

LUMINISCENCIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGIA  
EN  $\text{CaF}_2$  Y  $\text{CaCl}_2$   
CONTAMINADOS CON IONES DEL GRUPO DE LOS  
METALES DE TRANSICION Y DE LAS TIERRAS RARAS

Ulises Caldiño G.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA

1990

DIRECTOR DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL:

DR. JULIO RUBIO OCA

Prof. Titular del Depto. de Física, UAM-I.

Investigador Nacional, nivel III.

Quiero agradecer infinitamente al Dr. Julio Rubio por permitirme trabajar bajo su dirección, por iniciarme en la investigación de alto nivel, y por transmitirme sus conocimientos, su experiencia y su gran entusiasmo para dedicarme a la investigación científica.

Quiero reconocer la ayuda incondicional de mis compañeros Dr. Antonio Muñoz y M. en C. Gerardo Muñoz para realizar el presente trabajo, así como la enorme infraestructura experimental que ellos armaron previamente, con la cual fué posible la realización de los experimentos en muy corto tiempo.

Al Sr. Ignacio Camarillo le quedo en deuda por su gran esfuerzo y disposición para que los experimentos se realizaran de la mejor manera posible.

Quiero hacer público mi reconocimiento al Dr. Fernando Del Río por la muy rigurosa corrección y valiosos comentarios vertidos para mejorar la tesis.

Al Dr. José Manuel Hernández quiero darle las gracias por sus valiosas observaciones sobre la tesis, y por la gran disposición para transmitirme sus conocimientos sobre el tema.

A los Dres. Octavio Cano y Eduardo Carrillo les deseo externar mi gratitud por sus oportunas observaciones y comentarios que culminaron en una mejor presentación de la tesis.

A mi compañero M. en C. César de la Cruz le agradezco la amistad y apoyo brindado durante la realización de la presente tesis.

Finalmente, quiero externar mi reconocimiento a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa las facilidades brindadas para realizar este trabajo.

A mis padres: Venustiano y  
Alicia

A mi hermano Eneas

## CONTENIDO

INTRODUCCION	4
CAPITULO I. NIVELES ENERGETICOS DE IONES EXCITADOS EN SOLIDOS	10
1.1. NIVELES DE ENERGIA DE IONES PERTENECIENTES AL GRUPO DE LOS METALES DE TRANSICION	11
1.2. NIVELES DE ENERGIA DEL ION $Mn^{2+}$ EN UN CAMPO CRISTALINO OCTAEDRICO	13
1.3. NIVELES DE ENERGIA DE IONES PERTENECIENTES AL GRUPO DE LAS TIERRAS RARAS	16
1.4. MECANISMOS QUE INTERVIENEN EN EL DECAIMIENTO DE IONES EXCITADOS	18
CAPITULO II. MODELO PARA DESCRIBIR LA CINETICA DE UN PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA	21
2.1. DIFERENTES MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA	21
2.2. MODELO DE DOS NIVELES DE ENERGIA	24
CAPITULO III. TECNICA EXPERIMENTAL	29
CAPITULO IV. LUMINISCENCIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN $CaF_2$	32
4.1. LUMINISCENCIA DEL ION $Eu^{2+}$ EN EL SISTEMA $CaF_2:Eu$	32
4.2. LUMINISCENCIA DEL ION $Ce^{3+}$ EN EL SISTEMA $CaF_2:Ce$	34
4.3. LUMINISCENCIA DEL ION $Ce^{3+}$ EN EL SISTEMA $CaF_2:Ce:(O^{2-}, OH^-)$	35
4.4. LUMINISCENCIA DEL ION $Mn^{2+}$ EN EL SISTEMA $CaF_2:Mn$	37
4.5. TRANSFERENCIA DE ENERGIA $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ EN EL SISTEMA $CaF_2:Ce:Mn$	41

4.6. TRANSFERENCIA DE ENERGIA $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ EN EL SISTEMA $CaF_2:Eu:Mn$	47
4.7. TRANSFERENCIA DE ENERGIA $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ EN EL SISTEMA $CaF_2:Ce:Eu$	57
CAPITULO V. LUMINISCENCIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN $CaCl_2$	63
5.1. LUMINISCENCIA DEL ION $Mn^{2+}$ EN EL SISTEMA $CaCl_2:Mn$	63
5.2. LUMINISCENCIA DEL ION $Eu^{2+}$ EN EL SISTEMA $CaCl_2:Eu$	70
5.3. TRANSFERENCIA DE ENERGIA $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ EN EL SISTEMA $CaCl_2:Eu:Mn$	72
CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS	84
APENDICE A. MATRICES DE ENERGIA DE LOS NIVELES $^4G$ , $^4P$ , $^4D$ Y $^4F$ DEL ION $Mn^{2+}$ EN SIMETRIA CUBICA	87
APENDICE B. MATRICES DE LA CORRECCION DE SENIORITY $\beta$ PARA LOS NIVELES $^4G$ , $^4P$ , $^4D$ Y $^4F$ DEL ION $Mn^{2+}$ EN SIMETRIA CUBICA, EN EL ESQUEMA DEL CAMPO INTENSO, DETERMINADAS USANDO EL METODO DESCRITO POR MEHRA	88
APENDICE C. PROGRAMITA DE ITERACION EN LENGUAJE BASIC QUE CALCULA LOS EIGENVALORES DE LAS MATRICES DE ENERGIA DEL APENDICE A, Y LOS VALORES DE LOS PARAMETROS AJUSTABLES DE RACAH, DE COVALENCIA Y DEL CAMPO CRISTALINO TAL QUE LA DESVIACION ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS SEA MINIMA	91
APENDICE D. PROGRAMA EN LENGUAJE BASIC PARA AJUSTAR LAS RAZONES DE DECAIMIENTO EXPERIMENTALES CON LA EVOLUCION TEORICA, EN FUNCION DE LA TEMPERATURA, DADA POR LA EC. 1.4.5	93

The optical properties (emission, excitation and lifetime data) of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaCl}_2$  slightly contaminated with  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions ( $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ) have been analyzed in the present investigation. In order to get a better characterization of the optical properties of these phosphor materials, it was necessary at the same time to study the systems  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{CaCl}_2:\text{Mn}^{2+}$ . The experimentally determined data clearly indicate that the energy transfers  $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$  take place even at the low impurity concentrations employed in our samples, suggesting that the impurities are not randomly distributed in the lattice but rather occur as impurity clusters of  $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$ . Some insight into the possible nature of the impurity complexes was gathered with help of the Dexter theory for energy transfer phenomena. It was also inferred that the observed energy transfers  $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{2+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$  may take place via an electric dipole-quadrupole interaction mechanism, while that the  $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$  transfer by electric dipole-dipole one. In the systems  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , the average ionic radii of the impurities is nearly equal at the ionic radius of the cation that they substitute. Thus, it may be expected that the strains in the lattice introduced by both impurities are reduced when they form small Eu-Mn or Ce-Mn clusters in the crystalline matrix. On the other hand, the number of pairs sensitizer-activator (Ce-Eu) was considerably smaller in the system  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$  than that formed in the matrices contaminated with  $\text{Eu}^{2+}$  (or  $\text{Ce}^{3+}$ ) and  $\text{Mn}^{2+}$  ions, since both the  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  ions (whose ionic radii are bigger than the ionic radius of the  $\text{Ca}^{2+}$  ion) expand the lattice. This number of pairs was estimated using a model in which both the sensitizer and activator ions are treated as two-energy-level system (Rubio, 1989a). The results presented in this investigation give support to the ionic radius criterion proposed by Rubio et al to predict impurity pairing in a solid material.

En esta investigación se analizaron las propiedades ópticas (emisión, excitación y vidas medias) del  $\text{CaF}_2$  y del  $\text{CaCl}_2$  contaminados con bajas concentraciones de iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , de  $\text{Ce}^{3+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ). Con el fin de obtener una mejor caracterización de las propiedades ópticas de estos materiales convertidores de luz ultravioleta a visible, también se estudiaron las propiedades ópticas de los sistemas  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CaCl}_2:\text{Mn}^{2+}$ . La técnica experimental empleada en el análisis de las propiedades ópticas de estos sistemas se describe en el capítulo III. En las matrices contaminadas con iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , los primeros niveles excitados del ión fueron determinados usando el método descrito por Curie et al., 1974, y por Mehra, 1968 (Cap. II).

Los datos determinados experimentalmente indicaron claramente que ocurren los procesos de transferencia de energía  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ , aún a bajas concentraciones de los iones dopantes empleados en nuestras muestras. Esto sugiere que las impurezas no son distribuidas azarosamente en la red, sino más bien se encuentran formando parejas o complejos  $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$ .

Con la ayuda de la teoría de Dexter (1953) y de un modelo de dos niveles de energía, para describir la cinética de un proceso específico de transferencia de energía (Rubio, 1989a), fué posible obtener una estimación de la razón de iones sensores asociados a los activadores a la concentración total de sensores en la muestra, y concluir que los procesos de transferencia  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  por una parte, y  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  por la otra, ocurren vía un mecanismo de interacción dipolo-cuadrupolo y dipolo-dipolo eléctrico, respectivamente, y que los iones activadores que participan en el proceso de la transferencia de energía se encuentran a primer o segundo vecinos de los sensores. Este modelo de dos niveles de energía se describe en el capítulo II.

En los sistemas  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , el promedio de los radios iónicos de las impurezas es casi igual al del catión que sustituyen. De esta manera, se puede esperar que las distorsiones de la red introducidas por ambas impurezas se reduzcan cuando los iones dopantes, formen parejas o pequeños agregados,  $\text{Eu}-\text{Mn}$  o

Ce-Mn, en la matriz monocristalina. Por otra parte, en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$ , el número de parejas sensor-activador (Ce-Eu) fue considerablemente menor que en las matrices contaminadas con iones de  $\text{Eu}^{2+}$  (o de  $\text{Ce}^{3+}$ ) y de  $\text{Mn}^{2+}$ , debido a que tanto el ión de  $\text{Ce}^{3+}$  como el de  $\text{Eu}^{2+}$  (cuyos radios iónicos son mayores al del ión  $\text{Ca}^{2+}$ ) expanden la red.

Los resultados y discusiones de esta investigación, resumidos en los capítulos IV y V, apoyan la validez del criterio del radio iónico propuesto por Rubio y col. (1985) para predecir un apareamiento preferencial de los iones dopantes en materiales sólidos.

## INTRODUCCION

Cuando un sólido contaminado con pequeñas trazas de iones ópticamente activos es expuesto a una fuente de radiación, parte de la energía puede ser absorbida por estos iones creándose estados electrónicos excitados. Posteriormente, esta energía puede ser disipada mediante la emisión de luz o calor. Desde que se crean los estados electrónicos excitados hasta que la energía es disipada, ésta puede viajar dentro del sólido de un ión a otro. A este proceso se le conoce con el nombre de "transferencia de energía". El ión que emite la energía se le llama "ión activador" por ser el elemento activo del material; el ión, cuyo papel es hacer sensible al activador para absorber la energía, se le denomina "ión sensor". Cuando la concentración de los iones sensores es considerablemente mayor que aquella de los iones activadores, o los sensores se encuentran formando agregados, la energía de excitación puede migrar entre los sensores del sistema antes de transferirse a un ión activador (Di Bartolo, 1975).

