con un monocromador debe seleccionarse adecuadamente la velocidad. Un

monocromador con resolución de  $\Delta\lambda$  puede distorsionar apreciablemente un espectro de ancho  $\Delta\lambda$ . Para evitar una distorsión adicional, el monocromador debe barrer un intervalo mucho menor que  $\Delta\lambda$  en un tiempo de 5CTO. Si se escoge  $.2\Delta\lambda$  como barrido máximo permitido en 5CTO:

$$\begin{aligned} .2\text{Resolución} &= 5\text{CTO}(\text{Barrido}) \\ \text{Max. Barrido} &= \text{Resolución}/25\text{CTO} \end{aligned}$$

Si es usada la constante de tiempo maestra entonces:

$$\text{Max. Barrido} = \text{Resolución}/25(\text{CTM}^2 + \text{CTO}^2)^{1/2}$$

Utilizando las recomendaciones señaladas, es posible obtener grandes beneficios al emplear el boxcar para el estudio de las propiedades ópticas de la materia, pero es muy recomendable revisar el manual de usuario para un mejor aprovechamiento.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados y conclusiones obtenidas en el presente trabajo. Primeramente se muestran los resultados concernientes al sistema  $\text{NaCl:Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  y una descripción del mecanismo de transferencia de energía basado en un modelo de dos niveles. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos para el sistema  $\text{NaCl:Cu}^+:\text{Mn}^{2+}$ , y finalmente se propone una aplicación tecnológica del sistema  $\text{NaCl:Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  y un sistema para detectar radiación ultravioleta en la luz solar, en una región alrededor de los 270 nm. En el capítulo final se presentan las conclusiones obtenidas.

Los monocristales de  $\text{NaCl:Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{NaCl:Cu}^+:\text{Mn}^{2+}$  se crecieron en el laboratorio por la técnica de Bridgman. En todos los casos, las muestras fueron calentadas al menos 1 hora a 800 °K y enfriadas rápidamente antes de cualquier experimento. La concentración de iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , en las muestras empleadas, se midió a partir de los espectros de absorción óptica mediante la técnica reportada por Hernández *et al* (1979). La concentración de iones de  $\text{Mn}^{2+}$  se estimó por comparación de la intensidad del espectro de resonancia paramagnética electrónica (del manganeso) observada en  $\text{NaCl:Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  con la intensidad observada en una muestra de NaCl con una concentración de 25 ppm de  $\text{Mn}^{2+}$ , misma que fue determinada previamente utilizando espectrofotometría de absorción atómica. El contenido de cobre en las muestras de  $\text{NaCl:Cu}^+:\text{Mn}^{2+}$  fue determinado a partir de la banda de absorción característica del  $\text{Cu}^+$  (centrada en 4.8 eV) usando la fórmula de Smakula con un valor de 0.006 para la intensidad de oscilador (Inabe K. y N. Takeuchi, 1978). Estas medidas

se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer  $\lambda$ -5 de doble haz y un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica Varian E-4 banda X, de reflexión.

Los espectros de fluorescencia continuos se obtuvieron en un espectrómetro Perkin-Elmer 650-10S con una fuente de excitación de xenón de 150 Watts. Las curvas de decaimiento luminiscente fueron obtenidas utilizando un láser pulsado de nitrógeno EGG-PAR modelo 2100 Dyscan o el cuarto armónico de un laser de Nd: YAG como fuentes de excitación. La fluorescencia de la muestra fue enfocada en la rendija de entrada de un monocromador Czerny-Turner de 0.45 m de distancia focal, marca Pacific Instruments.

La luz se detectó en un tubo fotomultiplicador, enfriado, Hamamatsu R943-03 y se acondicionó en un pre-amplificador de banda ancha EGG-PAR modelo 115, que posteriormente se midió en un osciloscopio digital HP54201A o un boxcar promediador PAR modelo 162. Los datos se analizaron en una computadora personal. Para hacer las medidas de fluorescencia en el intervalo de 10 a 300 °K, las muestras fueron colocadas en el porta-muestras del criostato de un refrigerador criogénico Air-Products CS-202. Los equipos más importantes que se mencionan en este párrafo, fueron descritos con mayor amplitud en el capítulo anterior.

#### **4.1 RESULTADOS OBTENIDOS EN NaCl:Eu<sup>2+</sup>:Mn<sup>2+</sup>**

En este estudio se utilizaron monocristales de NaCl con concentraciones de 5 ppm de europio y 13 ppm de manganeso en un caso y, 16 ppm y 140 ppm respectivamente, en otro caso.

#### 4.1.1 CRISTAL DE NaCl:Eu:Mn CON 5 ppm DE EUROPIO Y 13 ppm DE MANGANESO:

La figura 4.1 muestra el espectro de emisión observado a 300 °K (línea punteada) y a 77 °K (línea continua). Este espectro fue obtenido excitando con luz de 350 nm. En esta figura se puede observar que en ambos casos el espectro de emisión consta de dos bandas anchas que están ubicadas en la región azul y roja-naranja del espectro electromagnético. La banda azul es debida a la transición  $4f^65d(T_{2g}) \rightarrow 4f^7(^8S)$  de los iones de europio divalente, mientras que la otra banda se debe a la transición  $^4T_1(G) \rightarrow ^6A_1$  de iones de  $Mn^{2+}$  (en las parejas Eu-Mn) que son excitados por transferencia de energía a partir de iones de  $Eu^{2+}$ .

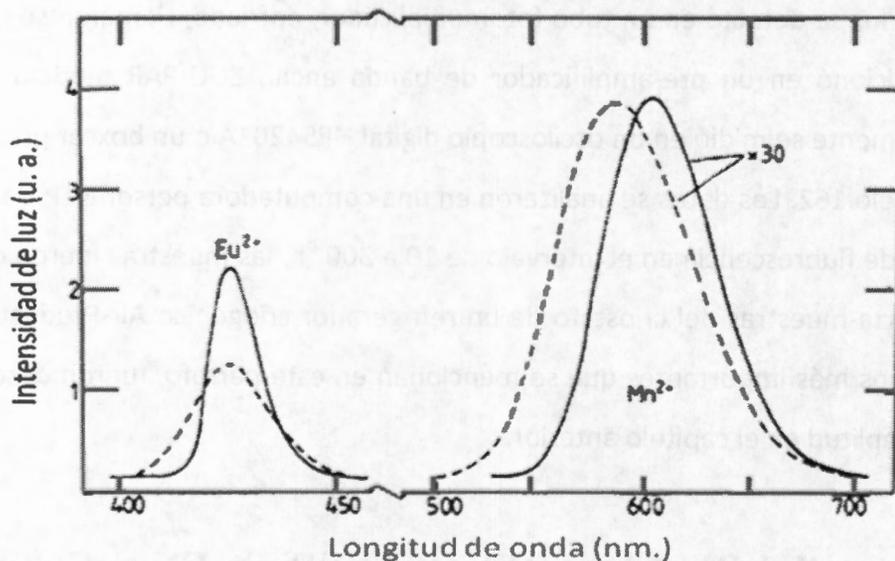


Figura 4.1. Espectro de emisión de NaCl: Eu: Mn con 5 ppm De  $Eu^{2+}$  y 13 ppm De  $Mn^{2+}$  a 300 °K(---) y 77 °K(—).

Los iones de  $Eu^{2+}$  en estas parejas transfieren, virtualmente, toda su energía a los iones de  $Mn^{2+}$ . Por lo tanto, los iones de europio que están apareados con iones de

manganeso no exhiben ninguna emisión; la emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  proviene exclusivamente de aquellos iones que no están interactuando con iones de  $\text{Mn}^{2+}$ . Esto se puede inferir claramente de las medidas de vidas medias mostradas en la figura 4.2, aquí se observa que la vida media del  $\text{Eu}^{2+}$  en NaCl con 20 ppm, es similar a la que se observa en  $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , dentro del error experimental.

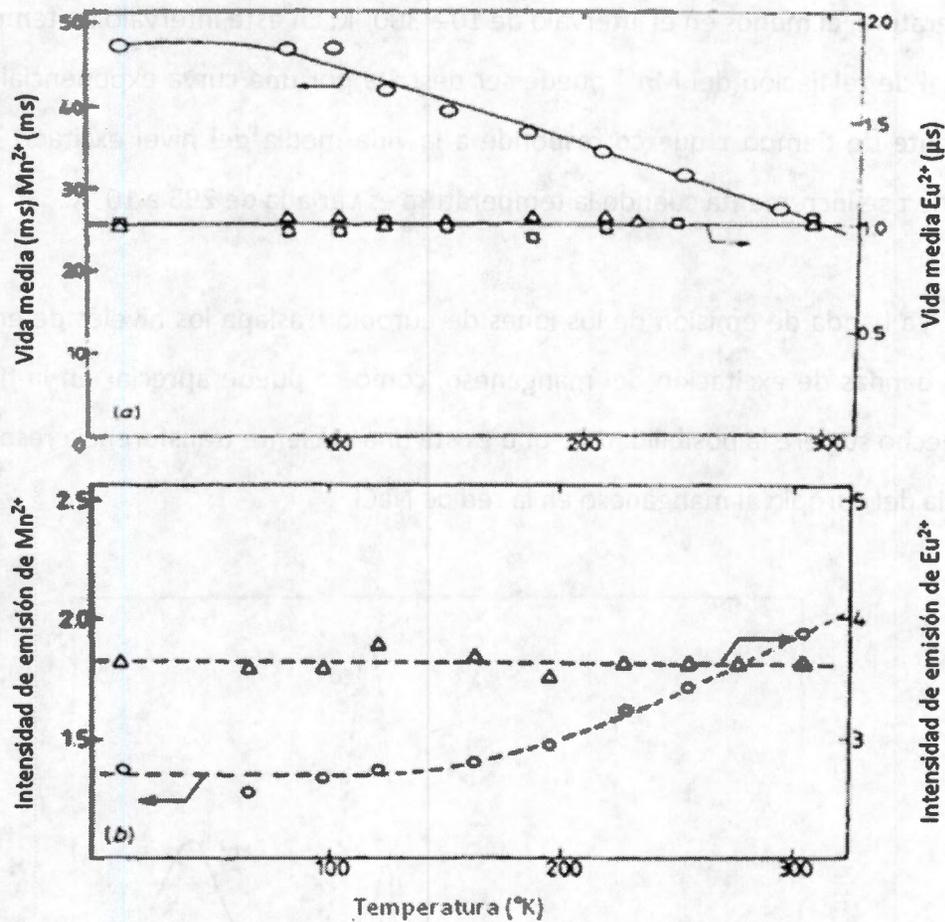


Figura 4.2. (a) Vidas medias para las emisiones del  $\text{Eu}(\Delta)$  y  $\text{Mn}(\text{O})$ , en cristales doblemente dopados, como función de la temperatura de la muestra. Se presentan también los valores de la vida media para la emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  en NaCl sin manganeso ( $\square$ ) para efectos de comparación. (b) Intensidad integrada de las emisiones de Eu y Mn como función de la temperatura en NaCl: Eu: Mn.

En la misma figura se presenta la evolución de las intensidades integradas de la emisión del europio y del manganeso como función de la temperatura. Se observa que la intensidad de emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  no cambia con la temperatura, mientras que la intensidad de emisión del manganeso aumenta en el intervalo de 100 a 300 °K. En contraste, el esquema de decaimiento de la banda de europio consiste únicamente de una constante de decaimiento con valor de 1.1  $\mu\text{s}$  a 295 °K y es independiente de la temperatura, al menos en el intervalo de 10 a 300 °K. En este intervalo de temperatura, la señal de relajación del  $\text{Mn}^{2+}$  puede ser descrita por una curva exponencial con una constante de tiempo  $\tau$  que corresponde a la vida media del nivel excitado  ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ . El valor de  $\tau$  se incrementa cuando la temperatura es variada de 295 a 10 °K.

La banda de emisión de los iones de europio traslapa los niveles de energía de varias bandas de excitación del manganeso, como se puede apreciar en la figura 4.3. Este hecho sugiere la posibilidad de que exista una eficiente transferencia resonante de energía del europio al manganeso en la red de NaCl.

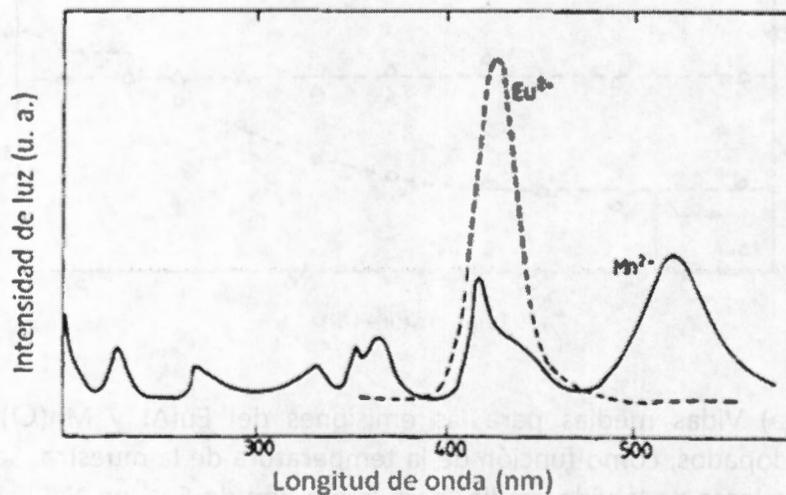


Figura 4.3. Traslape de espectro de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  y el espectro de absorción de  $\text{Mn}^{2+}$  en NaCl a 300 °K (Rodríguez *et al.* 1983).

La forma simple para estimar la razón de transferencia de energía entre sensores y activadores es usando un sistema de dos niveles de energía para caracterizar los iones. Si se asume que la razón de transferencia de energía  $W_{SA}$  es independiente del tiempo, entonces el número de activadores excitados después del pulso de excitación esta dado por (Rubio *et al.* 1988):

$$N_A(t) = \left( \frac{W_{SA} N_S(0)}{P_A^r - P_S^r - W_{SA}} \right) \left[ e^{-(P_S^r + W_{SA})t} - e^{-P_A^r t} \right] \quad (4.1)$$

En esta ecuación,  $N_S(0)$  representa la población inicial de los iones sensores en estado excitado inmediatamente después del pulso,  $P_S^r$  y  $P_A^r$  son las razones de decaimiento radiativo de los iones sensores y activadores, respectivamente. Derivando esta ecuación con respecto al tiempo e igualándola a cero, se obtiene una expresión para el tiempo  $t_{max}$  al que la cantidad de activadores en estado excitado es máxima ("rise time"):

$$t_{max} = \left( \frac{1}{P_S^r - P_A^r + W_{SA}} \right) \ln \left[ \frac{P_S^r + W_{SA}}{P_A^r} \right] \quad (4.2)$$

El pulso de excitación en la banda de baja energía del  $\text{Eu}^{2+}$  da como resultado un  $t_{max}$  menor a 50 ns en la luminiscencia del  $\text{Mn}^{2+}$ . Bajo la hipótesis de que las razones radiativas son iguales al inverso del tiempo de vida media a bajas temperaturas, puede inferirse de las medidas experimentales, mostradas en la figura 4.2, que  $P_S^r = 1.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $P_A^r = 21 \text{ s}^{-1}$ . Cuando se sustituyen estos valores en la ecuación de  $t_{max}$ , encontramos que  $W_{SA} > 3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

De acuerdo con la teoría para la transferencia de energía expuesta en el capítulo 1, se espera que la interacción eléctrica dipolo-dipolo sea la dominante en el

mecanismo de transferencia de energía cuando el sensor y el activador se caracterizan por tener transiciones permitidas dipolarmente. Sin embargo, la vida media en la emisión del  $Mn^{2+}$  es muy grande, esto indica que las transiciones  $d \rightarrow d$  son prohibidas. Por lo tanto, es razonable pensar que el mecanismo para la transferencia  $Eu \rightarrow Mn$  es un proceso resonante de tipo eléctrico dipolo-cuadrupolo o bien de intercambio.

Como se presentó en el capítulo 1, la razón de transferencia  $W_{SA}^{DQ}$  para interacciones eléctricas dipolo-cuadrupolo está relacionada con la razón de transferencia dipolo-dipolo,  $W_{SA}^{DD}$  por medio de la relación:

$$W_{SA}^{DQ} = \left( \frac{\lambda}{R_{SA}} \right)^2 \left( \frac{f_Q}{f_D} \right) W_{SA}^{DD} \quad (4.3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda para la emisión de los sensores,  $R_{SA}$  es la distancia entre los iones involucrados en la transferencia,  $f_D$  y  $f_Q$  son las intensidades de oscilador de las transiciones dipolares y cuadrupolares, respectivamente, del ion activador. La expresión para la probabilidad de transferencia por interacción eléctrica dipolo-dipolo,  $W_{SA}^{DD}$ , está dada por:

$$W_{SA}^{DD} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 \tau_S} \left( \frac{1}{R_{SA}} \right)^6 Q_A \Omega \quad (4.4)$$

en esta expresión,  $\tau_S$  es la vida media radiativa del sensor,  $Q_A$  es la integral del coeficiente de absorción para el ion activador,  $E$  es la energía involucrada en la transferencia,  $R_{SA}$  tiene el mismo significado que en la ecuación 4.3 y

$$\Omega = \int \frac{f_S(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (4.5)$$

es la integral de traslape entre la forma normalizada  $f_s(E)$  de la banda de emisión del sensor y la forma normalizada  $F_A(E)$  de la banda de absorción del activador. Los otros símbolos en la ecuación 4.4 tienen el significado usual.

Debido a que el coeficiente de absorción del Mn es muy pequeño y difícil de medir, se empleó la relación dada por Blasse (1969) entre  $Q_A$  y  $f_A$ :  $Q_A=4.8 \times 10^{-16} f_A$ , donde  $f_A$  es la intensidad de oscilador para la transición del activador para obtener el valor de la integral del coeficiente de absorción del manganeso. Asumiendo que  $f_A$  es  $10^{-7}$ , se obtiene  $0.48 \times 10^{-22}$  eVcm<sup>2</sup> para el valor de  $Q_A$ . Para calcular la integral de traslape  $\Omega$ , se emplea el espectro de emisión a temperatura ambiente del Eu, mostrado en la figura 4.1, para obtener  $f_s(E)$ . El espectro de absorción de los niveles  $^4A_1(G)$ ,  $^4E(G)$  y  $^4T_2(G)$  del  $Mn^{2+}$  en NaCl (figura 4.3) se tomó del trabajo de Rodríguez *et al.* (1983) para  $F_A(E)$ . La figura 4.4 muestra las funciones de forma de línea normalizadas para la emisión del Eu y la absorción del Mn.