Los procesos de transferencia de energía entre iones ópticamente activos en sólidos son muy importantes en el diseño de materiales ópticos que puedan ser utilizados en los tubos de rayos catódicos para el radar y la televisión, así como en dispositivos ópticos de conversión de luz no visible (ultravioleta o infrarroja) en visible. La búsqueda de materiales sólidos luminiscentes que puedan utilizarse como medios activos de radiación láser sintonizable (láseres de estado sólido) y reducir su costo de producción representa, en la actualidad, un campo de investigación de gran importancia en la física de la materia condensada.

Existen tres mecanismos básicos por medio de los cuales se puede transferir energía de un ión a otro en un material sólido (Powell y Blasse, 1980). El primero, es por el proceso de fotoconductividad en el que la radiación incidente se transforma en pares libres electrón-hueco que pueden viajar en el sólido, y acarrear energía y carga.

El segundo tipo básico de transferencia de energía es el mecanismo de reabsorción radiativa en donde el sensor emite un fotón real que es

absorbido bien por otro sensor o bien por un activador. En este mecanismo, el sensor y el activador deben tener transiciones ópticas permitidas.

Esta investigación trata con el tercer tipo básico, el cual es el de la transferencia no radiativa (Di Bartolo, 1975, 1984). En este caso, la transferencia de energía ocurre por un proceso resonante mecánico-cuántico mediante el intercambio de un fotón virtual vía una interacción eléctrica multipolo-multipolo, o por una interacción del tipo de intercambio. A diferencia del proceso de la transferencia de energía radiativa, en un mecanismo de tipo no radiativo, el activador del sistema no necesariamente posee transiciones ópticas permitidas en su espectro de absorción, sino que puede tener transiciones ópticas fuertemente prohibidas. La forma más simple para detectar este tipo de procesos es cuando se puede resolver, en el espectro de excitación de la luz emitida por el activador, el espectro (total o parcial) de absorción del sensor. Por otra parte, el espectro de emisión del sensor aparece sin la estructura que pudiera correlacionarse con las absorciones del activador.

Tres son las condiciones importantes para que pueda ocurrir un proceso de transferencia no radiativa entre dos iones incorporados en un sólido (Di Bartolo, 1975, 1984): a) que el ión sensor del sistema sea un buen absorbedor de radiación en alguna región del espectro electromagnético, b) que la distancia de interacción sensor-activador no sea mayor que la distancia crítica de transferencia (en la cual la razón de decaimiento intrínseco del sensor es igual a la razón de transferencia de energía sensor  $\rightarrow$  activador) y c) que el espectro de emisión del sensor traslape significativamente al de absorción del activador. Esta condición implica una buena coincidencia entre algunos de los niveles de energía de los iones que participan en el proceso de la transferencia de energía. Para aquellos iones en que esta coincidencia (a cierta temperatura y en un sólido determinado) no sea buena para que ocurra un proceso de transferencia de energía entre ellos, es posible compensar térmicamente esta diferencia para que ocurra el proceso. A este tipo de procesos se les conoce con el nombre de "transferencia de energía térmicamente estimulada" (asistida fonónicamente).

En el proceso de la transferencia no radiativa, el decaimiento inicial de los sensores del sistema, i.e., a tiempos mucho menores que su vida media intrínseca, no corresponde a una curva exponencial simple. Esto es debido (Weber, 1971) a que si un cierto número de iones activadores se encuentra dentro del radio crítico de la transferencia de energía, entonces los sensores se desexcitarán principalmente a través de los activadores mediante un proceso de transferencia de energía, en donde las parejas sensor-activador se encuentran a diferentes distancias de interacción. Posteriormente, al disminuir el número de activadores disponibles para el proceso de la transferencia de energía, el decaimiento intrínseco de los sensores predominará sobre la razón de transferencia de energía sensor  $\rightarrow$  activador. De esta manera, la curva de decaimiento de los iones sensores del sistema se caracteriza por una porción no-exponencial, seguida por una exponencial simple con una razón de decaimiento igual al intrínseco. Este decaimiento inicial no-exponencial es más lento conforme disminuye tanto la concentración de los iones sensores como la de los activadores (Di Bartolo, 1975), dado que, si estos iones se distribuyen al azar, una fracción más pequeña de sensores se encontrará dentro del radio crítico de interacción con los activadores del sistema.

Un hecho importante es la alta eficiencia observada en la transferencia no radiativa sensor  $\rightarrow$  activador en ciertos sistemas contaminados con muy bajas concentraciones de impurezas. Leach (1958), basándose en los resultados experimentales obtenidos en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  y en que la transferencia de energía no radiativa ocurre por un proceso resonante mecánico-cuántico, el cual depende fuertemente de la distancia de interacción entre el ión sensor y el activador (Dexter, 1953), postuló que la alta eficiencia en este sistema, determinada por él, solamente podía explicarse suponiendo una distribución no azarosa de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  en la red monocristalina de  $\text{CaF}_2$ .

Recientemente, Shinn y Sibley (1984) encontraron un proceso eficiente de transferencia de energía de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  a los de  $\text{Mn}^{2+}$  en monocristales de  $\text{RbMgF}_3:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , a pesar de las muy bajas concentraciones empleadas de los iones dopantes.

Posteriormente, Rubio y colaboradores (1985, 1987a, 1987b, 1988a,

1988b, 1989a, 1989b, 1989c) estudiaron el proceso de la transferencia de energía de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  o de  $\text{Pb}^{2+}$  a los de  $\text{Mn}^{2+}$  en monocristales de halogenuros alcalinos ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$  y  $\text{KCl}$ ). A pesar de las muy bajas concentraciones de los iones sensores o de los activadores, la transferencia de energía observada en estos sistemas fue muy eficiente. De esto y otros datos experimentales, Rubio y colaboradores propusieron que el proceso de la transferencia de energía sensor  $\rightarrow$  activador, observado en estos cristales, no puede ocurrir entre iones distribuidos al azar en la red cristalina, sino entre parejas, o pequeños agregados, sensor-activador. Estos autores explicaron la tendencia observada al apareamiento entre los iones empleados considerando sus radios iónicos (criterio del radio iónico):  $\text{Eu}^{2+}$  (1.12 Å),  $\text{Sn}^{2+}$  (0.93 Å),  $\text{Pb}^{2+}$  (1.24 Å) y  $\text{Mn}^{2+}$  (0.8 Å). Si las parejas  $\text{Eu-Mn}$ ,  $\text{Sn-Mn}$  o  $\text{Pb-Mn}$  se acoplan a primeros vecinos, a través de un ión halogenuro ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  o  $\text{I}^-$ ) y a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$ , las distorsiones locales de la red son menores que aquellas producidas por cada una de ellas introducidas por separado. Estas distorsiones son aún menores cuando las impurezas sustituyen a los cationes del  $\text{NaCl}$ , del  $\text{NaBr}$  o del  $\text{NaI}$  ( $r_{\text{Na}} \approx 0.97$  Å) que en el  $\text{KCl}$  ( $r_{\text{K}} \approx 1.33$  Å), debido a que el tamaño iónico del potasio es bastante mayor que el del sodio, cuyo radio iónico es aproximadamente igual al promedio de los radios iónicos de los iones dopantes tomados por parejas ( $\text{Eu-Mn}$ ,  $\text{Pb-Mn}$ ,  $\text{Sn-Mn}$ ). Luego, la formación de parejas  $\text{Eu-Mn}$ ,  $\text{Sn-Mn}$  o  $\text{Pb-Mn}$  es menos favorable en el  $\text{KCl}$  que en los halogenuros de sodio. Por otra parte, como el ión de  $\text{Pb}^{2+}$  o de  $\text{Sn}^{2+}$  es más grande y más pequeño, respectivamente, que el de  $\text{Eu}^{2+}$ , a diferencia del caso  $\text{Eu-Mn}$  (en donde  $2r_{\text{Na}} \approx r_{\text{Eu}} + r_{\text{Mn}}$ ), la formación de parejas  $\text{Pb-Mn}$  o  $\text{Sn-Mn}$  en la red del  $\text{NaCl}$  es menos favorable, dado que ésta no logra "compensar" apropiadamente la deformación introducida por cada una de las impurezas.

La estructura de los sólidos cristalinos del tipo de los halogenuros alcalinos relativamente simple permitió a Rubio y col. desarrollar un modelo teórico sencillo, "el criterio del radio iónico", para explicar la alta eficiencia del proceso de la transferencia de energía observada experimentalmente, aún a muy bajas concentraciones de las impurezas (escogidas adecuadamente). No obstante, cuando estos materia-

les son contaminados con los iones divalentes empleados por Rubio y col. se crean simultáneamente vacancias en la red para preservar la neutralidad eléctrica del cristal. Estas vacancias permiten una movilidad de los iones dopantes, los cuales tienden a segregarse en la muestra. Esto trae como consecuencia que se requiera calentar el monocristal cerca del punto de fusión, por aproximadamente una hora, para asegurar una distribución homogénea de los iones dopantes y por lo tanto, el mayor número posible de parejas de acuerdo al criterio del radio iónico. A continuación, la muestra debe enfriarse rápidamente a temperatura ambiente para evitar la pérdida de la homogenización de las impurezas obtenida durante el calentamiento. Inmediatamente después, la muestra debe usarse en el dispositivo óptico de conversión antes de que los iones dopantes se segreguen, por su movilidad, y reduzcan drásticamente la eficiencia de la transferencia de energía (responsable de la conversión óptica).

La importancia del criterio del radio iónico propuesto por Rubio et al. (1985) reside en que éste puede sugerir en qué sistemas un proceso de transferencia de energía entre dos iones seleccionados "adecuadamente" puede ser eficiente. De esta manera, si se elige al calcio como catión huésped, y si se escogen adecuadamente las impurezas, por ejemplo  $\text{Eu}^{2+}$  (o  $\text{Ce}^{3+}$ ) y  $\text{Mn}^{2+}$  tal que  $2r_{\text{Ca}} (\approx 2r_{\text{Na}}) \approx r_{\text{Eu(Ce)}} + r_{\text{Mn}}$ , se puede esperar entonces, que en sistemas conteniendo iones de calcio también ocurra un proceso eficiente de transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  (o  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ), aún a muy bajas concentraciones de las impurezas, debido a un posible apareamiento preferencial sensor-activador. Para obtener una mayor evidencia experimental que refuerze la validez del criterio del radio iónico con el fin de generar dispositivos ópticos eficientes de conversión de luz, y además estables, en esta investigación se estudió el mecanismo de la transferencia de energía en matrices monocristalinas, en donde no se formaran vacancias para evitar la movilidad de las impurezas. De esta manera, si se usan los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ , lo más apropiado sería escoger redes divalentes para evitar una descompensación de cargas. Por otra parte, en la matriz monocristalina de  $\text{CaF}_2$  contaminada con iones pertenecientes al grupo de las tierras raras trivalentes, la neutralidad eléctrica del cristal se conserva mediante

la formación de fluors intersticiales, en lugar de producirse vacancias en la red (McKeever et al., 1986).

En esta investigación se estudiaron los sistemas  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  (estudiado anteriormente por Leach, 1958, y por McKeever et al., 1986) y  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$  con el fin de verificar, por primera vez, la validez del criterio del radio iónico en halogenuros alcalinotérreos y cuyas impurezas se mantienen, en buena medida, inmóviles, debido a que éstas no originan una descompensación de cargas (cuando los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  son sustituidos por los de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ ), o bien, se forman complejos  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  (en los sistemas contaminados con iones de  $\text{Ce}^{3+}$ ). El  $\text{CaF}_2$  tiene estructura cúbica con número de coordinación 8 y por lo tanto, para generalizar la validez del criterio del radio iónico en redes divalentes con estructura cúbica de coordinación 6, fue conveniente analizar, también, el mecanismo de la transferencia de energía en el sistema  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , en donde los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  (ligados a 6 cloros) emiten en la región roja del espectro electromagnético, a diferencia de la emisión verde del ión  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{CaF}_2$ .

En el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$ , los radios iónicos del sensor (Ce) y del activador (Eu), de  $\sim 1.03$  y  $1.12 \text{ \AA}$ , respectivamente, son mayores al del catión ( $\sim 0.99 \text{ \AA}$ ). Por consiguiente, como ambos expanden a la red, se encontró que la formación de parejas sensor-activador es mucho menos favorecida que en los otros sistemas estudiados.

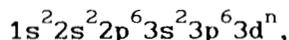
## CAPITULO I

### NIVELES ENERGETICOS DE IONES EXCITADOS EN SOLIDOS

El estudio de los procesos luminiscentes de los iones introducidos como dopantes en una matriz monocristalina se reduce básicamente en: a) determinar los niveles de energía de estos iones bajo la influencia del campo cristalino de los ligandos (secs. 1.1-1.3), b) obtener información sobre los diferentes procesos que intervienen en el decaimiento de los iones excitados en sólidos (sec. 1.4), y c) hacer ciertas correlaciones entre la naturaleza de la transición electrónica y la magnitud de la intensidad de emisión, o de absorción. Estas correlaciones se expresan usualmente en forma de las llamadas reglas de selección, las cuales predicen en forma aproximada, qué transiciones serán permitidas o prohibidas y por lo tanto, qué bandas deberán ser intensas o débiles. En términos de la constante de oscilador,  $f$  (ecs. 1.4.6 y 1.4.7), la cual permite calcular aproximadamente la intensidad total de una banda, equivale a valores de  $10^{-1}$  o 1 para bandas intensas y  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  para bandas muy débiles (Sutton, 1975).

## 1.1. NIVELES DE ENERGIA DE IONES PERTENECIENTES AL GRUPO DE LOS METALES DE TRANSICION.

Los iones metálicos de transición tienen la configuración electrónica:



donde  $n$  varía de 1 a 10. Cuando  $n \neq 10$ , estos iones son ópticamente activos.

Para determinar los niveles de energía de los metales de transición, introducidos como dopantes en una matriz cristalina, primero se considera al ión libre aislado, sin tomar en cuenta el efecto del campo cristalino, ni la interacción entre sus propios electrones. A continuación, al tomar en cuenta las interacciones interelectrónicas, se definen los estados de energía para sus valores de espín total  $S$  y de momento angular orbital total  $L$  como  $^{2S+1}L$ . La separación de energía de los varios estados  $^{2S+1}L$  es expresado en función de los parámetros de Racah  $A$ ,  $B$  y  $C$ , los cuales son una medida de la intensidad de la repulsión electrostática entre los electrones. Finalmente, el acoplamiento espín-órbita divide a los niveles  $^{2S+1}L$  en subniveles, con diferentes valores del momento angular total  $J$ . La configuración  $(3d)^n$  se divide entonces, en un número de estados  $^{2S+1}L_J$  en el caso del ión libre (Lumb, 1978).

La situación que nos interesa es cuando el ión se encuentra en un sólido. Esta se simplifica considerablemente si suponemos que el campo cristalino de los aniones actuando sobre el ión es estático, i.e., que tanto el ión dopante como los ligandos se encuentran en una posición promedio en sus movimientos vibracionales. Para los iones metálicos de transición, el efecto de este campo sobre los electrones  $3d$  es del mismo orden de magnitud que la energía de interacción electrostática entre los electrones (campo cristalino de magnitud intermedia), y ambos son mucho mayores que la energía de interacción espín-órbita, la cual es despreciable. Hay dos posibles aproximaciones en la solución de este problema (Lumb, 1978). En una (esquema del campo intermedio), primero se toman en cuenta los estados del ión libre  $^{2S+1}L$ , y a continuación se diagonaliza la matriz de energía con los términos de interacción de los electrones con el campo cristalino; y en la otra (esquema del campo fuerte),

primero se considera el efecto del campo cristalino sobre los estados de cada electrón por separado, y después la interacción electrostática interelectrónica; finalmente, en ambos esquemas se toma en cuenta el acoplamiento espín-órbita.

En 1954, Tanabe y Sugano resolvieron las ecuaciones para la energía de los varios términos que aparecen en un campo cristalino de magnitud intermedia, usando el esquema del campo intenso, para todas las configuraciones  $d^n$ . Se incluyeron en el cálculo todas las interacciones entre los niveles de la misma simetría y multiplicidad de espín. Las energías resultantes, expresadas en unidades del parámetro de Racah B, en cada caso, fueron representadas en un diagrama en función del campo cristalino, también expresado en unidades de B (Tanabe y Sugano, 1954). Estos diagramas se aplican a los complejos octaédricos. La energía del estado fundamental se toma siempre como eje de abscisas, i.e., con energía cero. Sin embargo, se puede obtener un ajuste mejor entre los valores de las energías observadas y calculadas, usando el formalismo desarrollado por Curie et al. (1974), en lugar del procedimiento usual de ajustar los datos experimentales con los valores asociados a los parámetros de Racah B y C y al campo cristalino  $Dq$  calculados a partir de medidas experimentales. Este formalismo consiste en incluir el enlace covalente entre el ión metálico y los ligandos, pero despreciando totalmente el traslape entre ellos, la corrección de Racah-Trees o de polarización  $\alpha$  (Trees, 1951; Racah, 1952; Trees y Jorgensen, 1961), y la corrección de seniority  $\beta$  (Racah, 1952). Solamente dos parámetros de normalización adicionales,  $N_t$  y  $N_e$ , se introducen en la teoría, con los que se obtienen, para complejos de simetría octaédrica, los parámetros reducidos covalentes de Racah  $B'$  y  $C'$ . Estos parámetros representan una medida del grado de covalencia del enlace metal-ligando:

$$B' = BN_t^4, \quad C' = CN_t^4 \quad \text{y} \quad \epsilon = 1 - \left( \frac{N_e}{N_t} \right)^2,$$

donde  $\epsilon$  es el parámetro de covalencia de Koide y Pryce (1958). La corrección  $\alpha$  toma en cuenta la polarización de la nube electrónica de los ligandos por el ión metálico cargado positivamente, lo que trae como consecuencia que los orbitales del ión se expandan, disminuyendo así las

repulsiones mutuas entre sus electrones.

## 1.2. NIVELES DE ENERGIA DEL ION $Mn^{2+}$ EN UN CAMPO CRISTALINO OCTAEDRICO.

En la Fig. 1.2 se muestra un esquema de los niveles de energía del ion  $Mn^{2+}$  (ión metálico de transición de configuración  $d^5$ ) en un campo cristalino octaédrico (Lumb, 1978).

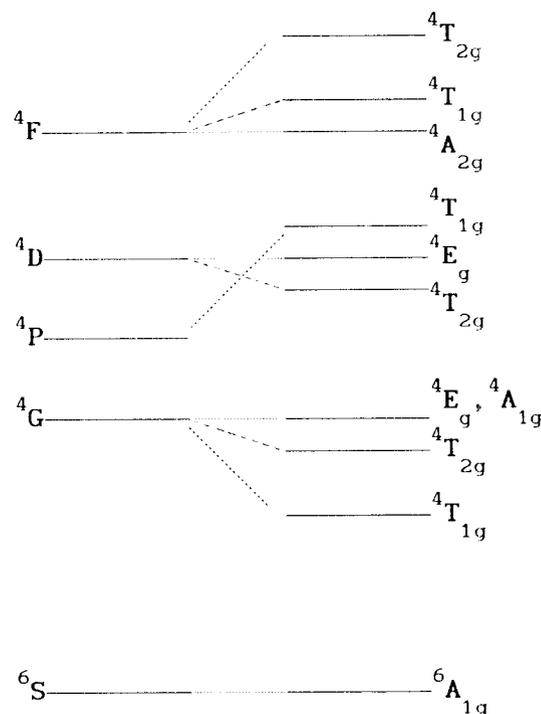


Fig. 1.2. Niveles de energía del  $Mn^{2+}$  libre y en un campo cristalino de simetría octaédrica.

EL nivel fundamental es un estado  ${}^6S$ , el cual es totalmente simétrico, y por ser orbitalmente no degenerado, no puede desdoblarse. Los cuatro primeros niveles excitados corresponden a estados cuadrupletes de espín y por lo tanto, las transiciones de absorción en el ión

$Mn^{2+}$  son prohibidas por la regla de la selección de espín. Por otra parte, estas transiciones  $d \rightarrow d$  son prohibidas por las reglas de simetría (regla de Laporte), dado que no implican ningún cambio en el comportamiento respecto a la inversión del electrón, i.e., son de la misma paridad,  $g \leftrightarrow g$ . Luego, las transiciones de absorción del ion  $Mn^{2+}$  en un campo de simetría octaédrica son muy improbables y por lo tanto, dan lugar a bandas muy poco intensas. Sin embargo, estas transiciones ópticas son observadas por una o más de las siguientes razones: a) son transiciones dipolares magnéticas, b) los iones se encuentran en sitios donde el campo cristalino carece de simetría de inversión, i.e., sus eigenestados son de paridad mixta y por consiguiente, pueden ocurrir transiciones dipolares eléctricas, c) existe un cierto número de modos vibracionales de la red, algunos de los cuales son del tipo  $u$  (paridad impar), i.e., antisimétricos respecto al centro de inversión. Durante estas vibraciones el ión puede adoptar configuraciones en las cuales no existe centro de simetría. En estas condiciones, las transiciones  $d-d$  son parcialmente permitidas, debido a lo que se llama una transición "vibrónica", dado que se debe a la mezcla de las partes vibracionales y electrónicas de la función de onda.

Las matrices de energía (en el esquema del campo intenso) para los niveles  ${}^4G$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^4D$  y  ${}^4F$  del ion  $Mn^{2+}$  en un campo cristalino de simetría octaédrica, tomando en cuenta los efectos covalentes metal-ligando (i.e., usando los parámetros reducidos covalentes de Racah  $B'$  y  $C'$ , y el parámetro de covalencia de Koide-Pryce  $\epsilon$ ) y las correcciones de polarización  $\alpha$  y de seniority  $\beta$ , se incluyen en el apéndice A.