De estos datos se obtiene  $\Omega=3.34 \times 10^{-2}$  eV<sup>-5</sup>, este valor depende muy suavemente de la temperatura. Ahora, con los datos de fluorescencia mostrados en la figura 4.2 y los valores para  $Q_A$  y  $\Omega$  mencionados antes, se estima la distancia crítica de interacción RC definida como la distancia a la que  $WSA\tau_S=1$  y la razón de transferencia de energía dipolo-dipolo con ayuda de la ecuación 4.4, los resultados son 4.7Å y  $0.3 \times 10^6$  s<sup>-1</sup>, respectivamente. Así, dentro de la vida media de la excitación del sensor, únicamente aquellos iones aceptores que se encuentren en un radio de alrededor de 4.7Å pueden ser excitados. Dado que la distancia más corta para un par Eu-Mn en la red de NaCl es 5.6Å, es de esperarse que no ocurra un proceso de transferencia entre estas impurezas en una muestra templada con bajas concentraciones. Sin embargo esta conclusión no coincide con los resultados del presente trabajo, ya que se observa una

eficiente transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$  en muestras templadas de  $\text{NaCl}$ , aún para concentraciones muy bajas de iones sensores o activadores.

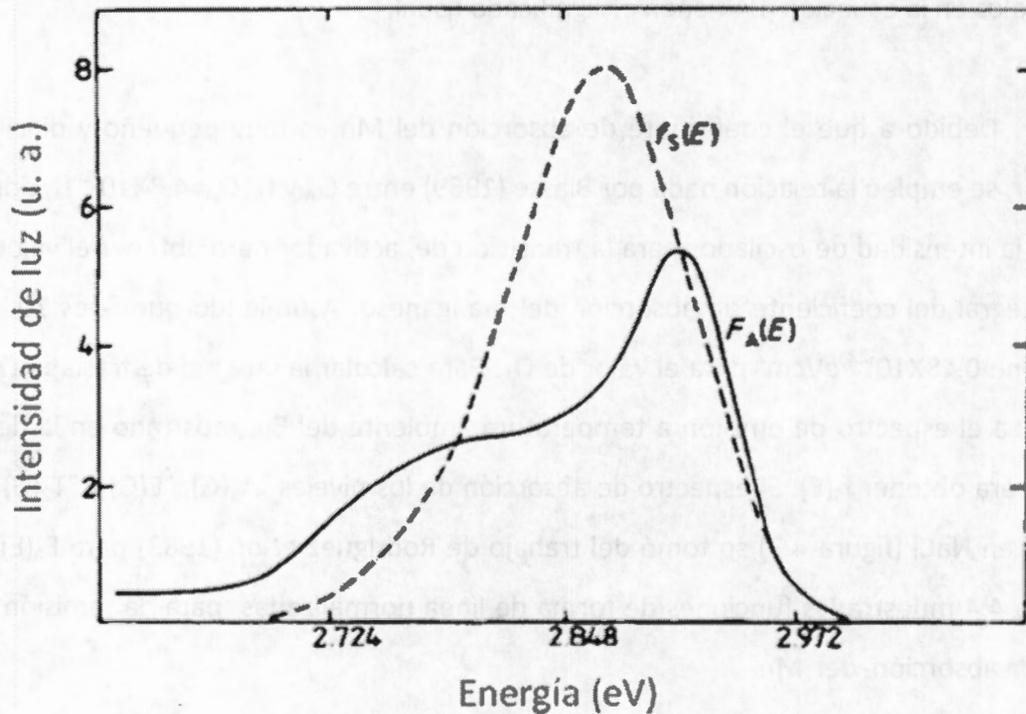


Figura 4.4. Funciones de forma normalizadas para la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  (transición  $4f^65d(T_{2g}) \rightarrow ^8S$ ) y la absorción del  $\text{Mn}$  ( $^6A_1 \rightarrow ^4E(G)$ ;  $^6A_1 \rightarrow ^4T_2(G)$ ) a  $300^\circ\text{K}$ .

Además, la razón de transferencia de energía que se obtiene considerando un mecanismo de interacción eléctrica dipolo-dipolo es muy pequeña en comparación con la que se obtiene experimentalmente. Estos hechos permiten concluir que la interacción eléctrica dipolo-dipolo como mecanismo para la transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$ , no es consistente con las observaciones experimentales. Por otro lado, para una interacción eléctrica de tipo dipolo-cuadrupolo como posible mecanismo para la transferencia de energía, se emplea la ecuación 4.3 (con  $\lambda=4300 \text{ \AA}$ ,  $R_{SA}=5.6 \text{ \AA}$ ,  $f_D=10^{-7}$  y  $f_Q=10^{-10}$ ) y se encuentra que los valores para  $R_C$  y  $W_{SA}^{DQ}$ , son  $11 \text{ \AA}$  y  $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

respectivamente; estos valores están de acuerdo con lo que se observa experimentalmente. De este análisis resulta claro que la transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$  vía un mecanismo de interacción dipolo-cuadrupolo tiene mayor probabilidad que la transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$  vía una interacción dipolo-dipolo. La probabilidad de transferencia de energía para un mecanismo de interacción de intercambio fue estimada por Dexter (1953); encontró que  $W_{\text{SA}}^{\text{ex}}$  está en el intervalo de  $10^{10}$ - $10^{11} \text{ s}^{-1}$  para distancias del orden de  $4 \text{ \AA}$  entre los iones sensor y activador. Si las distancias están alrededor de  $6 \text{ \AA}$  se espera que  $W_{\text{SA}}^{\text{ex}}$  se encuentre en el intervalo de  $10^8$ - $10^9 \text{ s}^{-1}$ , que es muy cercano al valor experimental.

Así, los cálculos basados en el modelo de Förster-Dexter para la transferencia de energía indican que el rápido "rise time" de la luminiscencia del Mn después de la excitación del Eu puede ser explicado únicamente si una interacción de corto alcance como la interacción eléctrica dipolo-cuadrupolo o bien una interacción de intercambio es la responsable. Estos cálculos apoyan fuertemente el criterio de radio en el sentido de que la transferencia de energía del  $\text{Eu}^{2+}$  al  $\text{Mn}^{2+}$  en NaCl tiene lugar en los pares Eu-Mn para los que  $R_{\text{SA}}=5.6 \text{ \AA}$ .

Es necesario hacer algunos comentarios con respecto a los datos de fluorescencia que se presentan en la figura 4.2. La probabilidad total  $W^{\dagger}$  para el decaimiento de un ion en estado excitado al estado base en un cristal está dada por:

$$W^{\dagger} = \frac{1}{\tau} = W^{\text{rad}}(\text{pura}) + A \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) + B \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (4.6)$$

donde  $W^{\text{rad}}(\text{pura})$  representa la probabilidad, independiente de la temperatura, debida a procesos puramente radiativos. El segundo y el tercer término en la ecuación 4.5 representan la probabilidad radiativa (dependiente de la temperatura) asistida

fonónicamente y la probabilidad de decaimiento no radiativo, respectivamente. En la figura 4.5 se muestra una gráfica de  $\tau_{Mn}^{-1}$  como función de la temperatura para la emisión del Mn. Los datos son comparados con la predicción de la ecuación 4.5 (línea continua) empleando como parámetros  $W^{rad}(pura)=12.2 \text{ s}^{-1}$ ,  $A=7.9 \text{ s}^{-1}$ ,  $B=0$  y  $\omega=0.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . El excelente ajuste entre datos experimentales y los resultados de la ecuación 4.5 con los parámetros anteriores, indica que no hay una contribución de procesos no radiativos en la probabilidad de decaimiento del Mn, al menos para temperaturas en el intervalo de 10-300 °K.

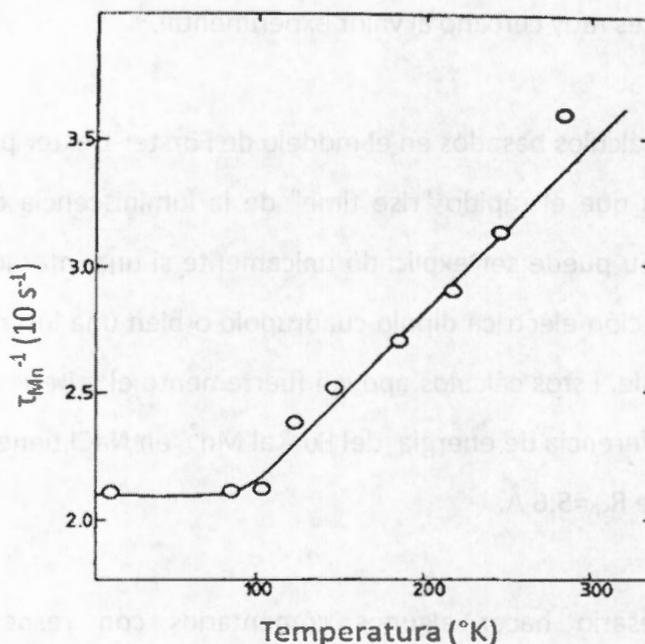


Figura 4.5. Evolución térmica de la probabilidad total de decaimiento del  $Mn^{2+}$  (O). — Predicción teórica de la ecuación 4.5 usando los parámetros dados en el texto.

En contraste, los datos de intensidad integrada y vidas medias en la emisión del europio como función de la temperatura de la muestra indican claramente que en la probabilidad de decaimiento del Eu no existen contribuciones asistidas fonónicamente ni de procesos no radiativos en el intervalo de 10-300 °K. Por lo tanto, la eficiencia cuántica para la emisión del Eu es constante con un valor igual a la unidad.

La transferencia de energía observada en los cristales templados de NaCl:Eu:Mn no se puede explicar pensando en una distribución estadística de las impurezas, más bien se observa que existe una fuerte tendencia del europio y del manganeso a formar pares Eu-Mn en la red de NaCl de acuerdo con el criterio de radio iónico ; aquí, se propone que la formación preferencial de parejas Eu-Mn, en NaCl, se produce para reducir el campo de esfuerzos que resulta de la introducción de las impurezas. De hecho, se espera la tendencia a la formación de parejas Eu-Mn si se considera que dichas impurezas entran en sustitución de iones de  $\text{Na}^+$  en NaCl; el análisis de los radios iónicos de los iones involucrados en dicha sustitución da lo siguiente: el  $\text{Eu}^{2+}$  tiene un radio iónico de 1.12 Å y el  $\text{Mn}^{2+}$  tiene un radio iónico de 0.8 Å; si estos dos iones se acoplan a través de un ion  $\text{Cl}^-$  a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$ , éstos entran bien en un espacio de 5.6 Å, ya que el  $\text{Mn}^{2+}$  es más pequeño que el  $\text{Na}^+$  ( $R=0.98$  Å) y el  $\text{Eu}^{2+}$  es mas grande. Así, los dos iones entran perfectamente en el espacio dejado por los dos iones  $\text{Na}^+$  ( $2R_{\text{Na}}=1.96\text{Å}\approx R_{\text{Eu}}+R_{\text{Mn}}=1.92\text{Å}$ ). En principio, este criterio puede aplicarse a los procesos de transferencia de energía  $\text{Eu}\rightarrow\text{Mn}$  en halogenuros alcalinos que tengan como componente cationica al  $\text{Na}^+$ , esto fue corroborado por Rubio *et al.* (1987) y Camarillo *et al.* (1989) en los casos de NaBr y NaI, respectivamente.

Por otro lado, en este estudio se utilizan cristales templados en cobre, considerando que si el templado no es suficientemente violento entonces se puede producir una agregación de las impurezas dando lugar a la formación de parejas, lo que restaría validez a la hipótesis de formación preferencial de parejas Eu-Mn. Taylor *et al.* (1981) discuten la importancia del enfriamiento rápido desde altas temperaturas para obtener una dispersión aleatoria de impurezas en monocristales de halogenuros alcalinos contaminados con iones de impurezas divalentes ( $\text{M}^{2+}$ ). Estos autores establecen que es posible obtener virtualmente todos los iones  $\text{M}^{2+}$  aislados si se

utilizan muestras muy delgadas, pequeñas y con baja concentración de impurezas.

De acuerdo con ellos, el enfriamiento en acetona es capaz de dar un templado totalmente eficiente si el espesor de los cristales es de aproximadamente 0.5 mm. y que el enfriamiento sobre cobre, aceite mineral, nitrógeno líquido o en aire natural no es suficientemente rápido, tal que se pueda prevenir la agregación de impurezas. Con estos antecedentes, se decidió hacer un estudio que permitiera obtener información adicional para valorar la hipótesis de formación preferencial de parejas Eu-Mn en NaCl y así, apoyar, en su caso, el criterio de radio iónico. A continuación se presentan los resultados encontrados.

#### 4.1.2.- CRISTAL DE NaCl:Eu:Mn CON 16 ppm DE EUROPIO Y 140 ppm DE MANGANESO:

En esta investigación se llevó a cabo un estudio (Muñoz y Rubio 1989) sistemático de la dependencia de la transferencia de energía con diferentes métodos de templado térmico en monocristales de NaCl con 16 ppm De Eu y 140 ppm de Mn; además se realizó un seguimiento temporal de las emisiones (de europio y manganeso) y de la intensidad de la señal paramagnética de los dipolos impureza-vacante (IV) de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ . También se obtuvieron los espectros de excitación de este sistema.

En la figura 4.6 se presentan los espectros de emisión a temperatura ambiente de varias muestras delgadas de NaCl:Eu:Mn después de que fueron calentadas durante una hora a 873 °K y luego enfriadas a temperatura ambiente usando varios métodos de enfriamiento; tales como enfriamiento en aire, enfriamiento en una barra de cobre, en alcohol, en nitrógeno líquido y en acetona. De acuerdo con Taylor *et al.* (1981) todas estas formas de enfriamiento, salvo el enfriamiento en acetona, producen templados relativamente suaves. Estos espectros fueron tomados excitando con luz de 350 nm e

inmediatamente después del tratamiento de templado, para prevenir al máximo la agregación de las impurezas. El espectro presenta las dos bandas que fueron descritas de la figura 4.1.

Es importante notar, en la figura 4.6, que la razón de intensidades ( $I_{Mn}/I_{Eu}$ ) de las bandas de emisión del manganeso y del europio es críticamente dependiente del procedimiento empleado en el enfriamiento, incrementándose cuando el procedimiento de templado es menos eficiente. Se observa que después del eficiente templado en acetona existe transferencia de energía de los iones de europio a los iones de manganeso en nuestras muestras. Para las bajas concentraciones de iones sensores y activadores en estos cristales no es posible que la transferencia de energía  $Eu \rightarrow Mn$  observada pueda tener lugar entre las impurezas distribuidas aleatoriamente en la red.

En efecto, si se asume esta situación, la razón de transferencia calculada utilizando un mecanismo de interacción eléctrica dipolo-dipolo o dipolo-cuadrupolo es muy pequeña comparada con la razón de decaimiento intrínseco del  $Eu^{2+}$ . Por lo tanto se puede concluir que la transferencia de energía  $Eu \rightarrow Mn$  que se observa en los cristales templados en acetona ocurre en los pares  $Eu-Mn$  que se forman en  $NaCl$  preferencialmente.

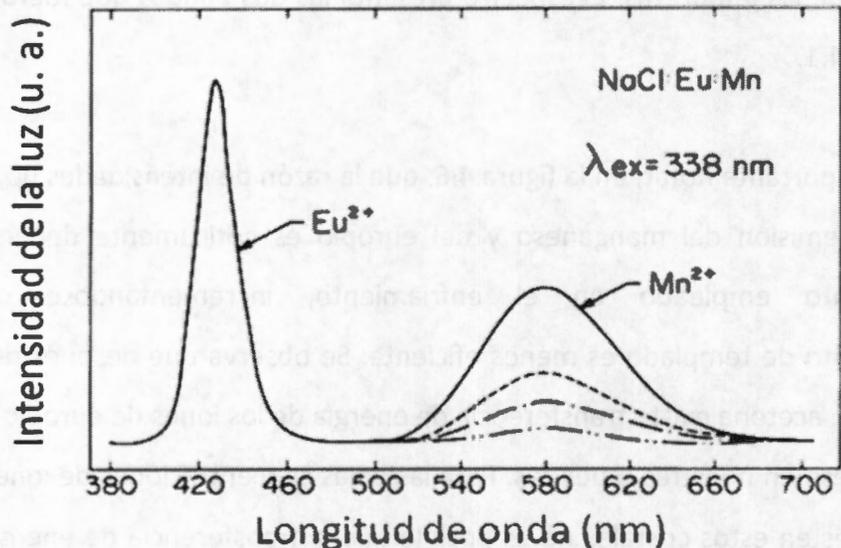


Figura 4.6. Espectros de emisión de varios cristales similares de NaCl:Eu:Mn después de que fueron calentados durante 1 hora a 873 °K y luego enfriados en: Aire natural (—), una barra de cobre (---), nitrógeno líquido o alcohol (---) y acetona (----).

En la figura 4.7 se muestran los espectros de excitación de las emisiones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ , tomados a temperatura de nitrógeno líquido en un cristal doblemente contaminado después de que fue templado en acetona. En ambos casos, el espectro consiste de las dos bandas de absorción características del  $\text{Eu}^{2+}$ . Estas provienen de las transiciones  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d(E_g, T_{2g})$  permitidas dipolarmente (Hernández *et al.* 1980, 1981). La separación entre las dos bandas, que es una medida del desdoblamiento  $10Dq$  del orbital 5d en sus componentes  $E_g$  y  $T_{2g}$  debido al campo cristalino en el sitio del europio, es de  $13269 \text{ cm}^{-1}$  para el espectro de excitación de la emisión de  $\text{Eu}^{2+}$ . Del espectro de excitación para la emisión del manganeso se observa que esta proviene de la excitación en cualquiera de las dos bandas de absorción de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , lo que demuestra claramente que existe transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$  en este sistema. El  $10Dq$  en el espectro de excitación del manganeso tiene un valor menor ( $12592 \text{ cm}^{-1}$ )

que el valor determinado del espectro de excitación de la emisión del Eu aislado. Este resultado indica que el campo cristalino que actúa en el sitio ocupado por el  $\text{Eu}^{2+}$ , cuando éste se encuentra formando dipolos aislados IV en la red de NaCl, es mayor que el campo cristalino que actúa sobre el sitio de  $\text{Eu}^{2+}$  cuando se encuentra formando parejas Eu-Mn. Este resultado apoya, nuevamente, la explicación de Rubio *et al.* (1985) en el sentido de que la formación de parejas Eu-Mn es favorecida en la red de NaCl para reducir el campo de esfuerzos inducidos por la presencia de las impurezas. Al estudiar la evolución de la intensidad de las bandas de emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  y del  $\text{Mn}^{2+}$ , en NaCl almacenado a temperatura ambiente, como función del tiempo transcurrido a partir del templado, se encuentra que la emisión del europio centrada en 428 nm decrece en beneficio de la emisión en 580 nm del manganeso conforme transcurre el tiempo de almacenamiento.

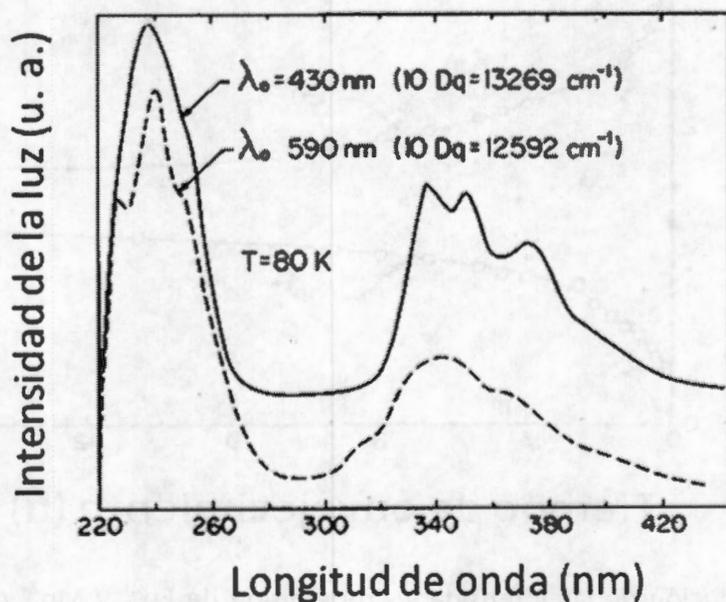


Figura 4.7. Espectros de excitación para las bandas de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  tomados inmediatamente después de templar el cristal de NaCl, doblemente contaminado, en acetona.

Las curvas de intensidad para las bandas de emisión se presentan en la figura 4.8 para un cristal que fue templado previamente en acetona. De estas curvas se observa que la intensidad inicial de la emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  decae  $\sim 30\%$  después de 2 horas de envejecimiento en las condiciones mencionadas. Este decrecimiento está bien correlacionado con el aumento en la intensidad de emisión del  $\text{Mn}^{2+}$ . Para tiempos de envejecimiento grandes la razón de decaimiento en la intensidad fluorescente del Eu y la razón de crecimiento de la emisión del manganeso disminuyen, y llegan a un estado estacionario para tiempos hasta  $\sim 2000$  horas. Se obtienen resultados similares cuando el templado se hace sobre cobre, alcohol, nitrógeno líquido o aire, con la diferencia de que la razón de decaimiento en la intensidad de emisión del Eu y la razón de crecimiento en la emisión del Mn son más rápidas en la medida que el templado es más ineficiente.

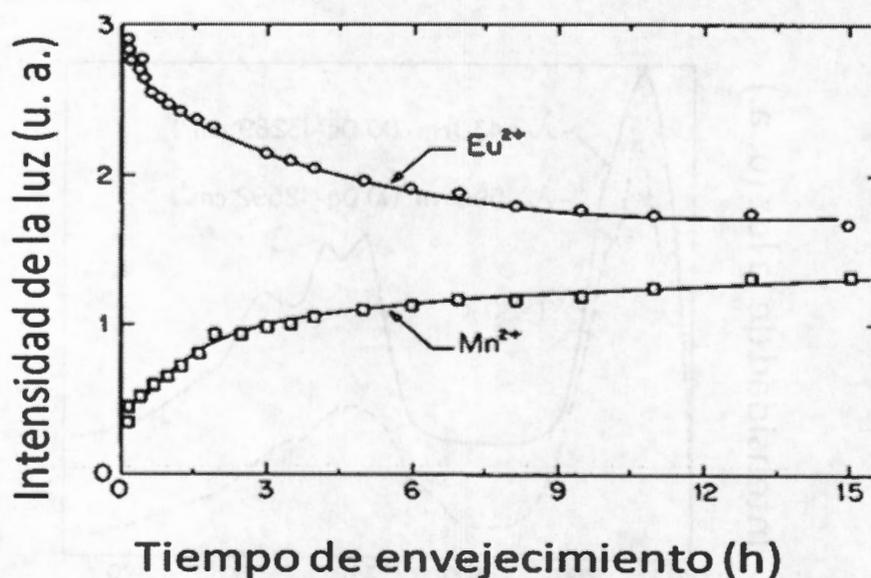


Figura 4.8. Evolución de las intensidades de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  observada en un cristal templado en acetona como función del tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente. La intensidad de emisión del manganeso fue multiplicada por un factor de 4 para corregir el espectro por la eficiencia del fotomultiplicador en esta región de longitudes de onda.

Con el fin de entender mejor el proceso que tiene lugar durante el envejecimiento a temperatura ambiente del cristal templado en acetona, se hicieron medidas de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de forma paralela a las medidas de absorción óptica. En la figura 4.9 se muestra la evolución de la intensidad de la señal de RPE asociada con los dipolos IV de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  como función del tiempo de envejecimiento a  $300\text{ }^\circ\text{K}$ . En la misma figura se presenta la evolución de la intensidad fluorescente del  $\text{Eu}^{2+}$ . Para obtener los datos de RPE se midieron las intensidades de las líneas hiperfinas, de campo más bajo, en los espectros de dipolos de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , aplicando un campo en la dirección [001], como función del tiempo transcurrido entre el templado y la medida. En la figura se puede observar que la cantidad de pares Eu-Mn aumenta conforme transcurre el tiempo de envejecimiento; claramente vemos que el decaimiento en la intensidad de la señal de RPE debida a los dipolos IV (aislados) de  $\text{Eu}^{2+}$  se correlaciona muy bien con el decaimiento en la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  hasta tiempos de envejecimiento de  $\sim 2$  horas. Para tiempos mayores, el decaimiento de la intensidad de RPE de  $\text{Eu}^{2+}$  es más rápido que el decaimiento de su fluorescencia; para entender esto, se obtuvieron curvas de decaimiento de la fluorescencia del Eu excitando con un láser pulsado de  $\text{N}_2$ , los resultados se muestran en la figura 4.10. Estos datos revelan que, inmediatamente después de templar en acetona, el decaimiento de la fluorescencia del  $\text{Eu}^{2+}$  consiste en una curva de decaimiento exponencial con un tiempo de vida media asociado de  $1\mu\text{s}$ ; este decaimiento se observó hasta tiempos de  $\sim 2$  horas durante el envejecimiento a temperatura ambiente. Sin embargo, para tiempos mayores el decaimiento de la luminiscencia del Eu presenta una parte no exponencial al inicio, seguida de una parte caracterizada por el tiempo de vida media intrínseco ( $1\mu\text{s}$ ) hasta tiempos de envejecimiento de  $\sim 2000$  horas; la amplitud de la parte no exponencial se hace más grande conforme aumenta el tiempo entre el templado y la medida. La figura 4.10 muestra ejemplos de esta dependencia, ahí se presentan gráficas semi-logarítmicas del decaimiento en la fluorescencia del  $\text{Eu}^{2+}$  para

diferentes tiempos de envejecimiento.

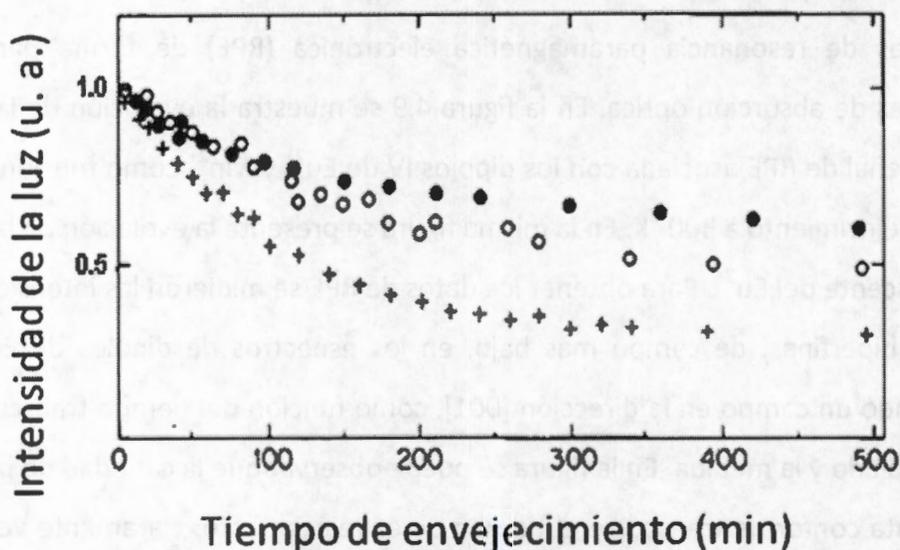


Figura 4.9. Decaimiento de la intensidad de la señal de RPE asociada con los dipolos aislados IV de  $\text{Eu}^{2+}$  (○) y los dipolos IV de  $\text{Mn}^{2+}$  (+) como función del tiempo de envejecimiento a 300 °K en un cristal que fue calentado a 873 °K y luego templado en acetona. Se muestra, también, la evolución en la intensidad de emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  (●) para propósitos de comparación.

Es importante mencionar que el esquema de decaimiento del  $\text{Eu}^{2+}$  en los cristales doblemente contaminados, y templados en acetona, es esencialmente el mismo que el observado en cristales contaminados únicamente con pequeñas cantidades de  $\text{Eu}^{2+}$ . No se presenta el decaimiento no exponencial observado usualmente en sistemas donde tiene lugar un proceso de transferencia de energía sensor-activador, esto se puede explicar de la siguiente manera: cuando se forman los pares Eu-Mn la transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  que tiene lugar en las parejas es muy eficiente, de tal modo que la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en dichas parejas desaparece totalmente; entonces la banda azul en el espectro de emisión de NaCl:Eu:Mn templado en acetona proviene únicamente de los dipolos IV de  $\text{Eu}^{2+}$  (aislados) que no están interactuando con iones de  $\text{Mn}^{2+}$ . Esto se observa para tiempos de envejecimiento a

temperatura ambiente menores que 2 horas. Las observaciones anteriores eran de esperarse, y fueron confirmadas en los experimentos realizados en el presente trabajo.

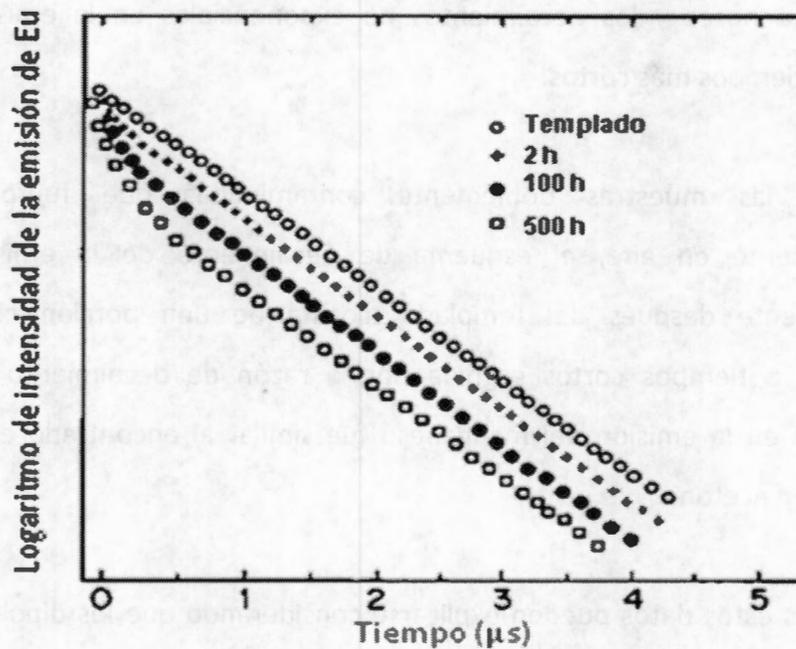


Figura 4.10. Gráfica semi-logarítmica del decaimiento de la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  tomada a diferentes tiempos durante el envejecimiento a temperatura ambiente de una muestra templada en acetona.

Por otro lado, el esquema de decaimiento del  $\text{Mn}^{2+}$  fue caracterizado por un único decaimiento exponencial con una constante de tiempo de 28 ms. para tiempos hasta de ~100 horas. A tiempos de envejecimiento mayores el decaimiento de la luminiscencia se hace muy complejo y se observan decaimientos completamente no exponenciales.

Para cristales que fueron templados en alcohol, nitrógeno líquido o cobre, el esquema de decaimiento del  $\text{Eu}^{2+}$  y del  $\text{Mn}^{2+}$  es muy similar al observado en muestras templadas en acetona. Inmediatamente después del templado, la luminiscencia del

$\text{Eu}^{2+}$  y del  $\text{Mn}^{2+}$  decae en forma exponencial con tiempos de vida media de  $1\mu\text{s}$  y 28 ms., respectivamente. Sin embargo, durante el envejecimiento a temperatura ambiente, la aparición de la porción no exponencial en la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  sucede a tiempos menores y los decaimientos no exponenciales en la emisión del  $\text{Mn}^{2+}$  aparecen a tiempos más cortos.

Para las muestras doblemente contaminadas que fueron templadas ineficientemente en aire, el esquema de decaimiento de la emisión de  $\text{Eu}^{2+}$ , inmediatamente después del templado, consta de una porción claramente no exponencial a tiempos cortos seguida por la razón de decaimiento intrínseca. El decaimiento en la emisión del manganeso fue similar al encontrado en los cristales templados en acetona.

Todos estos datos pueden explicarse considerando que los dipolos aislados de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , así como pares Eu-Mn son los complejos que existen, en su mayoría, después de un eficiente templado en acetona. Por otro lado, los pares Eu-Mn son el tipo de complejos agregados que mayormente se forman durante el envejecimiento a temperatura ambiente hasta tiempos de  $\sim 2$  horas después del templado. Debido a esta formación de pares, las intensidades de fluorescencia de  $\text{Eu}^{2+}$  y RPE asociada con dipolos aislados de  $\text{Eu}^{2+}$  decaen como función del tiempo de envejecimiento en correlación con el crecimiento de la intensidad de emisión del manganeso. Conforme transcurre el tiempo de envejecimiento las parejas actúan como eficientes centros de nucleación para los iones de manganeso, induciendo por lo tanto, la formación de grandes agregados y fases precipitadas en los que algunos iones de europio quedan incorporados. En estos agregados o precipitados más complejos una gran fracción de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  excitados están dentro de la esfera efectiva de interacción del  $\text{Mn}^{2+}$ , la energía se disipa y una porción no exponencial es esperada a tiempos cortos en el

decaimiento del europio debido a las diferentes distancias de interacción europio-manganeso; la porción no exponencial se hace mayor conforme transcurre el tiempo de envejecimiento debido al crecimiento de los agregados. En estos agregados, o fases precipitadas, la transferencia de energía sucede solo en un par sensor-activador (Cywinski *et al.* 1987). Sin embargo, no debe ignorarse que pueden formarse agregados y fases secundarias de manganeso, sin iones de europio incorporados, durante el envejecimiento a temperatura ambiente.

Por otro lado, el decaimiento puramente exponencial caracterizado por un tiempo de vida media de 28 ms en la emisión del manganeso puede asociarse con aquellos iones de  $Mn^{2+}$  que se encuentran formando parejas o bien pequeños agregados en los cristales doblemente contaminados. Para tiempos de envejecimiento mayores que ~100 horas el decaimiento comienza a hacerse no exponencial, lo que sugiere la formación de diferentes tipos de agregados. En cada uno de estos agregados, el esquema de decaimiento de la emisión del manganeso parece ser diferente.

Con el fin de apoyar la idea de la agregación de impurezas mencionada anteriormente, se obtuvieron los espectros de excitación de la emisión de Eu y de Mn a diferentes tiempos durante el envejecimiento de las muestras a temperatura ambiente. Las figuras 4.11 y 4.12 muestran los espectros de excitación para ambas bandas de emisión a diferentes tiempos durante el envejecimiento a temperatura ambiente. Es claramente observado que ambos espectros evolucionan durante el proceso. Especialmente importante es el hecho de que la magnitud del desdoblamiento  $10Dq$ , calculado de los centros de gravedad de las dos bandas de absorción de europio, decrece conforme el tiempo entre el templado y la medida se incrementa.

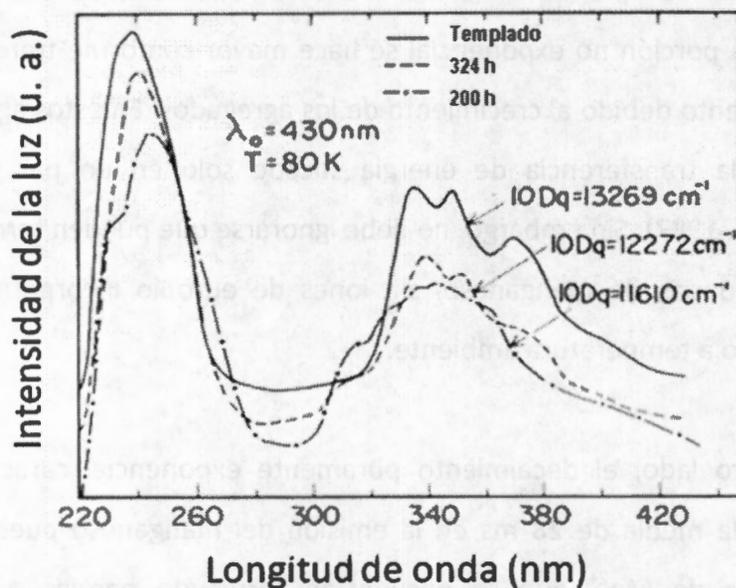


Figura 4.11. Evolución del espectro de excitación para la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  observada en muestras doblemente contaminadas y templadas en acetona después de diferentes tiempos de envejecimiento a temperatura ambiente.

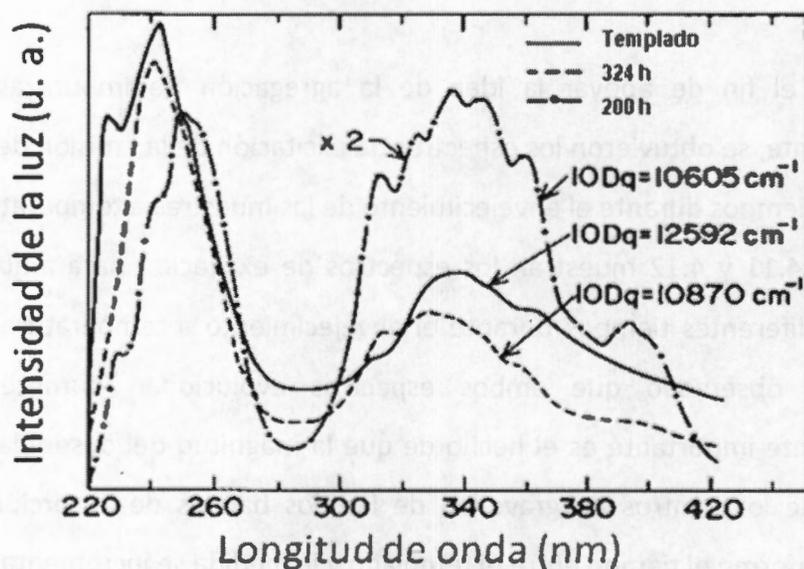


Figura 4.12. Evolución del espectro de excitación para la emisión del  $\text{Mn}^{2+}$ .