Las matrices de las correcciones de polarización para los niveles  ${}^4T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$  del ion  $Mn^{2+}$  en simetría cúbica en el esquema del campo intenso ( $\alpha_{cf}$ ), mostradas en el apéndice B, fueron determinadas por Mehra (1968), a partir de aquellas del campo débil ( $\alpha_{cd}$ ), mediante una matriz unitaria  $U$  que transforma las funciones de base de campo débil a las de campo fuerte:

$$\alpha_{cf} = U \alpha_{cd} U^+ \quad (1.2.1)$$

Las matrices de  $\alpha_{cd}$  están formadas por los elementos diagonales  $L(L+1)$ ,

con L el momento angular orbital total del ión:

$$\alpha_{cd}({}^4T_1(G,P,F)) = \begin{pmatrix} 20\alpha & 0 & 0 \\ & 2\alpha & 0 \\ & & 12\alpha \end{pmatrix} \quad y$$

$$\alpha_{cd}({}^4T_2(G,D,F)) = \begin{pmatrix} 20\alpha & 0 & 0 \\ & 6\alpha & 0 \\ & & 12\alpha \end{pmatrix} .$$

Los elementos de U fueron encontrados (y no publicados) por Mehra con la ayuda del operador de interacción electrostática, cuyas representaciones matriciales son conocidas en ambos esquemas (Ballhausen, 1962; Tanabe y Sugano, 1954; Racah 1942, 1943).

Usando el método descrito por Mehra se encontraron las matrices de las correcciones de seniority  $\beta_{cf}$  para los mismos niveles del ion  $Mn^{2+}$  en el esquema del campo intenso (mostradas en el apéndice B):

$$\beta_{cf} = U\beta_{cd}U^+,$$

Los elementos diagonales de  $\beta_{cd}$  (de campo débil) corresponden a los eigenvalores del operador de seniority  $\hat{Q}$  (Racah, 1943):

$$Q = (n-v)(4\ell+4-n-v),$$

donde el "número de seniority" ,v, indica en que configuración un término dado aparece por primera vez ( ${}^{2S+1}_vL$ ). Q es cero para los niveles  ${}^4G$  y  ${}^4D$ , y 2 para el  ${}^4P$  y el  ${}^4F$  (Racah, 1952), i.e.,

$$\beta_{cd}({}^4T_1(G,P,F)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ & 2\beta & 0 \\ & & 2\beta \end{pmatrix} \quad y$$

$$\beta_{cd}({}^4T_2(G,D,F)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 \\ & & 2\beta \end{pmatrix} .$$

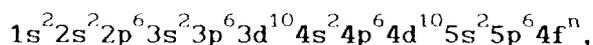
De (1.2.1),

$$\alpha_{cf}U - U\alpha_{cd} = 0. \quad (1.2.2)$$

De las nueve ecuaciones formadas con las matrices de (1.2.2) para cada nivel ( ${}^4T_1$  y  ${}^4T_2$ ) se determinaron los elementos de la matriz unitaria U, los cuales se muestran en el apéndice B.

### 1.3. NIVELES DE ENERGIA DE IONES PERTENECIENTES AL GRUPO DE LAS TIERRAS RARAS.

Estos iones tienen la configuración electrónica general:



donde n varía de 1 a 14. Cuando  $n \neq 14$ , estos iones son ópticamente activos.

En general, los estados con energía menor a 6 eV con respecto al estado base pertenecen a la misma configuración  $4f^n$ . Como estos estados tienen la misma paridad, las transiciones entre estos niveles pueden ocurrir ya sea como transiciones dipolares magnéticas, o como transiciones dipolares eléctricas "forzadas" (muy débiles), donde la regla de selección de Laporte es parcialmente violada si el ión se encuentra en un sitio cuya simetría carece de un centro de inversión (Lumb, 1978).

Por otra parte, como los estados descritos por medio de una configuración  $4f^{n-1}5d$  son de paridad opuesta al nivel fundamental, las transiciones de absorción  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  son dipolarmente permitidas. Dado que el efecto de los ligandos sobre el orbital 5d es mucho mayor que sobre el orbital 4f, las transiciones  $4f \rightarrow 5d$  son anchas y por consiguiente, como permiten un eficiente bombeo óptico del ión, se puede lograr una intensa luminiscencia de estos iones. Luego, las transiciones intraconfiguracionales  $4f \rightarrow 4f$  no se detectan fácilmente, cuando existe la posibilidad de producir las transiciones  $4f \rightarrow 5d$ , debido a que la gran intensidad de estas últimas puede enmascarar a las primeras.

El efecto del campo cristalino de los ligandos sobre los iones del

grupo de las tierras raras, excitados al nivel 5d, se manifiesta en el orbital más externo (5d), el cual es desdoblado en dos grupos, uno formado por los tres orbitales  $T_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , y  $d_{xz}$ ), y el otro por los orbitales  $E_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ) (Sutton, 1975). En los sistemas cristalinos en que el ión tiene como primeros vecinos a 6 aniones, i.e., del tipo del NaCl, las direcciones de máxima densidad de carga de los orbitales  $E_g$  coinciden con los ligandos, mientras que la densidad electrónica de los orbitales  $T_{2g}$  está concentrada entre los ligandos, favoreciéndose una separación máxima de los aniones. Luego, los electrones de los orbitales  $E_g$  son repelidos más fuertemente por los aniones que aquellos de los orbitales  $T_{2g}$  y por consiguiente, estos últimos orbitales corresponden a los niveles de menor energía. Por otra parte, cuando el ión se encuentra en un campo cristalino de coordinación 8, como en el caso de la estructura tipo fluorita, la situación es opuesta; los lóbulos de los orbitales  $E_g$  son los que se encuentran más alejados de los aniones y por lo tanto, son los menos energéticos. La diferencia de energía entre estos estados es expresada como  $10Dq$  (Fig. 1.3).

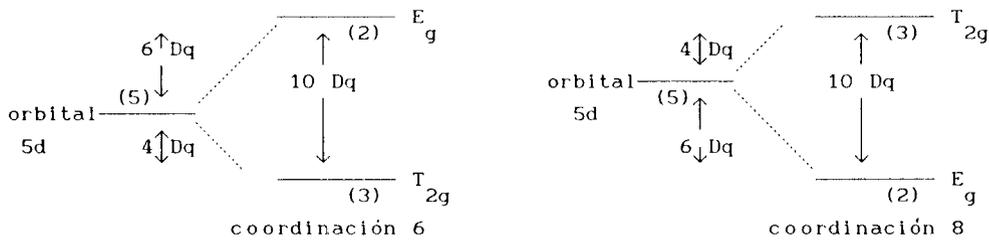


Fig. 1.3. Desdoblamiento de los orbitales 5d en un complejo de simetría octaédrica, coordinación 6 y 8.

#### 1.4. MECANISMOS QUE INTERVIENEN EN EL DECAIMIENTO DE LOS IONES EXCITADOS.

Un ión excitado en un cristal puede decaer a su estado base por emisión espontánea (emisión puramente radiativa), por emisión radiativa asistida fonónicamente o por procesos del tipo no radiativo. Luego, la probabilidad total de decaimiento está dada por (Di Bartolo y Peccei, 1965; Alonso y Alcalá, 1981):

$$W^l = W^{\text{rad}}(\text{pura}) + W^{\text{rad}}(\text{vib}) + W^{\text{n-rad}}, \quad (1.4.1)$$

donde  $W^{\text{rad}}(\text{pura})$ ,  $W^{\text{rad}}(\text{vib})$  y  $W^{\text{n-rad}}$  son las probabilidades de decaimiento asociadas a los procesos puramente radiativo, asistido fonónicamente y no radiativo, respectivamente.

La probabilidad de un proceso de decaimiento del tipo puramente radiativo o intrínseco es independiente de la temperatura.

Las transiciones radiativas asistidas fonónicamente implican la emisión de un fotón junto con la creación o aniquilación de fonones, y son debidas a la interacción del ión con cierto tipo de vibraciones de la red. Esta interacción tiene como consecuencia que exista una indeterminación en la energía de los niveles que intervienen en la transición óptica, razón por la cual se observa un ensanchamiento de las líneas del espectro de emisión. Luego, la probabilidad de desexcitación por medio de este mecanismo debe aumentar con el incremento de la temperatura, debido a que la interacción ión-red es mayor. Cuando los electrones interaccionan con fonones de una sola frecuencia  $\omega$ , el semiancho de la banda de emisión como función de la temperatura está dado por (Di Bartolo, 1968):

$$\sigma(T) = \sigma(0) \coth(\hbar\omega/2kT).$$

Por lo tanto, la probabilidad de decaimiento asistido por las vibraciones de la red,  $W^{\text{rad}}(\text{vib})$ , está dado por:

$$W^{\text{rad}}(\text{vib}) = p_1 \coth(\hbar\omega/2kT), \quad (1.4.2)$$

donde  $p_1$  es independiente de la temperatura.

La desexcitación no radiativa (sin emisión de fotones) produce el decaimiento rápido de los niveles de alta energía al fluorescente, y es la responsable del aniquilamiento térmico de la luminiscencia. La probabilidad de este decaimiento es proporcional al número total de pobladores que se encuentran en el nivel excitado a una temperatura dada (determinado por la distribución de Boltzmann):

$$W^{n-rad} = p_2 e^{-E/kT}, \quad (1.4.3)$$

donde  $p_2$  es independiente de la temperatura, y  $E$  es la energía de activación, la cual corresponde al punto de intersección entre los niveles excitado y básico. La eficiencia cuántica de emisión ( $\eta$ ) definida como el número de fotones emitidos por cada fotón absorbido, está dada por (Alonso y Alcalá, 1981):

$$\eta = \frac{W^{rad}}{W^t} = \frac{W^{rad}(pura) + W^{rad}(vib)}{W^{rad}(pura) + W^{rad}(vib) + W^{n-rad}}. \quad (1.4.4)$$

De esta última expresión puede verse que la eficiencia emisora del centro luminiscente disminuye radicalmente a altas temperaturas, en donde las transiciones no radiativas en el proceso de desexcitación de los iones son ampliamente favorecidas.

De las ecuaciones (1.4.1), (1.4.2) y (1.4.3) se encuentra que la vida media de un ión en un nivel excitado como función de la temperatura queda expresada como (Alonso y Alcalá, 1981):

$$1/\tau = W^t = W^{rad}(pura) + p_1 coth(\hbar\omega/2kT) + p_2 e^{-E/kT}. \quad (1.4.5)$$

Los valores para la probabilidad de decaimiento radiativo,  $W^{rad}(= W^{rad}(pura) + W^{rad}(vib))$ , los cuales se pueden obtener de las vidas medias medidas experimentalmente, están relacionados a la constante de oscilador de la transición dipolar eléctrica ( $f_e$ ) y dipolar magnética ( $f_m$ ), suponiendo que solamente hay un nivel final para esta transición

radiativa, por las siguientes expresiones (Alonso y Alcalá, 1981):

$$f_e = 1.51 \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^{-2} \frac{\lambda_0^2}{n} W^{\text{rad}} \quad \text{y} \quad (1.4.6)$$

$$f_m = 1.51 \frac{\lambda_0^2}{n^3} W^{\text{rad}}, \quad (1.4.7)$$

donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda (en cms) de la transición, y  $n$ , el índice de refracción de la matriz cristalina para  $\lambda_0$ .