Este hecho indica que la naturaleza de los sitios ocupados por el Eu y el Mn cambia durante el envejecimiento a 300 °K como consecuencia de la formación de agregados (precipitados) en los que ambos iones participan.

Finalmente, el número de pares Eu-Mn presentes en el cristal después de que este fue templado usando varios métodos de enfriamiento puede ser estimado utilizando el modelo mostrado en la figura 4.13. En este modelo, los iones de europio y de manganeso son tratados como sistemas de dos niveles de energía y se incorporan las observaciones experimentales mencionadas antes. Las ecuaciones que describen la evolución temporal de las poblaciones en el estado excitado de iones de europio aislado y parejas Eu-Mn están dadas por:

$$\begin{aligned}\frac{dn_{si}}{dt} &= Wn_{oi} - \beta_{si} n_{si} \\ \frac{dn_{sp}}{dt} &= Wn_{op} - Kn_{sp} \\ \frac{dn_a}{dt} &= Kn_{sp} - \beta_a n_a\end{aligned}\tag{4.7}$$

donde  $n_{si}$  y  $n_{sp}$  son las poblaciones de los estados excitados del ion Eu cuando éste se encuentra en forma aislada y acoplado con un ion Mn respectivamente,  $n_{oi}$  y  $n_{op}$  son las poblaciones correspondientes para el estado base,  $n_a$  es la concentración de iones de manganeso que se encuentran formando parejas y están en estado excitado,  $\beta_{si}$  y  $\beta_a$  son las razones de decaimiento luminiscente de los iones de europio aislados y de los iones de manganeso acoplados,  $K$  es la razón de transferencia de energía y  $W$  es la probabilidad de absorción que se supone es la misma para el europio aislado que para el que se encuentra formando parejas. La excitación directa del  $Mn^{2+}$  se desprecia en vista de la naturaleza prohibida de las transiciones de absorción  $d \rightarrow d$ .

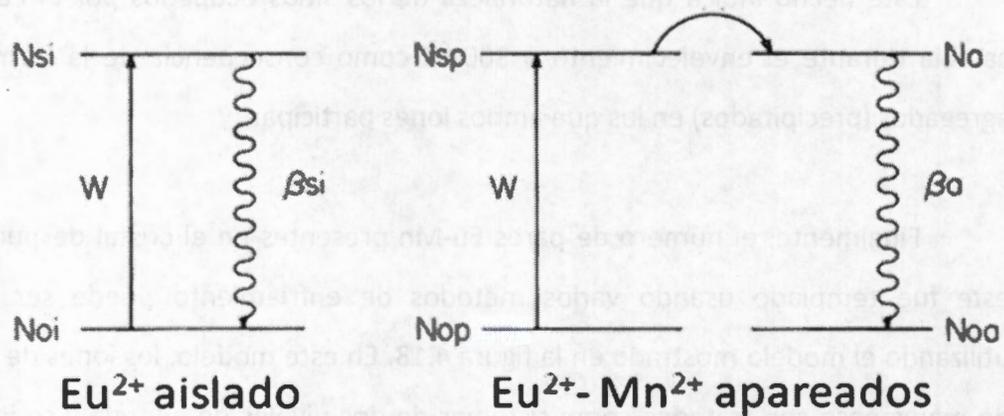


Figura 4.13. Sistema de niveles de energía empleado para describir los rasgos esenciales de la cinética de la transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$  en NaCl.

Las ecuaciones 4.7 se resuelven para excitación continua, de tal modo que se puede encontrar la razón del número de iones de europio que están apareados con iones de manganeso ( $N_{sp}$ ) y la concentración total de europio ( $N_{st} = N_{si} + N_{sp}$ ) en los cristales:

$$\frac{N_{sp}}{N_{st}} = \frac{I_a \left( \frac{\beta_{si}^r}{\beta_{si}} \right)}{I_{si} \left[ \left( \frac{\beta_a^r}{\beta_a} \right) + \left( \frac{I_a}{I_{si}} \right) \frac{\beta_{si}^r}{\beta_{si}} \right]} \quad (4.8)$$

donde las  $\beta^r$  son las razones de decaimiento radiativas de los niveles y  $I_{si}$  y  $I_a$  son las intensidades integradas de las emisiones de europio y manganeso observadas en los cristales doblemente contaminados inmediatamente después del templado.

Considerando que las razones de decaimiento radiativo son iguales al inverso del tiempo de vida media a bajas temperaturas (11 °K) (Rubio *et al.* 1985) se tiene:  $\beta_{si}^r = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $\beta_a^r = 22 \text{ s}^{-1}$ ; con estos valores se encuentra que  $N_{sp}/N_{st}$  es del orden de

~0.13 cuando utilizamos los datos experimentales obtenidos a temperatura ambiente en cristales templados en acetona (es decir,  $\beta_{si}=10^6 \text{ s}^{-1}$ ;  $\beta_a=36 \text{ s}^{-1}$  y  $I_a/I_{si}\cong 0.10$ ). Así, alrededor del 13% de la concentración total de iones de europio se encuentra formando parejas con iones de manganeso en los cristales inmediatamente después de un eficiente templado en acetona. Este porcentaje es mayor cuando damos templados más suaves, así, para templado en nitrógeno líquido o alcohol encontramos 17% y 25% para el templado en cobre; esto es debido a que la probabilidad de formación de parejas es mayor, como se discutió anteriormente.

En este punto, es importante notar que la razón  $I_a/I_{si}$  es mayor cuando las muestras doblemente contaminadas fueron templadas ineficientemente en aire. Sin embargo, los datos de vidas medias indican que la transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$  observada no ocurre solamente en las parejas  $\text{Eu-Mn}$  sino también en algunos pequeños agregados europio-manganeso que se formaron durante el proceso de templado. Por lo tanto, no es posible hacer una estimación del número de parejas en este caso, ya que no se cuenta con la información del número de iones de europio que transfieren su energía a iones de manganeso en estos agregados.

Se puede concluir que los datos espectroscópicos presentados en este estudio claramente demuestran que los pares  $\text{Eu-Mn}$  se forman realmente en los cristales de  $\text{NaCl}$  de manera preferencial; ya que la transferencia de energía no desaparece aún cuando los cristales sean sometidos a un proceso de templado muy severo tal como sucede al hacerlo en acetona. Tal procedimiento de templado ha sido reportado como totalmente efectivo para prevenir la formación de agregados de impurezas durante el tratamiento de templado (Taylor *et al.* 1981). Cuando los cristales fueron almacenados a temperatura ambiente después del templado, los pares  $\text{Eu-Mn}$  fueron los complejos agregados que se formaron mayormente a tiempos cortos de envejecimiento. En estos

pares la transferencia de energía del europio al manganeso es tan eficiente que se inhibe totalmente la emisión del europio. Conforme el tiempo de envejecimiento aumenta, se forman grandes agregados. Estos agregados (o fases precipitadas) son de dos tipos:

- a) Aquellos que están compuestos únicamente por iones de manganeso.
- b) Agregados de manganeso en los que se encuentran algunos iones de europio.

Los datos presentados sugieren que el sistema NaCl:Eu:Mn puede ser un sistema muy útil para emplearse en dispositivos ópticos de conversión de luz U.V. en luz visible.

Hasta ahora, todo parece indicar que el criterio de radio iónico puede ser muy útil para seleccionar cristales y iones de impurezas divalentes con el fin de diseñar materiales en donde se presenten procesos de transferencia de energía con gran eficiencia, en el laboratorio de propiedades magneto-ópticas de la UAM-I, se ha efectuado un trabajo intensivo en relación con los procesos de transferencia de energía entre europio y manganeso en diferentes redes (NaBr, Rubio *et al.* 1987; NaI, Camarillo y Rubio 1989; CaF<sub>2</sub>, Caldiño *et al.* 1990; KCl y KBr Muñoz A. 1988 (tesis doctoral) y Rubio *et al.* 1988). En estos trabajos, se ha establecido que el criterio de radio iónico predice adecuadamente los resultados observados, se ha encontrado que los pares Eu-Mn se forman en NaBr, NaI y CaF<sub>2</sub> (sistemas donde se satisface dicho criterio) aún cuando concentraciones de impurezas son muy bajas y los cristales han sido sometidos a severos tratamientos de templado. Por el contrario, en KCl y KBr no se forman los pares Eu-Mn en condiciones similares; esta situación se predice con el criterio de radio iónico y es corroborada con los experimentos. Con estas observaciones parecía interesante investigar la validez de este criterio utilizando otras impurezas, encontrándose que el Cu<sup>+</sup> y el Mn<sup>2+</sup> también satisfacen el criterio de radio iónico en NaCl, por esta razón se decidió estudiar el sistema NaCl:Cu<sup>+</sup>:Mn<sup>2+</sup>; además de que las propiedades ópticas del

NaCl:Cu<sup>+</sup> y del NaCl:Mn<sup>2+</sup> han sido analizadas por varios autores (Chermette y Pedrini 1981, 1982; Pedrini y Jaquier 1980; Rodríguez *et al.* 1983). En la información disponible se ha establecido que los iones de cobre y manganeso entran en forma sustitucional en la red de NaCl y que la transferencia de energía del Cu<sup>+</sup> al Mn<sup>2+</sup> es esperada en esta red; ya que el espectro de emisión del cobre se traslapa con la absorción del manganeso. Por otro lado, dado que el radio iónico promedio (0.88 Å) de los iones de Cu<sup>+</sup> y de Mn<sup>2+</sup> es, aproximadamente, similar al de los iones de Na<sup>+</sup> (0.98 Å), se espera la formación de pequeños complejos Cu-Mn en la red de NaCl de acuerdo con las predicciones del criterio de radio iónico.

## 4.2 RESULTADOS OBTENIDOS EN NaCl:Cu<sup>+</sup>:Mn<sup>2+</sup>

En esta investigación se utilizaron muestras delgadas de NaCl con 28 ppm de Cu<sup>+</sup> y 120 ppm de Mn<sup>2+</sup>, que fueron calentadas por 1 hora a 873 °K y luego se templaron a temperatura ambiente utilizando diferentes métodos de enfriamiento. La figura 4.14 muestra los espectros de emisión de varios cristales similares que fueron templados en aire, cobre y en acetona. En esta figura se puede observar que el espectro consta de dos bandas bien definidas. La banda centrada en 355 nm es debida a la des-excitación del nivel más bajo del triplete 3d<sup>9</sup>4s al estado base 3d<sup>10</sup> del Cu<sup>+</sup> (Chermette *et al.* 1982).

La banda centrada en 590 nm aparece después de que se incorporan iones de Mn<sup>2+</sup> en un cristal de NaCl: Cu<sup>+</sup>; la posición del pico de esta banda se mueve hacia longitudes de onda mas grandes cuando disminuye la temperatura de la muestra. Esta banda se atribuye a la transición  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$  de los iones de Mn<sup>2+</sup>.

En la figura 4.14 se aprecia que la razón de intensidades de emisión del

manganeso y del  $\text{Cu}^+$  es fuertemente dependiente del procedimiento empleado para templar, incrementándose conforme el templado es más ineficiente.

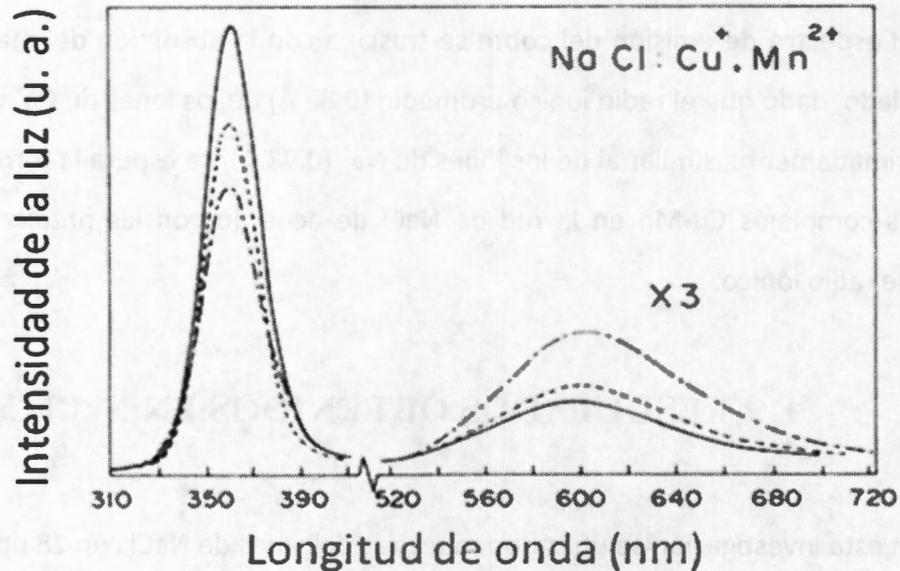


Figura 4.14. Espectro de emisión de varias muestras delgadas similares de  $\text{NaCl}:\text{Cu}(28 \text{ ppm}):\text{Mn}(120 \text{ ppm})$  después de que fueron calentadas durante 1 hora a  $873 \text{ }^\circ\text{K}$  y luego templados; en aire natural (.....), sobre cobre (---), y en acetona (—).

La figura 4.15 muestra los espectros de excitación a  $10 \text{ }^\circ\text{K}$  de las emisiones de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , los cuales fueron tomados en un cristal que fue templado eficientemente en acetona. En ambos casos el espectro consiste de varias bandas de absorción que son características de los iones de  $\text{Cu}^+$  (Chermette y Pedrini 1981, 1982; Pedrini y Jaquier 1980). Por lo tanto, la emisión del manganeso es producida por excitación en las bandas de absorción del  $\text{Cu}^+$ . Este hecho demuestra claramente que se produce transferencia de energía  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  en nuestros cristales de  $\text{NaCl}$ , a pesar de la baja concentración de impurezas. La pequeña diferencia que se observa en los espectros de

excitación nos sugiere que la naturaleza del defecto en donde se produce la emisión centrada en 355 nm es diferente a la de aquél en que se produce la emisión centrada en 590 nm como consecuencia del proceso de transferencia de energía  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ .

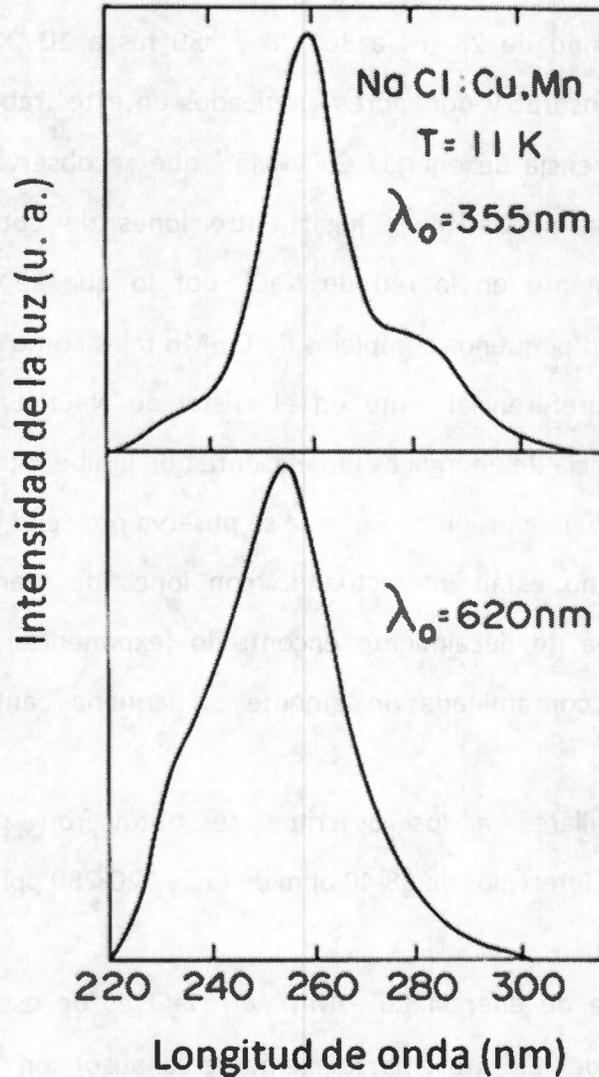


Figura 4.15. Espectros de excitación tomados a temperatura de helio líquido para las bandas de emisión de  $\text{Cu}^+$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  en cristales de NaCl contaminados con pequeñas cantidades de estas impurezas.

La medida de vidas medias efectuadas en cristales templados en acetona muestran que el esquema de decaimiento de la emisión del  $\text{Cu}^+$  consiste de una

exponencial pura con tiempos de vida media de 38  $\mu$ s y 310  $\mu$ s para mediciones hechas a 300 y 10  $^{\circ}$ K, respectivamente. Estos datos son muy similares a los reportados previamente (Pedrini y Jaquier 1980) para la emisión del  $\text{Cu}^+$  en NaCl. Por otro lado, la emisión del manganeso fue caracterizada por un decaimiento exponencial puro con una constante de tiempo de 26 ms a 300  $^{\circ}$ K y  $\sim$ 50 ms a 10  $^{\circ}$ K. Dadas las bajas concentraciones de sensores y donadores empleados en este trabajo, no es posible pensar que la transferencia de energía  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  que se observa en las muestras templadas en acetona pueda tener lugar entre iones de cobre y manganeso distribuidos aleatoriamente en la red de NaCl, por lo que se consideró que la transferencia sucede en pequeños complejos de Cu-Mn tales como dímeros, trímeros, etc. que se forman preferencialmente en el cristal de NaCl. En estos pequeños agregados la transferencia de energía es tan eficiente que inhibe totalmente la emisión del sensor. Por lo tanto, la emisión de  $\text{Cu}^+$  que se observa proviene exclusivamente de iones de cobre que no están interactuando con iones de manganeso, como lo demuestra el esquema de decaimiento encontrado (exponencial puro y similar al reportado en muestras contaminadas únicamente con pequeñas cantidades de  $\text{Cu}^+$ ).

Resultados similares a los descritos se obtuvieron para cristales de concentraciones en los intervalos de 28-40 ppm de  $\text{Cu}^+$  y 120-280 ppm de  $\text{Mn}^{2+}$ .

La transferencia de energía  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  en NaCl es de esperarse, ya que la emisión  $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$  del  $\text{Cu}^+$  traslapa fuertemente la absorción  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$  del  $\text{Mn}^{2+}$ . Observamos este fenómeno en los cristales estudiados, aunque contienen bajas concentraciones de sensores y activadores, aún cuando estos fueron calentados casi hasta el punto de fusión y luego enfriados violentamente en acetona. Como mencionamos antes este tratamiento fue reportado (Taylor *et al.* 1981) como totalmente eficiente para obtener una dispersión aleatoria de impurezas divalentes en

halogenuros alcalinos, y para prevenir la agregación de impurezas durante el tratamiento de templado.

La razón del número de iones de  $\text{Cu}^+$  que están apareados con iones de  $\text{Mn}^{2+}$  con respecto a la concentración total de cobre puede estimarse burdamente de la ecuación 4.8, ya que en la deducción de ésta, el sensor y el activador son tratados como sistemas de dos niveles; en el caso del cobre esto es aplicable solo a bajas temperaturas, donde tenemos el estado base y el nivel metaestable  $^3T_{2g}$  excitado de donde proviene la luminiscencia. Si se emplean los datos que fueron medidos a temperatura de helio líquido para cristales templados en acetona; es decir,  $\beta_{\text{Cu}} \approx \beta_{\text{Cu}}^r \approx 3.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  y  $I_{\text{Mn}}/I_{\text{Cu}} \approx 0.18$ , en la ecuación 4.8, se encuentra que  $N_{\text{sp}}/N_{\text{st}} \sim 0.15$ . Así, alrededor del 15% de la concentración total de cobre se encuentra asociada con iones de manganeso en los cristales que se estudiaron; a pesar de las bajas concentraciones utilizadas y del severo tratamiento de templado a que fueron sometidos. De la figura 4.14 se observa que el porcentaje de iones sensores asociados con iones activadores aumenta conforme el templado es menos eficiente; tal como sucede cuando se enfría en una barra de cobre, o más aún, en aire natural; ya que aumenta la probabilidad de formación de complejos agregados durante el procedimiento. Estos resultados, junto con aquellos reportados por el grupo de Rubio en halogenuros de sodio contaminados con iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  (Rubio *et al.* 1985, G. Muñoz y Rubio 1989, Rubio *et al.* 1987, Camarillo y Rubio 1989, Rubio 1989) y en los sistemas  $\text{RbMgF}_3:\text{Eu}:\text{Mn}$  (Shinn y Sibley 1984),  $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Mn}$  (McKeever *et al.* 1986),  $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Eu}$  (Caldifño *et al.* 1989) y  $\text{CaF}_2:\text{Eu}:\text{Mn}$  (Caldifño *et al.* 1990) indican que se presenta algún ordenamiento preferencial de los iones cuando son introducidos en redes cristalinas apropiadas, éstos tienden a formar pequeños complejos agregados aún a muy bajas concentraciones de impurezas. Estos resultados vienen a reforzar el apoyo al criterio de radio iónico propuesto por Rubio y colaboradores (1985) para

explicar la alta eficiencia observada en la transferencia de energía; poco común para las bajas concentraciones empleadas.

La razón de transferencia de energía se puede estimar en forma similar a la utilizada en el caso del sistema NaCl:Eu:Mn, tomando en cuenta que el "rise time" de la emisión del manganeso que se encontró fue menor que 25 ns, obteniendo una razón de transferencia mayor que  $1.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  a la temperatura de 10 °K.

#### 4.2.1 MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA

Dado que las transiciones de  $\text{Cu}^+$  pueden ser parcialmente permitidas en los cristales y que las de  $\text{Mn}^{2+}$  son prohibidas, se puede esperar que el mecanismo para la transferencia de energía  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  que tiene lugar en las muestras estudiadas de NaCl sea del tipo de interacción eléctrica cuadrupolo-cuadrupolo. La razón de transferencia para este mecanismo está dada por (Dexter 1953):

$$W_{SA}^{QQ} = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4 \tau_s} Q_A \frac{\lambda^4 f_Q^2}{R_{SA}^{10} f_D^2} \Omega \quad (4.9)$$

donde  $\Omega$  es la integral de traslape de la banda de emisión del sensor con la banda de absorción del activador (ecuación 4.5) y los demás símbolos tienen el mismo significado dado en relación a las ecuaciones 4.3 y 4.4. La magnitud de la integral de traslape  $\Omega$  se calculó usando las formas de línea normalizadas para la emisión del  $\text{Cu}^+$  y la absorción del  $\text{Mn}^{2+}$  en la región de traslape, encontrando un valor de  $1.3 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ . Por otro lado,  $Q_A$  se estimó siguiendo el procedimiento empleado por A. Muñoz y Rubio (1988), el valor obtenido fue de  $4.8 \times 10^{-23} \text{ eV cm}^2$ . Con estos valores y tomando en cuenta que  $f_D \sim 10^{-7}$  y  $f_Q \sim 10^{-10}$  se encontró (de la ecuación 4.9) que la distancia de interacción crítica para la transferencia de energía es de  $\sim 15 \text{ \AA}$  a 300 °K. Entonces, dentro de la vida media

de la excitación del cobre únicamente aquellos iones de manganeso que se encuentren dentro de un radio de alrededor de 15 Å pueden ser sensibilizados.

Aunque la naturaleza de los complejos de Cu-Mn presentes en las muestras templadas en acetona no puede ser inferida de los datos obtenidos, es posible imaginar diferentes ordenamientos en donde los iones de Cu y Mn están separados por, a lo más, 15 Å en la red de NaCl. Algunos ejemplos simples son ilustrados en la figura 4.16. En estos complejos, la posición de la vacante catiónica creada por la introducción del  $Mn^{2+}$  en los halogenuros alcalinos no se representa por simplicidad. Sin embargo, es bien conocido (Watkins 1959) que las vacantes de sodio están asociadas mayoritariamente con iones de  $Mn^{2+}$  en posiciones de vecinos cercanos (NN) o próximos vecinos cercanos (NNN), formando complejos dipolares en la red de NaCl.

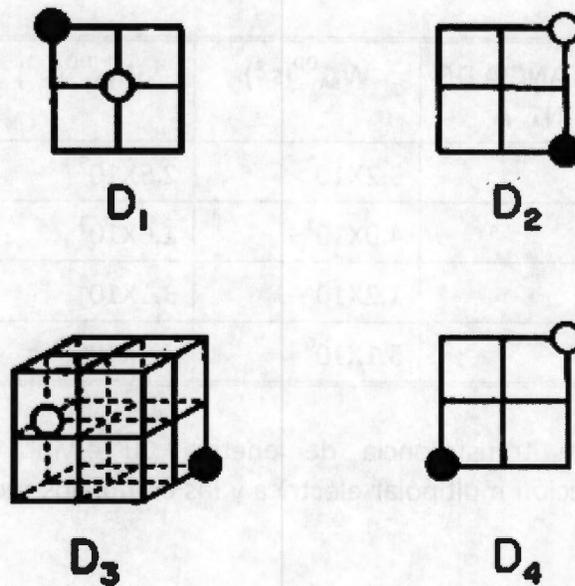


Figura 4.16. Cuatro de las configuraciones simples para los complejos de Cu-Mn en la red de NaCl que fueron considerados para calcular la razón de transferencia de energía vía mecanismos de interacción multipolar eléctrica.

La razón de transferencia de energía calculada vía un mecanismo de interacción eléctrica cuadrupolo-cuadrupolo se calculó usando las configuraciones de dímeros mostradas en la figura 4.16. Los resultados se presentan en la tabla I; de éstos se puede ver que los valores más razonables se obtienen empleando un mecanismo de interacción cuadrupolo-cuadrupolo para efectuar los cálculos. Debemos mencionar que también existe la posibilidad de que un mecanismo de intercambio (o superintercambio) sea el responsable de de la transferencia de energía Cu<sup>+</sup>→Mn<sup>2+</sup> en los pequeños complejos de impurezas. Sin embargo no se intentó una estimación de la razón de transferencia mediante este mecanismo, debido a que los cálculos son fuertemente dependientes de la integral de traslape de las funciones de onda de los electrones, en el sensor y en el aceptor, involucrados en la interacción de intercambio. De aquí se ve la importancia de usar expresiones exactas para las funciones de onda.

COMPLEJO	DISTANCIA DE INT. Å	$W_{SA}^{DD}(s^{-1})$	$W_{SA}^{DQ}(s^{-1})$	$W_{SA}^{QQ}(s^{-1})$
D <sub>1</sub>	3.98	$3.2 \times 10^2$	$2.5 \times 10^5$	$2.0 \times 10^8$
D <sub>2</sub>	5.62	$4.0 \times 10^1$	$1.6 \times 10^4$	$6.2 \times 10^6$
D <sub>3</sub>	6.89	$1.2 \times 10^1$	$3.1 \times 10^3$	$8.1 \times 10^5$
D <sub>4</sub>	7.95	$5.1 \times 10^0$	$9.9 \times 10^2$	$1.9 \times 10^5$

TABLA I. Razones de transferencia de energía Cu<sup>+</sup>→Mn<sup>2+</sup> calculadas usando mecanismos de interacción multipolar eléctrica y los complejos mostrados en la figura 4.16.

Aunque los cálculos anteriores son un tanto fenomenológicos, se puede ver que las predicciones más acordes con la razón de transferencia de energía Cu<sup>+</sup>→Mn<sup>2+</sup> estimada, sugieren que los iones de cobre y de manganeso, en las muestras templadas

en acetona, deben estar separados a lo más por 4 Å en la red de NaCl. Esta condición se satisface totalmente en los complejos  $D_1$ . Sin embargo, otros pequeños complejos agregados en los que un ion de cobre puede encontrarse rodeado por varios iones de manganeso ocupando posiciones de primeros vecinos, también pueden ser apropiados para dar cuenta de la razón de transferencia de energía  $Cu^+ \rightarrow Mn^{2+}$  estimada. Adicionalmente a los complejos mostrados en la figura 4.16, se espera que en los cristales que fueron sometidos a tratamientos de templado relativamente suaves, existan agregados de mayor orden.

Por otro lado, los agregados de impurezas aumentaron cuando los cristales templados fueron almacenados a temperatura ambiente. Se observa que en este proceso, la emisión del cobre decrece en beneficio de la emisión del  $Mn^{2+}$  conforme transcurre el tiempo entre el templado y la medición. La cinética de ambas bandas de emisión se presenta en la figura 4.17 para un cristal que fue calentado 1 h a 873 °K y luego templado rápidamente en acetona.

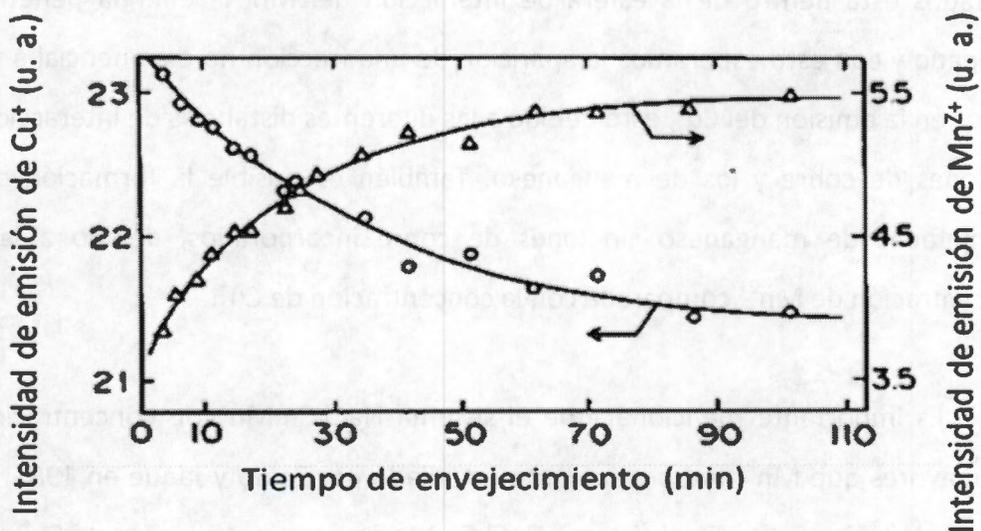


Figura 4.17. Evolución de las intensidades de las emisiones de  $Cu^+$  y  $Mn^{2+}$  observadas en un cristal de NaCl templado en acetona, como función del tiempo de envejecimiento a temperatura ambiente.

Las medidas de vida media efectuadas durante el envejecimiento a temperatura ambiente muestran que el esquema de decaimiento de la fluorescencia del  $\text{Cu}^+$  consiste de un decaimiento exponencial puro con un valor de vida media asociada de 38  $\mu\text{s}$  para tiempos de envejecimiento hasta  $\sim 6$  h. Sin embargo para tiempos de envejecimiento mayores, se observó una porción no exponencial al inicio, seguida por el decaimiento intrínseco.

Todos estos datos pueden explicarse considerando que los iones de  $\text{Cu}^+$  aislados, los dipolos IV de  $\text{Mn}^{2+}$  y pequeños agregados de Cu-Mn son los complejos que mayoritariamente existen en los cristales de NaCl después de que fueron templados violentamente en acetona; pero los pequeños agregados de Cu-Mn actúan como eficientes centros de nucleación para los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  induciendo agregados más complejos y fases precipitadas en las que algunos iones de  $\text{Cu}^+$  pueden quedar inmersos. En estos agregados más complejos una gran fracción de iones de Cu excitados esta dentro de la esfera de interacción del Mn, la energía penetra en el agregado y con esto esperamos la aparición de una fracción no exponencial a tiempos cortos en la emisión del  $\text{Cu}^+$ , esto debido a las diferentes distancias de interacción entre los iones de cobre y los de manganeso. También es posible la formación de fases precipitadas de manganeso sin iones de cobre incorporados, debido a la mayor concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  comparada con la concentración de  $\text{Cu}^+$ .

Es importante mencionar que el sistema NaCl:Cu:Mn con concentraciones de  $\text{Cu}^+$  mayores que  $\text{Mn}^{2+}$  fue previamente estudiado por Zaldo y Jaque en 1985; en este trabajo de tesis se estudió el sistema NaCl:Cu:Mn con concentraciones de  $\text{Cu}^+$  menores que la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$ . Zaldo y Jaque presentan los espectros de emisión y de excitación del sistema NaCl:Cu:Mn obtenidos en cristales "as-grown" y cristales muy

envejecidos. Inferen que los iones de  $Mn^{2+}$  están incorporados dentro de los precipitados de  $Cu^+$  que se encuentran en ambos tipos de muestras. También observaron una eficiente transferencia de energía. Esta información, junto con la presentada aquí (Muñoz *et al.* 1990), establece una caracterización muy completa de las propiedades ópticas del sistema NaCl:Cu:Mn bajo diferentes condiciones experimentales.

Se puede concluir que los datos espectroscópicos presentados sugieren que los pequeños complejos Cu-Mn se forman en la red de NaCl aún a muy bajas concentraciones de iones de  $Cu^+$  y de iones de  $Mn^{2+}$ , a pesar de que el cristal sea sometido a severos tratamientos de templado. Este agrupamiento preferencial también puede explicarse mediante el criterio de radio iónico. Además, dicho criterio parece ser una herramienta muy valiosa en el diseño de materiales luminiscentes con alta eficiencia y en cristales empleados para la generación de radiación láser.

En la última década del siglo XX, la tendencia era encontrar materiales que presentaran mejores características tecnológicas que los halogenuros alcalinos, en particular materiales en los que se pudieran incorporar mayores cantidades de impurezas ópticamente activas, con mayor dureza y resistencia a condiciones ambientales; se desarrolló un intenso estudio centrado alrededor de las propiedades ópticas de las tierras raras y de los metales de transición, ejemplo de ello es el trabajo desarrollado con  $Eu^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  cuyas propiedades luminiscentes les han permitido pasar al nuevo siglo, manteniendo el interés de muchos grupos de investigación que los siguen estudiando actualmente en múltiples y variados materiales tales como:  $(Ba,Ca)_2SiO_4:Eu^{2+},Mn^{2+}$  (Nam-Sik Choi *et al.* (2010)),  $Ca_9Y(PO_4)_7:Ce^{3+},Mn^{2+}$ , (Chien-Hao Huang *et al.* (2010) I ), para sistemas de iluminación;  $Ca_9Y(PO_4)_7:Eu^{2+},Mn^{2+}$ , (Chien-Hao Huang *et al.* (2010) II),

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  (Woan-Jen Yang *et al.* (2005),  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  (Shi Ye *et al.* (2008)),  $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  (Xin Min Xang *et al.* (2009)),  $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  (Linghong Yi *et al.* (en prensa 2010)) como diodos emisores de luz blanca "UVLEDs";  $\text{Nd}:\text{Cr}:\text{GSGG}$  (gadolinio scandio galio garnet), (Hartmann y Rotman (1989)) materiales activos para la construcción de láseres de estado sólido; por citar algunos ejemplos. En estos trabajos la intención es encontrar materiales más eficientes para la conversión de luz UV a luz visible y un interés muy importante es el que pueda ser empleada en iluminación, pues según datos del US Department of Energy 2006, un aumento de 1% en la eficiencia de conversión UV-luz en este sector, equivale a un ahorro de 2 billones de dólares para la economía estadounidense.

#### 4. 3 APLICACION TECNOLOGICA DEL SISTEMA $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$

Hasta ahora, el grupo de investigación en propiedades ópticas de la UAM-I, ha realizado una gran cantidad de investigación básica relacionada con las propiedades ópticas de halogenuros alcalinos contaminados con iones del grupo de las tierras raras y de los metales de transición; de particular importancia ha sido el estudio de las propiedades ópticas del sistema  $\text{NaCl}:\text{Eu}:\text{Mn}$  dado que en este sistema, como ya ha sido mencionado antes, se presenta un eficiente proceso de transferencia de energía entre los iones de europio y los iones de manganeso; de forma tal que si se excitan con luz ultravioleta, en cualquiera de las bandas de absorción del  $\text{Eu}^{2+}$ , se produce una eficiente conversión de la luz UV en luz visible. En particular, se obtiene una gran banda de emisión rojo-naranja (figura 4.1) proveniente de la transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$ . Por otro lado, en los últimos años la comunidad científica ha mostrado un gran interés en el estudio de la capa de ozono del planeta que, como sabemos, es el gran filtro natural que impide el paso de algunas componentes de radiación ultravioleta

del espectro solar (particularmente dañinas al ser humano). Se ha encontrado que la contaminación atmosférica ha propiciado la formación de agujeros (principalmente en los polos) en la capa de ozono. Por esta razón, hoy en día, es muy importante monitorear la radiación UV que puede estar llegando a la superficie terrestre; para esto es indispensable contar con instrumentos que nos permitan detectar la presencia de dicha radiación. El estudio básico del sistema NaCl:Eu:Mn que ha realizado el grupo de investigación en propiedades ópticas de la UAM-I permite, por primera vez, hacer una aportación tecnológica en esta dirección. A continuación se describe la construcción de un detector para radiación UV ambiental, muy económico, basado en el sistema NaCl:Eu<sup>2+</sup>:Mn<sup>2+</sup>.