Con las ecs. (1.4.5)-(1.4.7) y las vidas medias medidas a diferentes temperaturas, se pudo obtener información sobre los diferentes procesos que intervienen en el decaimiento de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  excitados en  $\text{CaF}_2$  (Cap. IV) y  $\text{CaCl}_2$  (Cap. V).

## CAPITULO II

### MODELO PARA DESCRIBIR LA CINETICA DE UN PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA

Este modelo fué empleado, en los sistemas de esta investigación, para estimar a partir de medidas experimentales, a) la razón de los iones sensores asociados con los activadores (y que por lo tanto, transfieren su energía de excitación) a la concentración total de sensores en la muestra (ec. 2.2.2) y b) la razón de transferencia de energía (ec. 2.2.5) con la cual se puede obtener un conocimiento razonable del tipo y la distancia de interacción entre los iones que intervienen en el proceso de la transferencia de energía por comparación con las razones de transferencia calculadas de la teoría de Dexter (1953) para los distintos tipos de interacción, que a continuación se describen muy brevemente.

#### 2.1. DIFERENTES MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA.

Cuando tanto las transiciones de absorción del sensor como del activador son del tipo dipolar eléctrico, se puede esperar que el mecanismo de interacción sensor-activador, en el proceso de la transferencia de energía, sea del tipo dipolo-dipolo eléctrico. De acuerdo a la teoría de Dexter, explicada en detalle en las tesis doctorales de A. Muñoz (1988) y de E. Camarillo (1990), la razón de transferencia para este tipo de interacción está dada por:

$$W_{sa}^{DD} = \frac{3 \hbar^4 c^4 Q_a}{4 \pi n^4 \tau_s} \left( \frac{1}{R_{sa}} \right)^6 \int \frac{F_s(E) F_a(E)}{E^4} dE, \quad (2.1.1)$$

donde  $\tau_s$  es la vida media intrínseca de la emisión del sensor del sistema en ausencia de la transferencia de energía,  $R_{sa}$  es la distancia de interacción entre los iones que intervienen en la transferencia,  $Q_a$  es la absorbancia integrada del ión activador,  $E$  es la energía implicada en la transferencia, y

$$\Omega = \int F_s(E) F_a(E) / E^4 dE$$

es la integral de traslape entre las funciones normalizadas para la emisión del sensor ( $F_s(E)$ ) y la absorción del activador ( $F_a(E)$ ). Los símbolos restantes en la ec. (2.1.1) tienen el significado usual. La absorbancia integrada del activador  $Q_a$ , que corresponde al área bajo la curva del espectro de absorción, está dada por (Muñoz, 1988-tesis):

$$Q_a = \frac{1}{N_a} \int \alpha(E) dE,$$

donde  $N_a$  es la concentración total (en  $\text{cm}^{-3}$ ) de los iones activadores en la muestra, y  $\alpha(E)$ , el coeficiente de absorción definida por:

$$\alpha(E) = \frac{2.303 \text{ D.O.}}{\Delta} .$$

En esta expresión,  $\text{D.O.} = \log(I/I_0)$  (con  $I_0$  e  $I$  las intensidades de la luz incidente y transmitida, respectivamente) es la densidad óptica de la muestra a una longitud de onda específica, medida directamente del espectrofotómetro de absorción, y  $\Delta$  (en  $\text{cm}$ ) es la trayectoria recorrida por la luz transmitida a través de la muestra. Cuando no se conoce el valor de  $N_a$ , este puede obtenerse de la ecuación de Smakula (Curie, 1960):

$$N_a f = 0.87 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} W_E, \quad (2.1.2)$$

donde  $W_E$  (en eV) es el semiancho de la curva de absorción,  $f$  es la constante de oscilador de los iones,  $n$  es el índice de refracción de la muestra, y  $\alpha_{\max}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) es el coeficiente máximo de absorción. Cuando las transiciones ópticas de los iones son fuertemente prohibidas, de tal forma que sus absorciones son muy débiles y por consiguiente difíciles de medir, la absorbancia integrada se puede determinar a partir de la relación obtenida por Blasse (1969):

$$Q = 4.8 \times 10^{-16} f \text{ eV-cm}^2. \quad (2.1.3)$$

Por otra parte, el mecanismo de interacción entre los iones que intervienen en el proceso de la transferencia de energía puede ser del tipo dipolo-cuadrupolo eléctrico. Este proceso puede ocurrir cuando las transiciones de absorción del sensor son del tipo dipolar eléctrico y prohibidas para el activador. La expresión para la razón de transferencia de energía determinada por Dexter (1953) cuando el mecanismo de interacción sensor-activador es del tipo dipolo-cuadrupolo eléctrico está dada por:

$$W_{sa}^{DQ} = \frac{3h^4 c^4 f_q \lambda_s^2}{4\pi n^4 \tau_s^0 f_d} \left( \frac{1}{R_{sa}} \right)^8 Q_a \int \frac{F_s(E) F_a(E)}{E^4} dE, \quad (2.1.4)$$

donde  $\lambda_s$  corresponde a la emisión del sensor y,  $f_q$  y  $f_d$  son las constantes de oscilador de las transiciones cuadrupolar y dipolar eléctricas del activador, respectivamente.

De las ecs. (2.1.1) y (2.1.4) se puede obtener la distancia crítica de interacción para la cual la razón de decaimiento intrínseco del sensor es igual a la razón de transferencia de energía, dipolo-dipolo ( $W_{sa}^{DD} \tau_s^0 = 1$ ) o dipolo-cuadrupolo ( $W_{sa}^{DQ} \tau_s^0 = 1$ ) eléctrico.

Otro mecanismo de interacción que puede ocurrir entre los iones implicados en el proceso de la transferencia de energía es el de "intercambio" o de "superintercambio" ("intercambio indirecto"), en el cual la energía de excitación se transfiere a una razón todavía más rápida que en los procesos anteriores (Anderson, 1963; Dexter, 1953).

Cuando los iones sensores se encuentran a una distancia muy pequeña de los activadores de tal forma que las funciones de onda de los electrones exteriores de ambos iones se traslapan, puede ocurrir que la energía del electrón excitado del ión sensor se transfiera a uno no excitado del activador por un intercambio de estos electrones. O bien, si existe un anión entre los iones, de manera que las nubes electrónicas del sensor y del activador no se traslapan, el intercambio puede ocurrir en forma indirecta a través de un orbital del anión. Se ha demostrado (Anderson, 1963) que puede ocurrir un proceso de intercambio relativamente importante entre cationes, situados en la dirección  $\langle 100 \rangle$ , vía un orbital p de un anión intermediario. Desafortunadamente, la probabilidad de transferencia de energía y la distancia crítica de interacción no pueden ser calculadas en forma exacta para este tipo de interacciones, debido a que ambas cantidades son fuertemente dependientes de las funciones de onda en la integral de traslape entre los electrones de los iones implicados en la interacción. Estas funciones no se han podido determinar en forma exacta.

## 2.2. MODELO DE DOS NIVELES DE ENERGÍA.

La Fig. 2.2 muestra el modelo empleado por Rubio (1989a) para describir la cinética de un proceso específico de transferencia de energía entre dos iones. En este modelo, tanto el sensor como el activador son descritos por un sistema de dos niveles de energía.

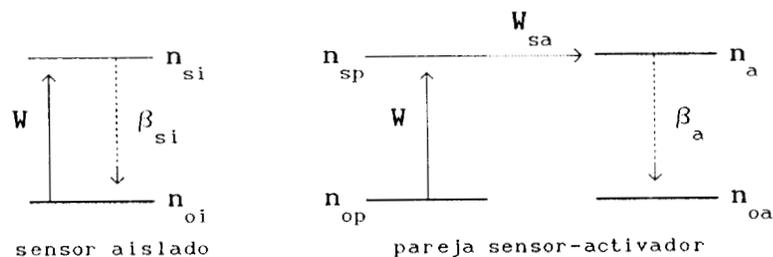


Fig. 2.2. Modelo de dos niveles de energía que describe la cinética de un proceso de transferencia de energía.

Las suposiciones básicas de este modelo son que: a) existen dos clases diferentes de sensores; aquellos acoplados a los activadores, transfiriendo toda su energía de excitación, y aquellos que no interactúan con algún activador por estar aislados, y b) en los complejos asociados sensor-activador, la razón de transferencia de energía es tan rápida que aniquila por completo la emisión del sensor. De acuerdo a este modelo, las ecuaciones que describen la evolución temporal de las poblaciones de los sensores aislados y asociados con los activadores están dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{si}}{dt} &= Wn_{oi} - \beta_{si} n_{si} , \\ \frac{dn_{sp}}{dt} &= Wn_{op} - W_{sa} n_{sp} \quad y \\ \frac{dn_a}{dt} &= W_{sa} n_{sp} - \beta_a n_a , \end{aligned} \tag{2.2.1}$$

donde  $n_{si}$  y  $n_{sp}$  son las poblaciones de los estados excitados del sensor aislado y en forma acoplada, respectivamente,  $n_{oi}$  y  $n_{op}$  son las poblaciones correspondientes al estado base,  $n_a$  es la concentración de los iones activadores apareados en estado excitado,  $\beta_{si}$  y  $\beta_a$  son las razones de decaimiento de la fluorescencia de los sensores aislados y de los activadores acoplados, respectivamente,  $W_{sa}$  es la razón de transferencia de energía, y  $W$  es la probabilidad de absorción, la cual se supone que es la misma tanto para los sensores aislados como para aquellos que se encuentran acoplados. En este modelo se ha despreciado la excitación directa de los activadores del sistema, ya sea por que tienen transiciones de absorción prohibidas, o porque el sensor es excitado en una región fuera de alguna banda de absorción del activador.

Con este modelo se puede estimar a partir de medidas experimentales, la razón de los iones sensores asociados a los activadores a la concentración total de sensores en el sistema. Si se toma en cuenta que: a) la intensidad de la fluorescencia de un nivel específico es igual al producto de la población del nivel por la razón de decaimiento radiativo ( $\beta^f$ ) del mismo, y b) que a la temperatura  $T \leq 300$  K a la que se observa

el proceso de la transferencia de energía, la mayoría de los iones sensores se encuentran en el estado base (debido a la baja intensidad de la luz con la que se excita a la muestra), i.e.,  $n_{oi} \cong N_{si}$  y  $n_{op} \cong N_{sp}$ , donde  $N_{si}$  y  $N_{sp}$  son las concentraciones totales de los iones sensores aislados y acoplados, respectivamente, entonces, la razón de los iones sensores asociados con los activadores ( $N_{sp}$ ) a la concentración total de sensores en el sistema ( $N = N_{si} + N_{sp}$ ) está dada, resolviendo las ecs. (2.2.1) para el caso estacionario, por:

$$\frac{N_{sp}}{N_s} = \frac{I_a \left( \beta_{si}^r / \beta_{si} \right)}{I_{si} \left[ \beta_a^r / \beta_a + \left( I_a / I_{si} \right) \left( \beta_{si}^r / \beta_{si} \right) \right]}, \quad (2.2.2)$$

donde  $I_{si}$  e  $I_a$  son las intensidades integradas de la emisión del sensor y del activador, respectivamente, determinadas del espectro fluorescente de la muestra, y  $\beta^r$  es la razón de decaimiento radiativo de los niveles.