#### 4.3.1 CONSTRUCCION DE UN DETECTOR DE RADIACION U.V. AMBIENTAL BASADO EN EL SISTEMA NaCl:Eu<sup>2+</sup>:Mn<sup>2+</sup>

El principio de operación de este detector consiste en exponer un cristal de NaCl:Eu:Mn a la radiación solar. Si dicha radiación contiene componentes ultravioleta en las bandas de absorción del Eu<sup>2+</sup> (figura 4.18), el cristal de NaCl:Eu:Mn presentará la emisión roja-naranja característica del proceso de transferencia de energía Eu→Mn (figura 4.1) que se puede detectar fácilmente con un diodo de silicio de bajo costo.

En la figura 4.19 se presenta un esquema del detector de radiación U.V. propuesto. Consta de un cuerpo: **(1)** construido a partir de una barra de latón de 2.5 pulgadas de diámetro; un soporte **(2)** en donde se coloca el cristal de NaCl:Eu:Mn **(3)** y los diodos detectores **(4)** en la configuración mostrada, este soporte se puede mover verticalmente (para enfocar) por medio de una combinación resorte-tornillo **(8 y 9)**; en el mismo cuerpo **(1)** se coloca un filtro interferencial **(5)** que permite el paso de la

componente de luz seleccionada del espectro solar; finalmente se tiene una tapa (6) que soporta una lente plano-convexa (7) la cual nos permite enfocar la luz sobre el cristal de NaCl. Cuando incide luz U.V. que excita al europio, se produce la emisión del manganeso, esta emisión es detectada por los diodos (4) que la convierten en una señal eléctrica y ésta sale por las terminales (10). Dicha señal se amplifica y acondiciona para luego ser medida en forma de voltaje con un multímetro convencional.

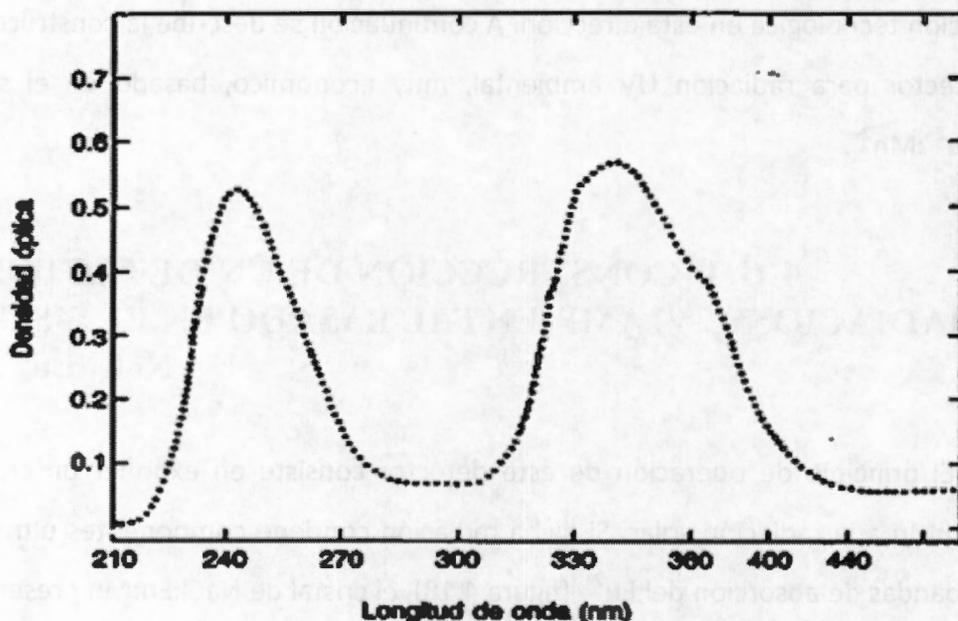


Figura 4.18. Espectro de absorción óptica tomado a temperatura ambiente en el sistema NaCl: Eu<sup>2+</sup> (Rubio 1986).

El monocristal de NaCl:Eu:Mn empleado como transductor debe contener concentraciones pequeñas tanto de sensores como de activadores. Esto debido a que, como es bien conocido (Muñoz A. 1985), las impurezas divalentes en los halogenuros alcalinos tienen una gran movilidad; lo que da lugar a la formación de agregados y fases precipitadas que traen como consecuencia que las propiedades ópticas no sean estables; este hecho limita el valor tecnológico de los halogenuros alcalinos contaminados con impurezas divalentes. Afortunadamente estas limitaciones se

pueden evitar utilizando pequeñas concentraciones de impurezas y sometiendo los cristales a un tratamiento térmico que nos permita estabilizar las propiedades ópticas del sistema. En este caso se eligieron concentraciones de 5 y 13 ppm De  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivamente; y como tratamiento térmico recomendado (por los resultados mostrados en las figuras 4.8 y 4.9), un envejecimiento a temperatura ambiente de al menos 500 h, partiendo de un cristal templado en aire, que tiene un proceso de estabilización óptica más rápido.

Por otro lado, la lente plano-convexa seleccionada fue de sílica fundida grado U.V. con una distancia focal de 33 mm y un diámetro de 2.54 cm.; modelo 41329 del catálogo de óptica y filtros de ORIEL CORPORATION. Esta lente se seleccionó porque permitía hacer un diseño con dimensiones adecuadas para el resto de los componentes involucrados.

Los filtros interferenciales que se utilizan en este equipo son filtros de banda angosta (diámetro de 1") del catálogo de ORIEL CORPORATION, que tienen un ancho de banda (a la mitad de la altura del pico) de 10 nm para luz comprendida en el intervalo de 250-390 nm; que es la región de interés. Los modelos dependen de la longitud de onda del pico y van desde el modelo 53340 para el filtro con pico centrado en 250 nm hasta el modelo 53425 para aquél con pico en 390 nm. Adicionalmente, se adecuó el diseño del detector para colocar filtros de densidad neutral entre la lente y el filtro interferencial en aquellos casos en que sea requerido; estos filtros también tienen 1" de diámetro y son fabricados por ORIEL CORPORATION, los modelos dependen de la densidad y van del 50490 al 50570.

**SISTEMA PARA MEDICION DE RADIACION ULTRAVIOLETA  
EN LA REGION ACTINICA DEL ESPECTRO SOLAR  
TRANSDUCTOR NaCl:Eu<sup>2+</sup>Mn<sup>2+</sup>**

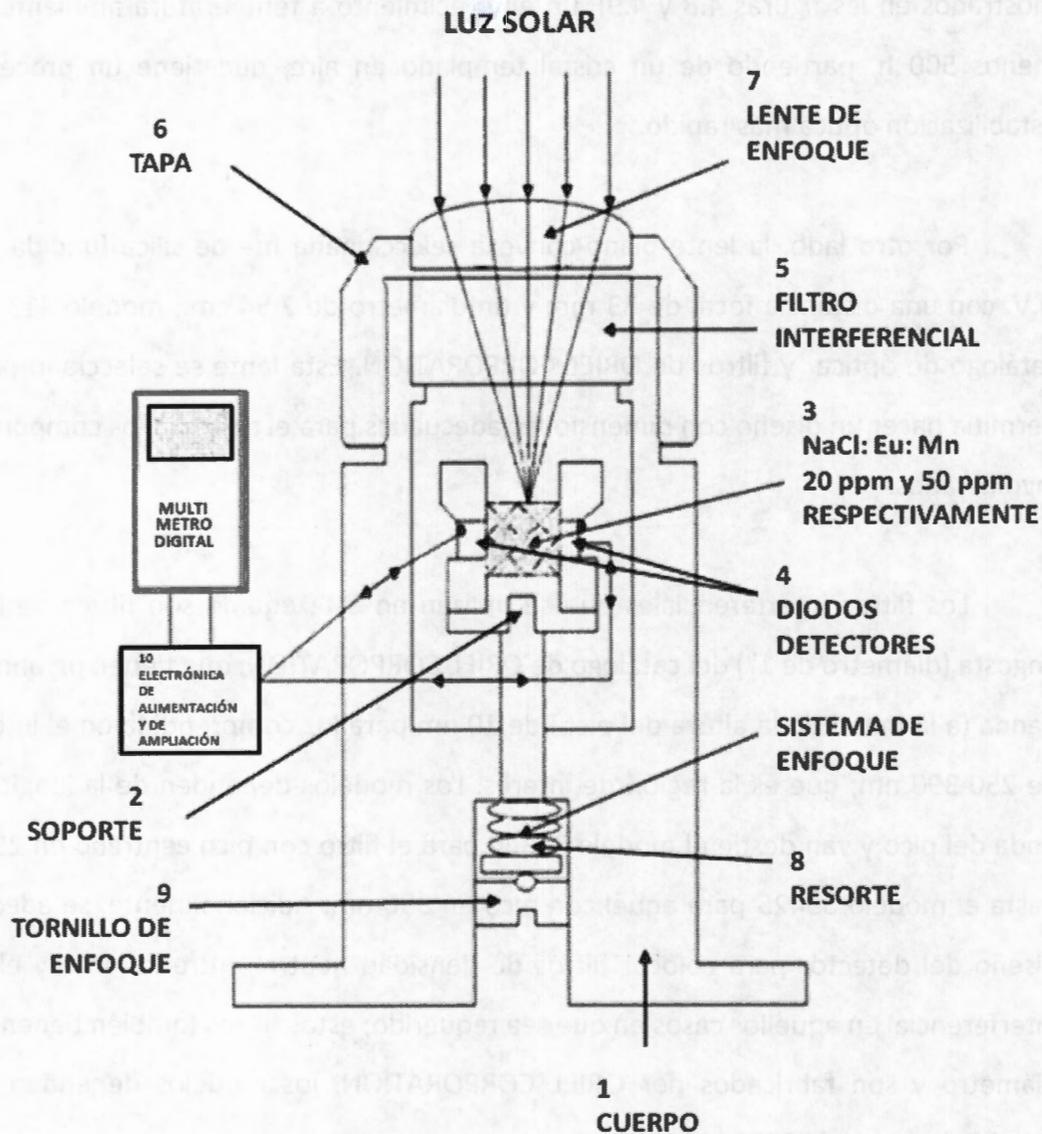


Figura 4.19. Diagrama del detector de radiación ultravioleta desarrollado en este trabajo, a partir del sistema NaCl: Eu<sup>2+</sup>:Mn<sup>2+</sup>.

Como detectores para la luz del  $Mn^{2+}$  se emplearon dos fotodiodos de silicio S1133 de HAMAMATSU. Estos diodos tienen la ventaja de ser de muy bajo costo y su respuesta espectral (Figura 4.20) traslapa perfectamente con la emisión del manganeso en NaCl: Eu: Mn.

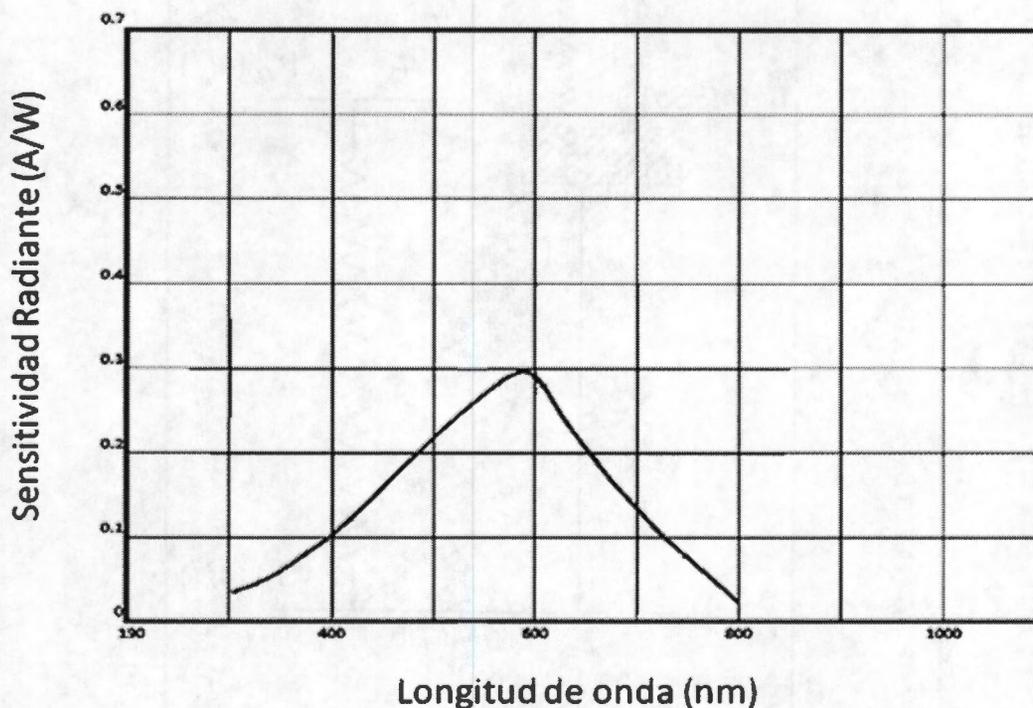


Figura 4.20. Respuesta espectral del fotodiodo de silicio S1133 de HAMAMATSU.

En relación al detector desarrollado, debemos decir que está limitado a radiaciones ubicadas en alguna de las bandas de absorción del  $Eu^{2+}$  (figura 4.18), ya que debido al mecanismo de des-excitación del europio también es posible producir transferencia de energía  $Eu \rightarrow Mn$  excitando en la banda de absorción de alta energía (nivel  $E_g$ ), pues ésta se des-excita en forma no radiativa (Rubio 1986) al nivel  $T_{2g}$  como se muestra en la figura 4.21.

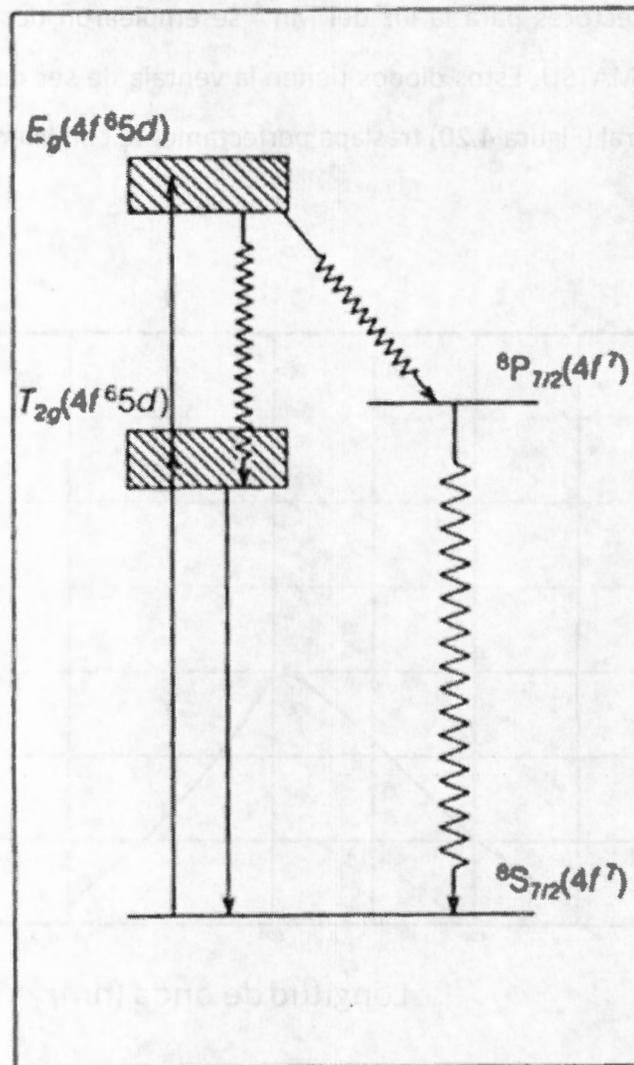
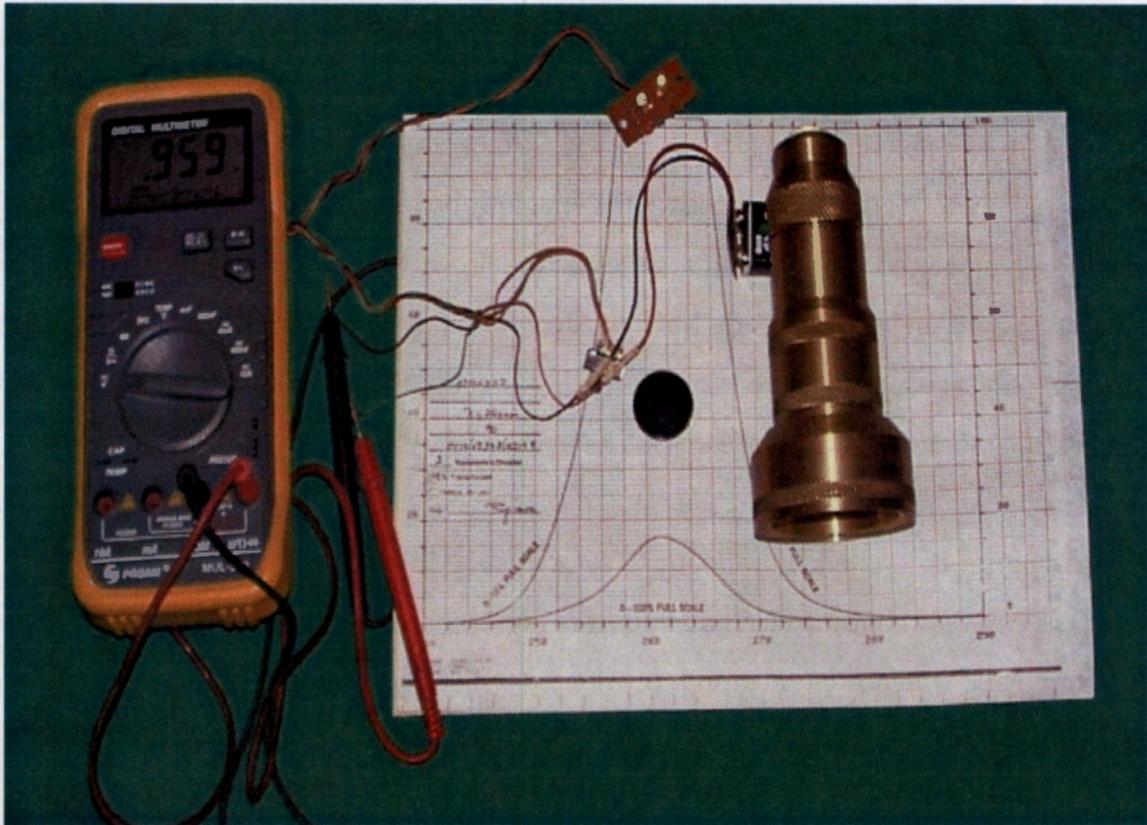


Figura 4.21. Mecanismo de decaimiento del nivel excitado  $E_g$  de la configuración  $4f^65d$  del  $\text{Eu}^{2+}$ . Los dos caminos mostrados son de naturaleza no radiativa.

Concluimos que el sistema  $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  se puede utilizar como un eficiente transductor de luz para construir un detector de radiación ultravioleta con un espectro muy amplio (220-400 nm), de forma económica y sencilla. A continuación se muestra una fotografía del prototipo:



Equipo diseñado y construido para medir radiación ultravioleta en la región actínica del espectro solar. Se emplea un cristal de  $\text{NaCl:Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  como convertidor óptico para transformar la luz ultravioleta en luz roja, la cual se detecta con un foto-diodo convencional muy económico.

## CONCLUSIONES

La hipótesis usual de una distribución al azar de impurezas no es adecuada para explicar los resultados encontrados en este trabajo; la fuerte emisión del manganeso que se observa en los cristales de NaCl:Eu:Mn y NaCl:Cu:Mn (con bajas concentraciones de impurezas) después de haber sido sometidos a un proceso de templado muy severo, en acetona, solo se puede explicar si los iones Eu y Mn, y Cu y Mn tienen una tendencia a permanecer juntos en el cristal de NaCl formando parejas Eu-Mn y Cu-Mn. Este hecho no es acorde con lo encontrado por Taylor *et al.* (1981); en él establece que para cristales con baja concentración de impurezas un tratamiento térmico de 1h a 873 °K y un templado rápido en acetona previene la agregación durante el proceso de enfriamiento y es válido suponer una distribución estadística de impurezas. Con esto, la distancia entre sensores y activadores sería suficientemente grande de tal forma que el proceso de transferencia de energía (Eu→Mn o Cu→Mn) no se observaría; en los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo, siempre se observó transferencia de energía después del templado en acetona, lo que permitió concluir que los pares Eu-Mn y Cu-Mn se forman realmente de manera preferencial en NaCl.

El procedimiento de templado influye fuertemente en el número de parejas sensor-activador que se pueden lograr; esto queda de manifiesto en los espectros de emisión, donde se observa que la emisión del Manganese siempre está presente, pero su intensidad es mayor cuando el templado es lento (aire), siguiendo (en orden decreciente) el templado en un bloque masivo de cobre, posteriormente el templado en nitrógeno líquido o alcohol y finalmente el templado más rápido que fue posible, en acetona. Es importante aclarar que el templado rápido fue tan violento que los cristales se fracturaban al contacto con la acetona; aún así la banda roja en el espectro de

emisión de las muestras estudiadas es evidencia de la persistencia de parejas sensor-activador.

En este trabajo se hace una estimación, por vez primera, del número de parejas Eu-Mn o Cu-Mn en NaCl, proponiendo un modelo de dos niveles para el sensor y para el activador que incorpora la información experimental obtenida.

Los resultados encontrados apoyan la validez del criterio de radio iónico; este puede servir de guía para la elección adecuada de matrices cristalinas y de impurezas en el diseño de materiales ópticos, donde se garantice la cercanía entre sensores y activadores y así favorecer las interacciones electrodinámicas y el proceso de transferencia de energía que finalmente impacta en la eficiencia de emisión del material luminiscente.

Cuando los cristales se envejecieron a temperatura ambiente después del templado, los pares Eu-Mn fueron los complejos agregados que mayormente se formaron a tiempos cortos de este proceso. En estos pares la transferencia de energía del europio al manganeso es tan eficiente que disminuye fuertemente la emisión del europio. Conforme el tiempo de envejecimiento aumenta, se forman grandes agregados. Estos agregados (o fases precipitadas) son de dos tipos:

- a).- Aquellos que están compuestos únicamente por iones de manganeso.
- b).- agregados de manganeso en los que se encuentran algunos iones de europio.

Los datos presentados sugieren que los sistemas NaCl:Eu:Mn y NaCl:Cu:Mn pueden ser materiales muy útiles para emplearse en dispositivos ópticos de conversión de luz U.V. en luz visible.

El sistema NaCl:Eu:Mn se puede emplear como transductor para la detección de radiación ultravioleta mediante la construcción de un instrumento económico con electrónica convencional y que emplea el NaCl:Eu:Mn como transductor.

Resumiendo, los resultados del trabajo de investigación realizado permiten afirmar que hay parejas sensor-activador que no se pueden separar aún mediante los tratamientos térmicos más agresivos, pues se observa un eficiente proceso de transferencia de energía en estas condiciones. Este resultado contribuye a reforzar el "criterio de radio iónico" y aporta avances en el entendimiento del fenómeno de transferencia de energía en halogenuros alcalinos y en los fundamentos para el diseño de materiales con propiedades ópticas interesantes y fue detonante para el fuerte desarrollo de tecnologías relacionadas con la luz a partir de la última década del siglo veinte como puede verse en la gran cantidad de artículos publicados sobre luminiscencia en diversos materiales.

## REFERENCIAS

- Aceves R., M. A. Camacho, U. G. Caldiño, A. F. Muñoz and J. O. Rubio, *Journal of Physics: Condensed Matter* 7, 9675 (1995).
- Allen S. C. and Andrew J. Steckl, *Applied Physics Letters* 92, 143309 (2008).
- Bertolaccini M., P. Gagliardelli, G. Padovini, *Journal of Luminescence*, 14, 281 (1976).
- Blasse G., *Philips Res. Rep.* 24, 131, (1969).
- Bosi Leonardo, Daniella Gallo, Marco Zelada, *Chemical Physics Letters*, 251, 335 (1996).
- Caldiño G.U., A. Muñoz F., and J. Rubio O., *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2, 6071 (1990).
- Caldiño G.U., C. de la Cruz, G. Muñoz H. and J. Rubio O., *Solid State Communications* 69, 347 (1989).
- Camarillo E. and J. Rubio O., *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1, 4873 (1989).
- Camarillo G. Enrique, Tesis Doctoral UNAM (1989).
- Carlson B.C. and Rusbroke G.S., *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 46, 626 (1950).
- Chermette H., and C. Pedrini, *Journal of Chemical Physics*, 75, 1869 (1981).
- Chermette H., and C. Pedrini, *Journal of Chemical Physics*, 77, 2460 (1982).
- Chien-Hao Huang, Te-Wen Kuo, and Teng-Ming Chen, *Applied Materials & Interfaces*, 2, 1395 (2010 I).
- Chien-Hao Huang, Teng-Ming Chen, Wei-Ren Liu, Yi-Chen Chiu, Yao-Tsung Yeh, and Shyue-Ming Jang, *Applied Materials & Interfaces*, 2, 259 (2010 II)
- Cywinski R., R. Fava, M. Manfredi and E. Mugenski, *Physica Status Solidi (b)* 143, 433 (1987).
- Dexter D. L., *Journal of Chemical Physics*, 21, 836 (1953).
- Di Bartolo Baldassare, *Optical Interactions in Solids*, Ed. J. Wiley, (1968).
- Förster T., *Annalen der Physik*, 6, 55 (1948).
- Förster T., *Z. Elektrochem*, 53, 93 (1949 I).
- Förster T. *Z. Naturforsch*, 49, 321 (1949 II).
- Hartman, F.X., Rotman, S.R., *Chemical Physics Letters*, 163, 437 (1989).
- Henderson B. and Imbusch G. F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press Oxford (1989).
- Hernández J. A., E. G. Camarillo, G. Muñoz, C. J. Flores, E. B. Cabrera, F. Jaque, J.

- J. Romero, J. García Solé and H.S. Murrieta, *Optical Materials* 17, 491 (2001).
- Hernández A. J., W.K. Cory and J. Rubio O., *Japanese Journal of Applied Physics*, 18, 533 (1979).
  - Hernández A.J., W.K. Cory and J. Rubio O., *Journal of Chemical Physics*, 72, 198 (1980).
  - Hernández A.J., F.J. López, H. Murrieta S. and J. Rubio O., *Journal of Physical Society of Japan*, 50, 225 (1981).
  - Inabe K. and N. Takeuchi, *Japanese Journal of Applied Physics*, 17, 831 (1978).
  - Kushida T., *Journal of Physical Society of Japan*, 34, 1318 (1973).
  - Linghong Yi, Liya Zhou, Fuzhong Gong, Yuwei Lan, Zhangfa Tong, Jianhua Sun, *Material Science and Engineering B* (2010) en prensa.
  - McCall S. L., and Hahn, E. L., *Physical Review* 183, 457 (1969).
  - McClure Donald S. and Catherine Weaver, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52, 81, (1991).
  - McKeever S.W.S., B. Jassemnejad, J.F. Landreth, and M.D. Brown, *Journal of Applied Physics*, 60, 1124 (1986).
  - Moreno M, F. Rodríguez, and J.A. Aramburu, *Physical Review B*, 28, 6100 (1983).
  - Muñoz A.F. "Solución a la controversia dímero vs. trímero en el proceso de agregación inicial de impurezas divalentes en halogenuros alcalinos", Tesis de Maestría, UAMI (1985).
  - Muñoz A.F. Tesis doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (1988).
  - Muñoz A.F., G. Muñoz H. and J. Rubio O., *Physical Review B*, 41, 15, (1990 II).
  - Muñoz H.G. and J. Rubio O., *Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials*, 18, 557 (1989).
  - Murrieta H.S., J Hernández A. y J. Rubio O., *Kinam*, 5, 75, 1983.
  - Nam-Sik Choi, Kwan-Wong Park, Boo-Won Park, Xin-Min Zhang, Jong-Su Kim, Patrick Kung, Seongsin Margaret Kim, *Journal of Luminescence*, 130, 560 (2010).
  - Powell R.C. and Blasse G., *Structure and Bonding* 42, 6100 (1980).
  - Pedrini C., and B. Jacquier, *Journal of Physic C: Solid State Physics*, 13, 4791 (1980).
  - Ramos-Lara F., A. Lira C., M. O. Ramírez, M. Flores, R. Arroyo and U. Caldiño, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, 7951 (2006).
  - Rodríguez F., Moreno M., Jaque F. and López F.J., *Journal of Chemical Physics* 78, 73 (1983).
  - Rubio O. J., E. Muñoz P., G. Aguilar S., *Journal of Chemical Physics* 61, 5273 (1974).
  - Rubio O. J., Murrieta H.S., E. Muñoz P., J. Boldu O. y G. Aguilar S., *Journal of Chemical Physics* 63, 4222 (1975).

- Rubio O.J., Murrieta H.S., Powell R.C. and Sibley W.A. *Physical Review B*, 31, 59 (1985).
- Rubio Oca Julio, *Ciencia*, 37, 169 (1986).
- Rubio O.J., A. Muñoz F. and J. García M., *Physical Review B*, 36, 8115 (1987).
- Rubio O.J., A. Muñoz F., C. Zaldo, and H. Murrieta S., *Solid State Communications*, 65, 251 (1988).
- Rubio O.J., A. Muñoz F., G. Muñoz H. and M.E. López-Morales, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 21, 2059 (1988).
- Rubio Oca Julio, *Revista Mexicana de Física*, 35, 4, 552 (1989 I).
- Rubio O.J., *Physical Review B*, 39, 1962 (1989).
- Rubio O.J., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52, 101 (1991).
- Sosa R. F., E. R. Alvarez, M. A. Camacho, A. F. Muñoz and J. O. Rubio, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7, 6561 (1995).
- Shi Ye, Zhong-Shi Liu, Jia-Guo Wang, Xi-Ping Jing, *Materials Research Bulletin*, 43, 1057 (2008).
- Shinn M.D. and W.A. Sibley, *Physical Review B*, 29, 3834 (1984).
- Taylor G.C., J.E. Strutt and E. Lilley, *Physica Status Solidi (a)* 67, 263 (1981).
- Verstegen J. M. P. J., *Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 121, 1623 (1974 I).
- Verstegen J. M. P. J., D. Radielovic and L.E. Vrenken, *Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 121, 1627 (1974 II).
- Watkins G.D., *Physical Review* 113, 79 (1959).
- Weber M.J., *Physical Review B*, 4, 2932 (1971).
- Woan-Jen Yang, Liyang Luo, Teng-Ming Chen and Niann-Shia Wang, *Chemistry of Materials* 17, 3883 (2005).
- Wright J.C., in *Topics of Applied Physics*, Ed. by F.K. Fong, Springer-Verlag, Berlin, 239 (1976).
- Yokota M. and Tanimoto O., *Journal of the Physical Society of Japan*, 22, 779 (1967).
- Zhang X. M., Wen Li. L. and Hyo Jin Seo, *Physics Letters A*, 373, 3486 (2009).

## **ANEXO 1**

### **LOS MATERIALES CONTAMINADOS CON TIERRAS RARAS Y IONES DE METALES DE TRANSICIÓN (EL CASO DEL $\text{Eu}^{2+}$ Y DEL $\text{Mn}^{2+}$ )**

Los bellos colores de las piedras preciosas han sido muy apreciados por todas las sociedades y los metales se han empleado por cientos de años para fabricar espejos. Sin embargo, la explicación científica para estos fenómenos se ha dado en tiempos relativamente recientes. Actualmente, aunque continúa el proceso para entenderlos, lo que se sabe permite hacer uso de los rubíes, los zafiros y materiales especialmente diseñados para hacer láseres de estado sólido de alta potencia, sistemas de iluminación de alta eficiencia, pantallas de plasma, etc. Con la llegada de los semiconductores inorgánicos y orgánicos se dio la posibilidad de crear la moderna industria de la optoelectrónica. El progresivo camino de la ciencia y la tecnología mantiene perenemente este campo del conocimiento vivo y activo, muestra de ello son los materiales tricolor, las lámparas de bajo consumo y las pantallas de plasma, como mencionamos antes.

Se puede afirmar que desde el paleolítico el hombre ha utilizado fuentes de luz artificial: el fuego; en 1879 se inicia la industria de la iluminación eléctrica con la invención por Edison de la lámpara incandescente, en 1900 Peter Cooper Hewitt patentó la lámpara de vapor de mercurio y 38 años más tarde General Electric y Westinghouse Electric Corporation introdujeron al mercado masivo la lámpara fluorescente, en donde la luz emitida por una lámpara de descarga de vapor de mercurio a baja presión incide sobre un material (comúnmente llamado fosforo) que recubre la parte interior del tubo de la lámpara y que emite una luz blanca. Este punto en el tiempo, marca el inicio para una gran cantidad de investigaciones cuya

finalidad es el desarrollo de materiales luminiscentes, pues la lámpara fluorescente emplea la fotoluminiscencia excitada por la emisión UV del vapor de mercurio en un halofosfato de calcio contaminado con antimonio y manganeso; y lo más importante, mucho más eficiente que la lámpara incandescente. 36 años después de la introducción de la lámpara fluorescente Verstegen (1974 I) publica un estudio de un grupo de materiales luminiscentes basados sobre redes hexagonales de aluminatos y gallatos contaminados con  $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Tb^{3+}$  o combinaciones de estos, y encontró que algunos de ellos tienen muy alta eficiencia y buena dependencia con la temperatura; también publicó otro artículo junto con Radielovic y Vrenken (Verstegen *et al* (1974 II)) en donde propusieron una nueva generación de lámparas fluorescentes "deluxe" con mayor eficiencia y mejor composición espectral, pues se construyen utilizando tres "fósforos" para obtener tres regiones espectrales en aluminatos hexagonales: emisión azul centrada en 450 nm empleando (Ba, Eu) $Mg_2Al_{16}O_{27}$ , emisión verde centrada en 540 nm con (Ce, Tb) $MgAl_{11}O_{19}$  y emisión rojo-naranja centrada en 610 nm utilizando  $(Y, Eu)_2O_3$ , éstos resultados fueron muy importantes para el desarrollo de la industria de la iluminación.

Los halogenuros alcalinos han sido, tradicionalmente, el caballo de batalla en la física del estado sólido para entender algunos fenómenos debido a la sencillez de su estructura. En particular, el importante papel que juegan los procesos de migración y transferencia de energía en nuevos materiales doblemente contaminados para láseres de estado sólido, nuevos materiales luminiscentes para la producción de lámparas, los marcadores ópticos en la medicina y la biología, etc., renovaron el interés en el estudio de los mecanismos de interacción entre impurezas óptica a partir de la década de los 80. Las antiguas teorías para la transferencia de energía (Förster 1948, 1949 I, 1949 II; Dexter 1953) asumían una distribución aleatoria de sensores y activadores en el cristal, sin embargo Rubio *et al.* (1985)

obtienen nuevas evidencias experimentales sobre el fenómeno de transferencia de energía en NaCl:Eu:Mn que no pueden ser explicadas con la hipótesis de distribución aleatoria y ellos sugieren que el Europio y el Manganeso en NaCl tienden a estar juntos para disminuir el campo de esfuerzos en la matriz cristalina; de esta forma logran explicar la eficiente transferencia de energía en cristales con muy baja concentración de impurezas. Proponen un criterio de radio iónico en donde “si la suma de los radios de las impurezas (sensor, activador) es cercana al doble del radio iónico del catión que sustituyen, entonces el sensor y el activador se acoplaran a través de un halógeno” y con esto se favorece el proceso de transferencia de energía entre iones ópticamente activos. Con la intención de obtener evidencias adicionales y validar este criterio se inició un intenso trabajo en el laboratorio de espectroscopía de magneto-óptica del Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa; este trabajo de tesis formó parte de ese esfuerzo (Rubio *et al.* 1988, G. Muñoz H. y J. Rubio O. 1989, A. Muñoz *et al.* 1990, R. Sosa *et al.* 1995, R. Aceves *et al.* 1995, J A Hernández *et al.* 2001, F. Ramos-Lara *et al.* 2006). Como resultado se llegó a establecer que el criterio del radio iónico podría servir de guía para el diseño de nuevos y más complicados materiales que se pudieran utilizar como eficientes convertidores ópticos y/o materiales activos para la construcción de láseres de estado sólido o sistemas de iluminación.

Hacia finales de los 80 y en la década de los 90, se desarrolló un intenso trabajo de investigación sobre procesos de transferencia de energía en materiales más complicados. En 1989 Hartman y Rotman estudian la transferencia de energía no radiativa por interacción de intercambio en Nd:Cr:GSGG (gadolinio scandio galio garnet) y establecen que hay un apareamiento preferencial que está de acuerdo con el “criterio de radio iónico”; en esos años la tendencia era encontrar materiales que presentaran mejores características tecnológicas que los halogenuros alcalinos, en

particular materiales en los que se pudieran incorporar mayores cantidades de impurezas ópticamente activas, con mayor dureza y resistencia a condiciones ambientales; por lo que se desarrolló un intenso estudio centrado alrededor de las propiedades ópticas de las tierras raras y de los metales de transición, ejemplo de ello es el trabajo desarrollado con  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  cuyas propiedades luminiscentes les han permitido pasar al nuevo siglo, manteniendo el interés de muchos grupos de investigación que los siguen estudiando actualmente en múltiples y variados materiales ( $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$  Xin Min Zhang et al 2009;  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$  Yang ZP et al 2007;  $\text{NaCaPO}_4$  Yang ZP 2008,  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (M= Ca, Sr, Ba) Duan CJ 2008;  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$  Sung HJ 2007; etc.), en estos trabajos la intención es encontrar materiales más eficientes para la conversión de luz UV a luz visible que pueda ser empleada en iluminación, pues según datos del US Department of Energy 2006, un aumento de 1% en la eficiencia de conversión UV-luz para iluminación, equivale a un ahorro de 2,000 millones de dólares para la economía estadounidense.