De la ec. (2.2.2) se puede obtener también, la razón de los iones sensores que transfieren su energía a los activadores ( $N_{sp}$ ) al número de iones sensores aislados por unidad de volumen en la muestra ( $N_{si}$ ), i.e.:

$$\frac{N_{sp}}{N_{si}} = \frac{I_a \left( \beta_{si}^r / \beta_{si} \right)}{I_{si} \left( \beta_a^r / \beta_a \right)}. \quad (2.2.3)$$

De este modelo, se puede encontrar también, una cota mínima para el valor de la razón de la transferencia de energía  $W_{sa}$ . Si se toma en cuenta que la razón de la transferencia de una pareja aislada es independiente del tiempo (Treadaway y Powell, 1975; Powell y Blasse, 1980), y que el pulso de excitación ( $W$ ) está descrito por una función del tipo delta, las soluciones de las ecs. (2.2.1) para  $n_{si}(t)$  y  $n_a(t)$  están dadas por:

$$n_{si}(t) = n_{si}(0) \exp(-\beta_{si} t) \quad y$$

$$n_a(t) = \frac{W_{sa} n_a(0)}{W_{sa} - \beta_a} \left[ \exp(-W_{sa} t) + \exp(-\beta_a t) \right].$$

De estas expresiones puede derivarse que la intensidad de los activadores del sistema alcanza un valor máximo al tiempo  $t_{\max}$ , después de que los sensores han sido excitados con un pulso de duración pequeña, dado por:

$$t_{\max} = \frac{1}{W_{sa} - \beta_a} \ln \left( \frac{W_{sa}}{\beta_a} \right), \quad (2.2.4)$$

con  $W_{sa} > \beta_{si}$ . Por lo tanto, si se toma en cuenta la información experimental de los valores de  $t_{\max}$  y de las probabilidades de desexcitación de los sensores ( $\beta_{si}$ ) y de los activadores ( $\beta_a$ ) en un sistema dado, se puede obtener, de la relación (2.2.4), una cota mínima para el valor de  $W_{sa}$ :

$$W_{sa} > \frac{1}{t_{\max}} \ln \left( \frac{\beta_{si}}{\beta_a} \right) + \beta_a. \quad (2.2.5)$$

Con este valor experimental para la razón de transferencia de energía sensor  $\rightarrow$  activador se puede obtener información sobre el tipo de interacción entre los iones que intervienen en el proceso de la transferencia de energía, así como la distancia de interacción, dado que fija una cota mínima para las razones de transferencia,  $W_{sa}^{DD}(R_{sa})$  y  $W_{sa}^{DQ}(R_{sa})$ , calculadas de las ecs. (2.1.1) y (2.1.4).

Finalmente, se puede verificar si esta distancia de interacción resulta o no de una distribución al azar de los iones, en donde se puede suponer que hay un ión en el centro de una esfera de radio  $R$ , i.e.:

$$N_T \frac{4\pi R^3}{3} = 1,$$

con  $N_T$  el número de iones por unidad de volumen. Por lo tanto, la distancia más corta entre dos iones cuando estos se encuentran distribuidos al azar está dada por:

$$D_{\text{azar}} = 2R = 2 \left( \frac{4\pi N_T}{3} \right)^{-1/3}. \quad (2.2.6)$$

Luego, si  $D_{\text{azar}} \gg R_{\text{sa}}$  (en la que ocurre la transferencia de energía), se puede concluir que este proceso resulta de un apareamiento preferencial entre los iones dopantes.

Por último, es importante señalar que en aquellos casos en que es posible conocer con precisión la concentración total de los iones sensores del sistema  $N_s$ , ya sea por la técnica de absorción atómica o usando la ec. (2.1.2) de Smakula, se puede estimar la distancia promedio de interacción  $\bar{R}_{\text{sa}}$  entre los iones que intervienen en el proceso de la transferencia de energía del modelo propuesto por McKeever et al. (1986). Este modelo supone que un ión sensor se encuentra en el centro de una esfera de radio  $r$ , y que la transferencia de energía entre el sensor y el activador no ocurre si la distancia entre estos es mayor que  $\bar{R}_{\text{sa}}$ . La probabilidad de que no exista un ión activador dentro de una esfera de radio  $r+dr$  es:

$$P(r+dr) = P(r)P(dr) = P(r) \left( 1 - 4\pi r^2 N_s dr \right).$$

Luego,  $dP/dr = -4\pi r^2 N_s P(r)$ . Por lo tanto, integrando de 0 a  $\bar{R}_{\text{sa}}$ , la probabilidad de que no exista un ión activador dentro de una esfera de radio  $\bar{R}_{\text{sa}}$ , o equivalentemente, de que exista un ión sensor aislado dentro de esta esfera, es:

$$P(\bar{R}_{\text{sa}}) \equiv \left( 1 + \frac{N_{\text{sp}}}{N_{\text{si}}} \right)^{-1} = \exp \left( - \frac{4\pi \bar{R}_{\text{sa}}^3}{3} N_s \right),$$

y por lo tanto,

$$\bar{R}_{\text{sa}} = \frac{3}{4\pi N_s} \ln \left( 1 + \frac{N_{\text{sp}}}{N_{\text{si}}} \right), \quad (2.2.7)$$

donde  $N_{\text{sp}}/N_{\text{si}}$ , la cual se puede obtener directamente de la ec. (2.2.3), es la razón de los iones sensores que transfieren su energía a los activadores ( $N_{\text{sp}}$ ) al número de iones sensores aislados por unidad de volumen en la muestra ( $N_{\text{si}}$ ).

## CAPITULO III

### TECNICA EXPERIMENTAL

Las muestras estudiadas se obtuvieron de varias fuentes.

El estudio de las propiedades ópticas de los sistemas  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  se realizó en muestras sinterizadas de  $\text{CaF}_2$ . Después de múltiples pruebas, se encontró un procedimiento para la preparación de estas muestras microcristalinas, tal que resultaran blancas al reflejo de la luz, exentas de algún efecto observable por oxidación del Mn, y con una distribución homogénea de sus impurezas. Primero se mezcló  $\text{EuO}$  (previamente reducido de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) y  $\text{MnF}_2$  con la sal base de  $\text{CaF}_2$ . Posteriormente, la mezcla se calentó por cuatro días, a 1173 K, en cápsulas selladas de cuarzo, previamente evacuadas durante 20 horas mediante una bomba mecánica a temperatura ambiente. Las concentraciones de los iones dopantes en estas muestras fueron determinadas, por C. Garza, usando la técnica de absorción atómica en el Instituto de Física de la UNAM.

El estudio de las propiedades ópticas en los sistemas  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaCl}_2:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  se realizó en muestras monocristalinas que fueron crecidas en nuestro laboratorio por el método de Bridgman. En estos sistemas los iones dopantes fueron introducidos en forma de  $\text{MnCl}_2$  y de  $\text{EuCl}_2$  (previamente reducido de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una atmósfera controlada de  $\text{H}_2$ , a 700 °C, por técnicas bien conocidas, Cooley y Yost, 1946). Las medidas ópticas reportadas en este trabajo para el monocristal de  $\text{CaCl}_2$  fueron tomadas con los cristales impregnados con un aceite de silicón, transparente a la radiación visible y ultravioleta, debido a la naturaleza higroscópica del  $\text{CaCl}_2$ . Las medidas ópticas de los

cristales templados se realizaron en muestras introducidas en una mufla durante una hora a temperatura de 800 K y enfriadas inmediatamente, a temperatura ambiente, en acetona.

Los cristales de  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$  empleados en esta investigación nos fueron amablemente obsequiados por el Profesor S. W. S. McKeever de la Universidad del Estado de Oklahoma. Estos cristales fueron crecidos por Optovac Inc.. Las concentraciones de Ce en estas muestras fueron determinadas en nuestro laboratorio usando un espectrofotómetro de absorción de doble haz Perkin-Elmer modelo  $\lambda$ -5, equipado con dos lámparas, una de tungsteno-halógeno y la otra de deuterio. Las superficies de estos cristales fueron pulidas antes de las mediciones ópticas usando polvo de alúmina de 1 y 0.3 micras.

Los espectros de excitación y de emisión en cada sistema fueron obtenidos por medio de un fluorómetro Perkin-Elmer modelo 650-10S, equipado con una lámpara de Xenón de 150 W de emisión continua. Todos los espectros de excitación fueron cuidadosamente corregidos por la intensidad de la lámpara de excitación usando un cristal de antraceno, que nos fue obsequiado por el Profesor R. C. Powell, y mediante un programa de computación turbo-pascal hecho por el Fis. A. Miranda. Los espectros de emisión fosforescente del ión  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{CaF}_2$ , registrados 10 msecs después del pulso de excitación, fueron obtenidos usando un fluorómetro Perkin-Elmer modelo LS-5, equipado con una lámpara pulsada de Xenón de 10 W y 10  $\mu$ secs de duración.

Los esquemas de operación del espectrofotómetro de absorción y de los fluorómetros arriba mencionados han sido descritos detalladamente en la tesis doctoral de A. Muñoz (1988).

La fuente de excitación usada para determinar las vidas medias de los estados excitados de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  en los diferentes sistemas empleados en esta investigación fue un láser pulsado de  $\text{N}_2$  (uno de ellos, EG&G-PAR modelo 2100, y el otro, PRA modelo LN120C), en donde la fluorescencia de las muestras fue detectada por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R943-03 vía un monocromador Czerny-Turner de 0.45 m de distancia rejilla-fotomultiplicador. El fotomultiplicador requirió de un módulo de enfriamiento Pacific Instruments modelo 33 para

la estabilidad de la respuesta, así como de una fuente de voltaje regulada Pacific Instruments modelo 204. La señal eléctrica del fotomultiplicador fue procesada por medio de un osciloscopio digital Hewlett-Packard modelo 54201A, donde la señal (promediada) mostrada en la pantalla fue impresa en un graficador Hewlett-Packard modelo 7475A conectado directamente al osciloscopio. Cuando fue requerida una mayor resolución del decaimiento de la fluorescencia, a tiempos cortos, la señal eléctrica fue amplificada primero por un módulo amplificador "PAR" modelo 115, y después procesada por medio de un módulo integrador "PAR" modelo 165 conectado a un sistema promediador (Boxcar) "PAR" modelo 162, cuya señal fue impresa en un graficador Perkin-Elmer modelo R-100A.

## CAPITULO IV

### LUMINISCENCIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN $\text{CaF}_2$

#### 4.1. LUMINISCENCIA DEL ION $\text{Eu}^{2+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ .

La Figura 4.1 muestra los espectros de emisión y de excitación, a temperatura de nitrógeno líquido, de una muestra sinterizada de  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  (~ 65 ppm).