Con el inicio del siglo XXI, después de más de 100 años de iluminación eléctrica y más de 50 años de iluminación fluorescente, aparece como campo emergente la tecnología de iluminación de estado sólido (SSL) como una alternativa, competitiva en costo y eficiencia a la iluminación eléctrica convencional. En esta se emplea como fuente de fotones un diodo emisor de luz en la región UV y se hace incidir sobre un fósforo ópticamente activo, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) y la Asociación para el desarrollo de la optoelectrónica (OIDA) han fijado como metas a).- para la DOE, reproducir el espectro de la luz solar con un sistema que tenga un 50% de eficiencia y b).- la OIDA pretende desarrollar un sistema que proporcione 200 lm/W para 2020 (Steven C. Allen y Andrew J. Steckl 2008).

El sistema en mente es el “phosphor-converted light emitting diode (pcLED) cuya configuración se muestra en la figura 1.

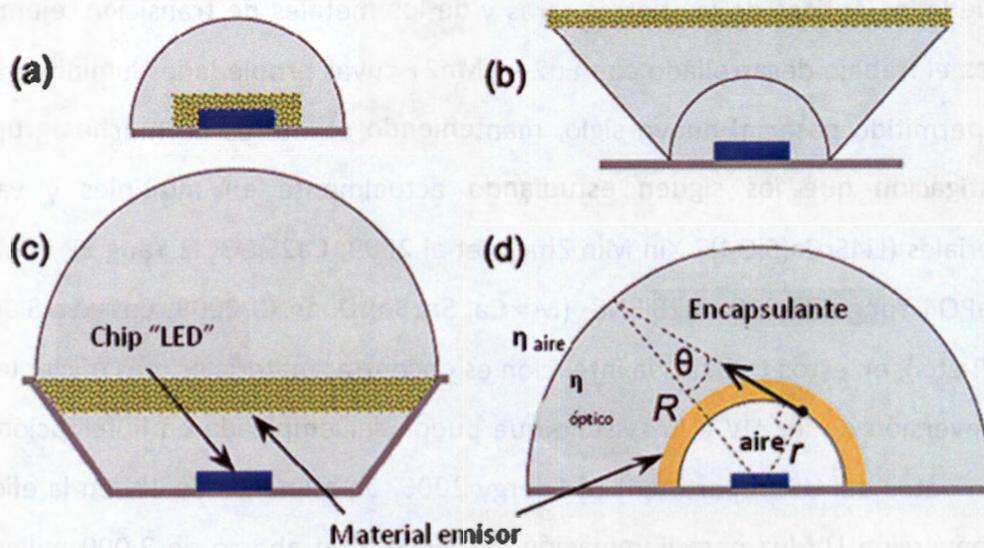


Figura 1. Corte en sección transversal de varios pcLED (phosphor-converted light-emitting diode), (a) fósforo convencional sobre el diodo, (b) extracción de fotón por dispersión con el fósforo lejano, (c) fósforo remoto con domo hemisférico y (d) hemisferio remoto, fósforo y cubierta semitransparente (ELIXIR). Allen *et al.*, Applied Physics Letters 92, 143309 (2008).

Con esta idea en mente, se pasa a una tecnología revolucionaria y ambientalmente más amigable, pues se dejarían de utilizar vapores de Mercurio como material para generar los fotones de excitación y se utilizarán diodos que emiten luz en el UV. Así, el europio como eficiente absorbedor de fotones UV es un candidato que ha sido muy estudiado junto con el manganeso, que se puede acoplar al Eu para producir un eficiente proceso de transferencia de energía con emisiones en el azul-verde-rojo.

A manera de ejemplo Xin Min Xang *et al.* (2009) estudian la luminiscencia y los procesos de transferencia de energía entre  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$  para la producción de diodos emisores de luz blanca; ellos sintetizan el material por una reacción de estado sólido y encuentran que la emisión rojo-naranja del Mn puede ser ajustada variando las proporciones entre Eu y Mn, encuentran también que se produce el proceso de transferencia de energía entre el Eu y el manganeso y concluyen que el material puede ser empleado para la fabricación de diodos emisores de luz blanca; en las figuras 2 y 3 se muestran los espectros de excitación y emisión, respectivamente.

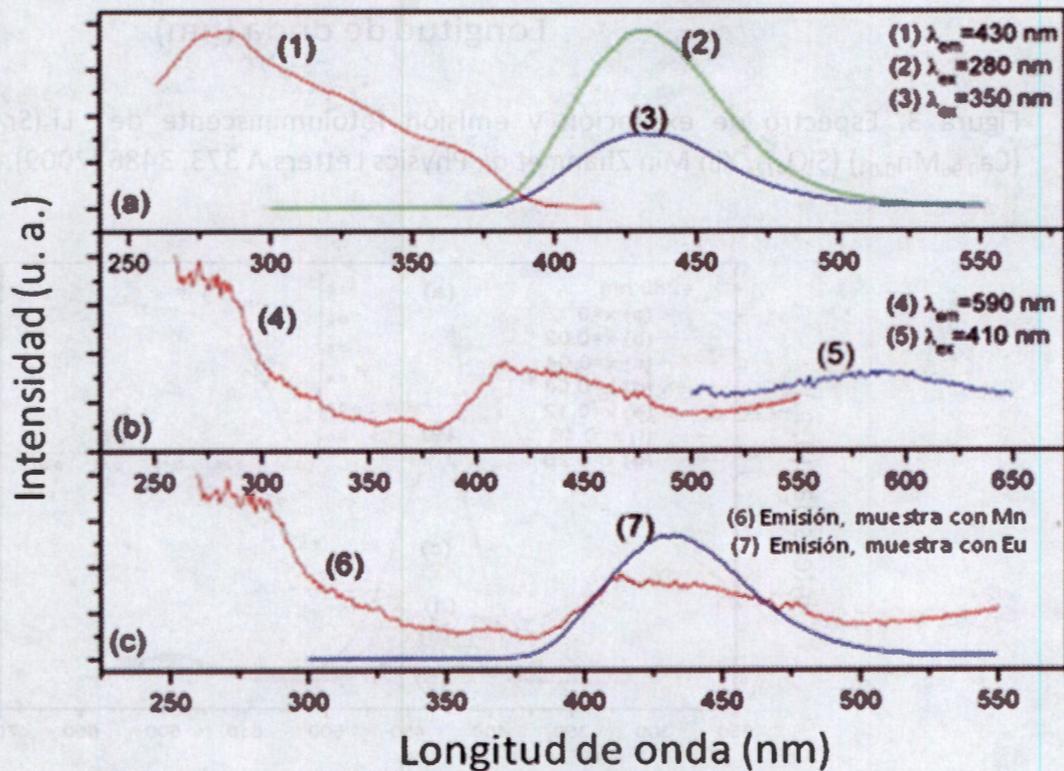


Figura 2. Espectro de emisión fotoluminiscente del fósforo: (a)  $\text{Li}_4(\text{Sr}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{Ca}(\text{SiO}_4)_2$ , (b)  $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{Ca}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})(\text{SiO}_4)_2$ , (c) traslape espectral entre el espectro de excitación de  $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{Ca}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})(\text{SiO}_4)_2$  y el espectro de emisión de  $\text{Li}_4(\text{Sr}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})\text{Ca}(\text{SiO}_4)_2$ . Xin Min Zhang *et al.*, Physics Letters A 373, 3486 (2009).

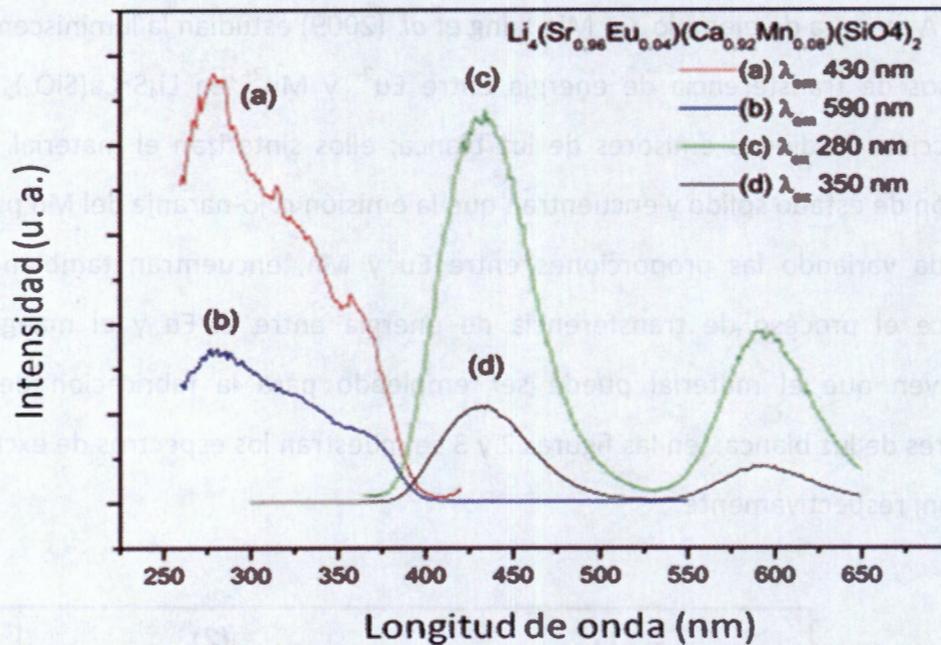


Figura 3. Espectro de excitación y emisión fotoluminiscente de  $\text{Li}_4(\text{Sr}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Ca}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})(\text{SiO}_4)_2$ . Xin Min Zhang *et al*, Physics Letters A 373, 3486 (2009).

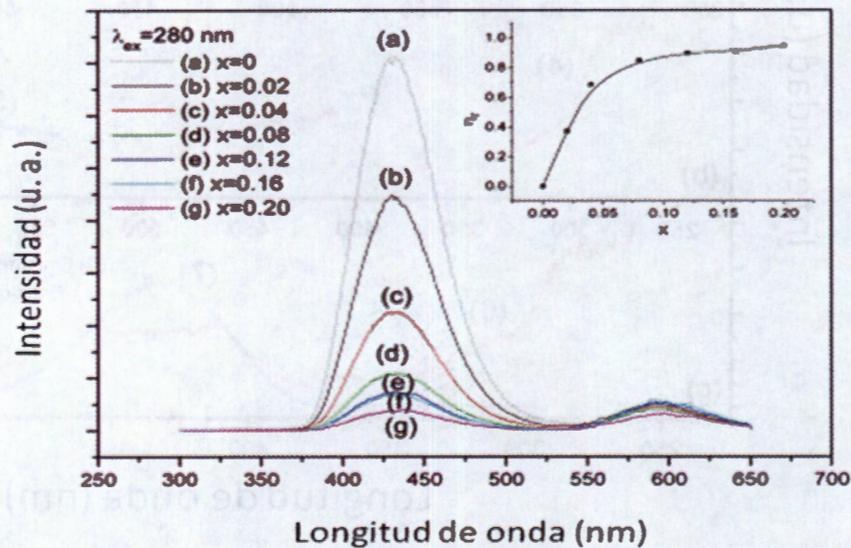


Figura 4. Espectro de emisión fotoluminiscente de  $\text{Li}_4(\text{Sr}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)(\text{SiO}_4)_2$ . La figura interior muestra la relación entre la eficiencia de transferencia de energía y la concentración de manganeso. Xin Min Zhang *et al*, Physics Letters A 373, 3486 (2009).

La figura 4 muestra la transferencia de energía entre europio y manganeso como función de la concentración de este último.

Finalmente, el grupo de investigación en propiedades ópticas de la UAM-I encontró que hay parejas Eu-Mn que aún no se pueden separar mediante los tratamientos térmicos más agresivos, pues se observa un eficiente proceso de transferencia de energía que persiste bajo estas condiciones.

Este resultado contribuyó a reafirmar el "criterio de radio iónico" propuesto por Rubio *et al.* (1985) y dio un avance en el entendimiento del fenómeno de transferencia de energía en halogenuros alcalinos; además se dio un importante avance en los fundamentos para el diseño de materiales con propiedades ópticas tecnológicamente interesantes, que fue detonante para el intenso desarrollo de tecnologías relacionadas con la luz a partir de la última década del siglo veinte.

## REFERENCIAS

1. Aceves R., M. A. Camacho, U. G. Caldiño, A. F. Muñoz and J. O. Rubio, "Energy transfer in sodium bromide slightly doped with copper and manganese ions", *Journal of Physics: Condensed Matter* 7, 9675 (1995).
2. Aitasalo T., A. Hietikko, D. Hreniak, J. Holsa, M. Lastusaari, J. Niittykoski and W. Strek, "Luminescence properties of  $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, 451, 229 (2008).
3. Allen S. C. and Andrew J. Steckl, "A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode", *Applied Physics Letters* 92, 143309 (2008).
4. Caldiño U. G., A. Muñoz F. and J. Rubio O., "Luminescence and energy transfer in  $\text{CaF}_2$  slightly doped with europium and manganese", *Journal of Physics: Condensed Matter* 2, 6071 (1990).

5. Caldiño U. G., A. F. Muñoz and J. O. Rubio, "Energy transfer in  $\text{CaCl}_2\text{:Eu:Mn}$  crystals", *Journal of Physics: Condensed Matter* 5, 2195 (1993).
6. Duan, C. J., Otten, W. M., Delsing A. C. A., and Hintzen H.T., "Preparation and photoluminescence properties of  $\text{Mn}^{2+}$ -activated  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (M=Ca, Sr, Ba) phosphors", *Journal Solid State Chemistry*, 181, 751 (2008).
7. Hernández J. A., E. G. Camarillo, G. Muñoz, C. J. Flores, E. B. Cabrera, F. Jaque, J. J. Romero, J. García Solé and H.S. Murrieta, "Red and green fluorescence of  $\text{Mn}^{2+}$  in NaCl", *Optical Materials* 17, 491 (2001).
8. Kane R. and H. Sell, *Revolutions in lamps. A chronicle of 50 years of progress*, The Fairmont Press, Inc., 2<sup>nd</sup> Edition, EUA, (2001).
9. Luo Hong, Jon Kyu Kim, E. Fred Shubert, Jaehee Cho, Cheolso Sone and Yongio Park, "Analysis of high-power packages for phosphor-based white-light-emitting diodes", *Applied Physics Letters* 86, 243505 (2005).
10. Muñoz F. A., A. G. Muñoz H., and J. Rubio O., "Nonradiative energy transfer from  $\text{Cu}^+$  to  $\text{Mn}^{2+}$  ions monocrySTALLINE NaCl", *Physical Review B*, 41, 10830 (1990).
11. Muñoz H. G. and J. Rubio O., "Effect of quench and room temperature annealing on Eu-Mn pair formation in NaCl", *Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials*, 18, 557 (1989).
12. Ramos-Lara F., A. Lira C., M. O. Ramírez, M. Flores, R. Arroyo and U. Caldiño, "Optical spectroscopy of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in poly (acrylic acid)", *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, 7951 (2006).
13. Rotman, S.R., Hartman, F.X., "Non-radiative energy transfer in non-uniform codoped laser crystals", *Chemical Physics Letters* 152, 349 (1988).
14. Rubio O. J., A. Muñoz F., G. Muñoz H. and M.E. López-Morales, "On the mechanism of  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$  energy transfer in monocrySTALLINE NaCl", *Journal of Physics C: Solid State Physics* 21, 2059 (1988).
15. Rubio O. J., H. Murrieta S., R. C. Powell and W. A. Sibley, " $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  energy transfer in NaCl", *Physical Review B*, 31, 59 (1985).
16. Shur M. S. and A. Zukauskas, "Solid-state lighting: Toward superior illumination", *Proceedings of the IEEE*, 93, 1691 (2005).
17. Sosa R. F., E. R. Alvarez, M. A. Camacho, A. F. Muñoz and J. O. Rubio, "Time-resolved spectroscopy of the  $\text{Eu}^{2+}$  luminescence in  $\text{KCl:Ba}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{KCl:Sr}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{KBr:Sr}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ", *Journal of Physics: Condensed Matter* 7, 6561 (1995).
18. U. S. Department of Energy, "Energy efficiency and renewable energy solid-state lighting comparing LEDs to traditional light sources" (2006).

19. Verstegen J. M. P. J., "A survey of a group of phosphors, based on hexagonal aluminate and gallate host lattices", *Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, No. 12, 1623 (1974).
20. Verstegen J. M. P. J., D. Radielovic and L.E. Vrenken, "A new generation of "Deluxe", fluorescent lamps, combining an efficacy of 80 lumens/W or more with a color rendering index of approximately 85", *Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 121, 1627 (1974).
21. Wu, ZC, Shi JX, Wang J, Gong ML, Su Q. "Synthesis and luminescent properties of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$  blue-green emitting phosphor for white light-emitting diodes (LEDs)", *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 19, 339 (2008).
22. Yang ZP., Lu YF., Wang LW., Yu QM, Xiong ZJ., Xu XL., "Luminescence properties of the single white emitting phosphor  $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ , co-doped  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ ", *Acta Physica Sinica*, 56, 546 (2007).
23. Yang ZP., Yang GW., Wang SL., Tiang J., Li XN., Guo QL. and Fu GS., "A novel green-emitting phosphor  $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  for white LEDs", *Materials Letters*, 62, 1884 (2008).
24. Zhang X. M., Wen L. L. and Hyo Jin Seo, "Luminescence and energy transfer in  $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  co-doped  $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$  for white light-emitting-diodes", *Physics Letters A*, 373, 3486 (2009).

19. Verstegen J. M. P. J. "A survey of a group of phosphors based on hexagonal aluminate and gallate host lattices", *Journal of Electrochemical Society*, Solid State Science and Technology, No. 12, 1613 (1974).

20. Verstegen J. M. P. J., De Jager, J. and J. J. W. van der Sloot, "A new generation of 'Deluxe' fluorescent lamps: combining efficacy of 80 lumens/W or more with a color rendering index of 90 or more", 857, *Journal of Electrochemical Society*, Solid State Science and Technology, 122, 1022 (1975).

21. Wu, C. and J. Ding, "Synthesis and luminescence properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  phosphor for white light-emitting diodes", *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 10, 553 (1998).

22. Yang, Y. F., Wang, L. W., Yan, M., Wang, Z. L., and Xu, "Luminescence properties of the single white emitting phosphor  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ", *Acta Physica Sinica*, 26, 546 (2007).

23. Yang, Z. Q., Wang, G. W., Wang, Z. L., Yan, M., Guo, Q. L., and Xu, "A novel stoichiometric phosphor  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  for white LEDs", *Materials Letters*, 53, 1184 (2004).

24. Zhang, X. M., Wen, L. F., and Huo, L. S., "Luminescence and color rendering of  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  for white light emitting diodes", *Materials Letters*, 53, 1184 (2004).