El espectro de emisión consiste de una sola banda ancha con su pico situado en ~ 424 nm, y con un ancho medio de ~ 0.16 eV. Esta banda ha sido atribuida (Kaplyanskii y Feofilov, 1962; Kaplyanskii et al., 1963) a la desexcitación de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , ocupando sitios de simetría cúbica en la red, desde su estado excitado  $4f^6 5d(E_g)$  al estado base  $4f^7(^8S_{7/2})$ .

El espectro de excitación está compuesto por dos bandas anchas asociadas a las transiciones dipolares eléctricas permitidas  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6 5d(T_{2g})$  y  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6 5d(E_g)$  de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , las cuales corresponden a las bandas de absorción de alta y de baja energía, respectivamente (Kisliuk et al., 1968; Kobayasi et al., 1980).

De los centros de gravedad de las dos bandas de absorción, mostradas en el espectro de la Fig. 4.1, se obtuvo un valor  $\approx 14857 \text{ cm}^{-1}$  para el desdoblamiento cúbico  $10Dq$  del orbital  $5d$  en sus componentes  $T_{2g}$  y  $E_g$ .

El decaimiento de la emisión del ión  $\text{Eu}^{2+}$ , después de un pulso de excitación (~ 1 nseg), consistió de una sola exponencial con una constante de decaimiento que varió en el rango de temperaturas investigado (80-300 K) de la siguiente manera:  $0.74 \pm 0.02 \mu\text{seg}$  a 300 K y  $0.66 \pm 0.02 \mu\text{seg}$  a 80 K. Estos valores concuerdan con aquellos obtenidos

Fig. 4.1. Excitación y emisión del Eu

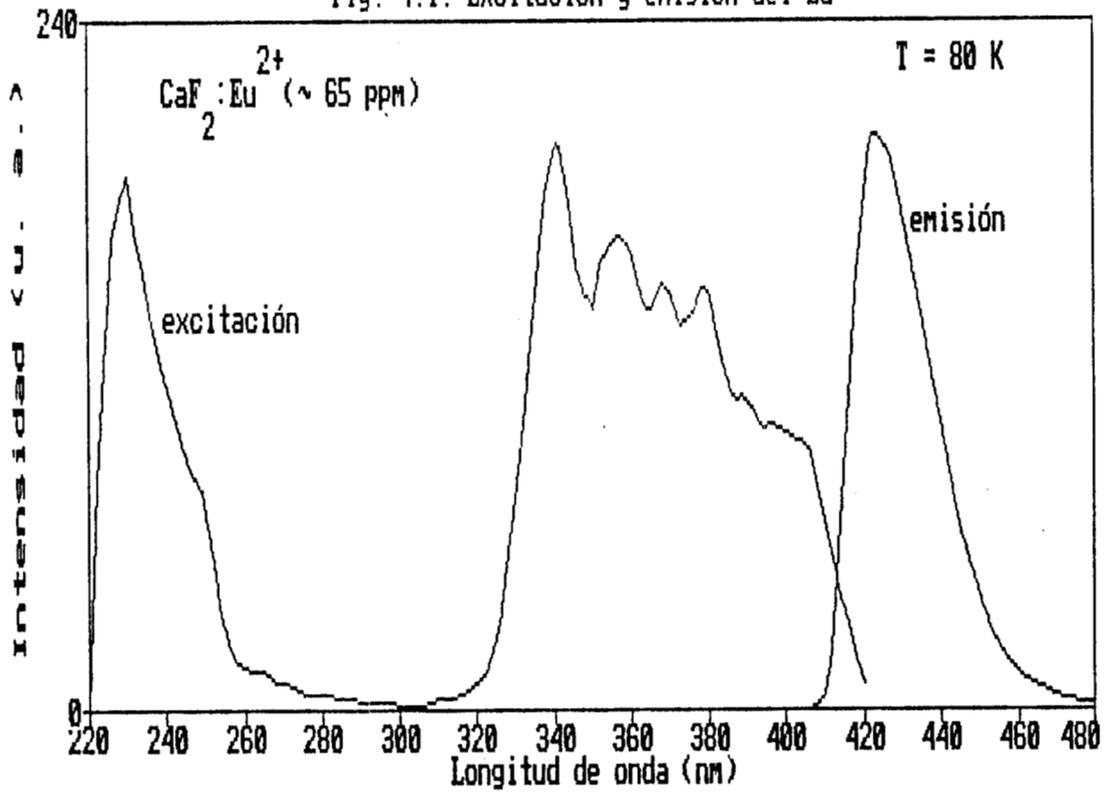
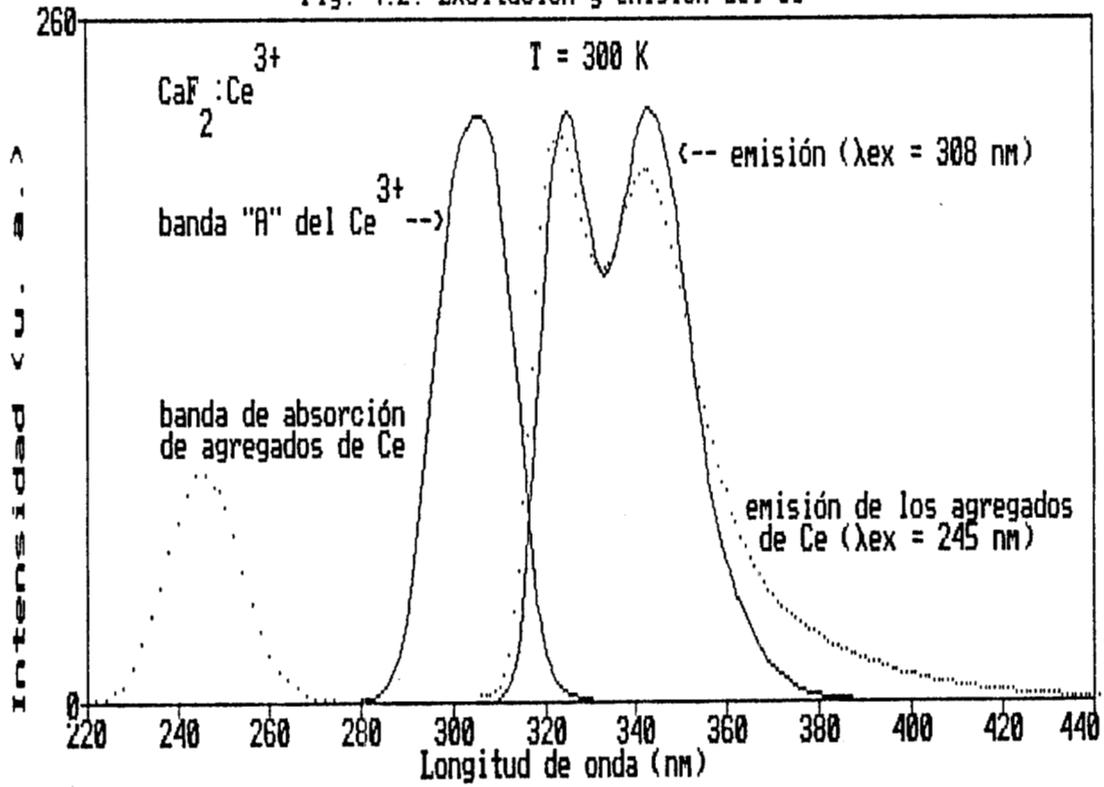


Fig. 4.2. Excitación y emisión del Ce



por Kisliuk et al. (1968), quienes atribuyeron la reducción en el valor de la vida media a la existencia de estados, de constante de oscilador más pequeña, situados justamente por encima del nivel excitado más bajo.

Todos nuestros resultados obtenidos en muestras sinterizadas de  $\text{CaF}_2$  fueron muy similares a aquellos encontrados en cristales de  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  (< 1 ppm), analizados en nuestro laboratorio, y a los reportados en la literatura. Por lo tanto, se puede concluir que las principales propiedades ópticas del sistema  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  medidas en estado cristalino (Kisliuk et al., 1968; Kobayasi et al., 1980) son las mismas a aquellas encontradas en nuestras muestras sinterizadas, preparadas siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo III. Este era un punto importante a probar, dado que las medidas espectroscópicas en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  (sec. 4.6) fueron exclusivamente realizadas en muestras sinterizadas. Las conclusiones obtenidas, sin embargo, deben ser también válidas para un sistema monocristalino de acuerdo a la aseveración anterior.

#### 4.2. LUMINISCENCIA DEL ION $\text{Ce}^{3+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ .

La Fig. 4.2 muestra los espectros de emisión y de excitación de una muestra monocristalina de  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$  (~ 100 ppm), a temperatura ambiente.

El espectro de emisión, cuando el cristal es excitado con luz de 308 nm, está formado por dos bandas anchas centradas en ~ 320 y 340 nm. Estas bandas han sido atribuidas (McKeever et al., 1986) a la desexcitación de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  formando complejos  $[\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-]$  desde su estado excitado  $^2\text{D}_{3/2}$  al estado base  $^2\text{F}$ , el cual es a su vez desdoblado en sus componentes  $^2\text{F}_{5/2}$  y  $^2\text{F}_{7/2}$  por la interacción espín-órbita.

El espectro de excitación (en ~ 340 nm) consiste de dos bandas; una centrada en ~ 303 nm (banda "A"), la cual ha sido atribuida por Loh (1966, 1967, 1968) a la absorción  $4f \rightarrow 5d$  de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  ocupando sitios tetragonales (centros  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$ ) en la red del  $\text{CaF}_2$ . La otra se

encuentra situada en  $\sim 245$  nm, y ha sido asociada a las transiciones  $4f \rightarrow 5d$  de los iones de  $Ce^{3+}$  formando agregados de naturaleza desconocida en la matriz cristalina, los cuales emiten en una región ancha de longitudes de onda (320-380 nm). Esta banda de emisión puede atribuirse a los agregados de cerio, debido a que su intensidad, con respecto a aquella emitida por los iones de  $Ce^{3+}$  formando complejos  $[Ce^{3+}-F_{int}^-]$ , disminuye considerablemente cuando la muestra es calentada a 1173 K por varias horas y enfriada rápidamente a temperatura ambiente.

#### 4.3. LUMINISCENCIA DEL ION $Ce^{3+}$ EN EL SISTEMA $CaF_2:Ce:(O^{2-}, OH^-)$ .

La Fig. 4.3 muestra los espectros de emisión y de excitación, a temperatura de nitrógeno líquido, de una muestra monocristalina de  $CaF_2:Ce^{3+}$  sometida a un calentamiento por 4 hrs a 1173 K. A pesar de que el calentamiento se llevó a cabo mediante un vacío de tipo mecánico, es posible que el cristal fuera ligeramente contaminado con iones de Oxígeno o de  $OH^-$ .

El espectro de emisión, cuando el cristal es excitado con luz de 330 nm, consiste de dos bandas anchas en la región del ultravioleta, cuyos picos se sitúan en  $\sim 357$  y 380 nm. Estas bandas son muy similares a aquellas situadas en  $\sim 320$  y 340 nm, debidas a la emisión de los iones de  $Ce^{3+}-F_{int}^-$  en el sistema  $CaF_2:Ce^{3+}$  y por consiguiente, se atribuyeron, probablemente, a la desexcitación de los iones de  $Ce^{3+}$ , a su estado base  $^2F$ , perturbados por iones de  $O^{2-}$  o de  $OH^-$ . Del corrimiento en las bandas de emisión, de  $\sim 40$  nm, se puede concluir que la magnitud del campo cristalino que actúa sobre los iones de  $Ce^{3+}$  cuando están asociados con iones de  $O^{2-}$  o de  $OH^-$  es diferente a aquel que actúa sobre los iones de  $Ce^{3+}-F_{int}^-$ .

El espectro de excitación de la emisión de los iones de  $Ce^{3+}$  (en  $\sim 380$  nm) consiste, además de la banda de absorción "A" de los iones de  $Ce^{3+}-F_{int}^-$  (la cual corresponde a los iones de  $Ce^{3+}$  que no se encuentran asociados a los de  $O^{2-}$  o de  $OH^-$ ), de una banda centrada en  $\sim 330$  nm.

Fig. 4.3. Excitación y emisión del Ce

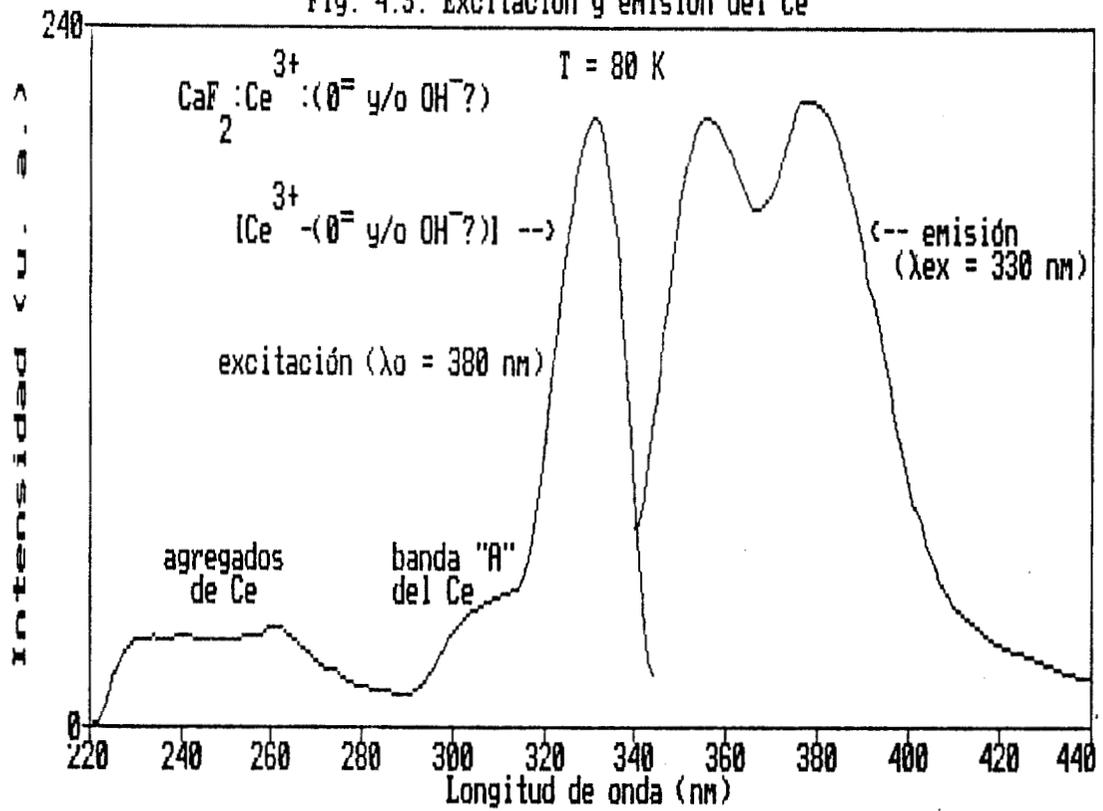
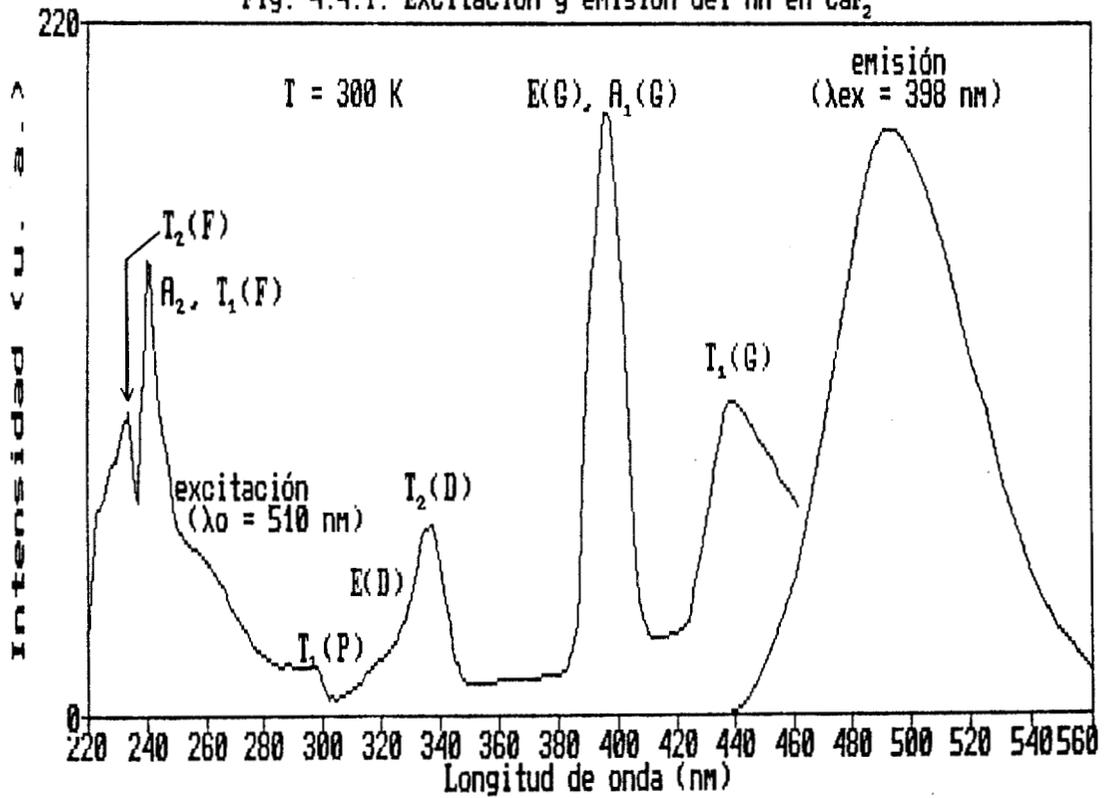


Fig. 4.4.1. Excitación y emisión del Mn en CaF<sub>2</sub>



Esta banda se puede atribuir a la banda de absorción de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  perturbados, probablemente, por los de  $\text{O}^-$  o de  $\text{OH}^-$ . En este espectro se observó también, una notable reducción de la banda de absorción de los agregados de cerio y por consiguiente, durante el calentamiento del cristal, estos agregados fueron en gran parte disueltos. La presencia de la banda "A" en el espectro de excitación tomado en 380 nm se puede explicar en base a la superposición que existe entre las bandas de emisión de los complejos de  $[\text{Ce}^{3+}-(\text{O}^-, \text{OH}^-)]$  y de  $[\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-]$ .

#### 4.4. LUMINISCENCIA DEL IÓN $\text{Mn}^{2+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ .

La Figura 4.4.1 muestra los espectros de emisión y de excitación, a temperatura ambiente, de nuestras muestras sinterizadas de  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (~ 5000 ppm).

El espectro de emisión consiste de una sola banda ancha centrada en ~ 495 nm, y con un ancho medio de ~ 0.27 eV. Esta banda ha sido atribuida a la transición  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$  de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  ocupando sitios de simetría cúbica en la red del  $\text{CaF}_2$  (Alonso y Alcalá, 1981).

El espectro de excitación, en el rango de 220 a 460 nm, está compuesto de varias bandas, las cuales han sido asignadas a las transiciones del estado base  ${}^6\text{A}_{1g}$  a los niveles excitados  ${}^4\text{G}$ ,  ${}^4\text{D}$ ,  ${}^4\text{P}$  y  ${}^4\text{F}$  del ión  $\text{Mn}^{2+}$  (Alonso y Alcalá, 1981; McKeever et al., 1986).

La magnitud del campo cristalino que actúa sobre los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (~ 5000 ppm) se determinó usando el procedimiento descrito por Curie et al., 1974 (sec. 1.1), y por Mehra, 1968 (sec. 1.2), en donde los parámetros ajustables son: el campo cristalino  $Dq$ , el parámetro reducido covalente de Racah  $B' (=BN_t^4)$ , la razón entre los parámetros reducidos covalentes de Racah  $x (=C'/B')$ , el factor de covalencia de Koide-Pryce  $\epsilon$  y la corrección de polarización o de

Racah-Tress  $\alpha$ . El valor usado para la corrección de seniority fue aquel del ión libre:  $\beta = -131 \text{ cm}^{-1}$ . Las matrices de energía para los niveles identificados en el espectro de excitación del ión  $\text{Mn}^{2+}$ , en función de los parámetros arriba mencionados, se listan en el Apéndice A, y el procedimiento que se siguió para obtenerlas se explica detalladamente en las secs. 1.1 y 1.2.

TABLA 4.4. Energías experimentales y calculadas usando  $Dq=463 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B'=675.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x=5.745$ ,  $\epsilon=-0.0058$ ,  $\alpha=-47 \text{ cm}^{-1}$  y  $\beta=-131 \text{ cm}^{-1}$  para el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Mn}(\sim 5000 \text{ ppm})$ .

Niveles	experimentales ( $\text{cm}^{-1}$ )	calculadas ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^4A_{1g}$ (G)	25316	25363
${}^4A_{2g}$ (F)	41580	41585
${}^4E_g$ (D)	31250	30776
${}^4E_g$ (G)	25316	25335
${}^4T_{1g}$ (F)	41580	41595
${}^4T_{1g}$ (P)	33613	33652
${}^4T_{1g}$ (G)	22727	23064
${}^4T_{2g}$ (F)	42735	42987
${}^4T_{2g}$ (D)	29762	29784
${}^4T_{2g}$ (G)	25000	24671

En la tabla 4.4 se muestran los valores de las energías de los niveles obtenidos a partir del espectro experimental y aquellos calculados, a temperatura ambiente. Para obtener el mejor ajuste entre los valores experimentales y los calculados se elaboró un programa de iteración en lenguaje Basic, mostrado en el Apéndice C. Este programa calcula los eigenvalores de las matrices de energía, y por iteraciones sucesivas, encuentra el valor de los parámetros ajustables,  $B'$ ,  $x$ ,  $\epsilon$  y  $Dq$ , de tal forma que la desviación entre los niveles teóricos y los experimentales sea mínima. El mejor ajuste de estos parámetros se obtuvo con los siguientes valores:

Fig. 4.4.2. Niveles de energía del Mn en CaF<sub>2</sub>

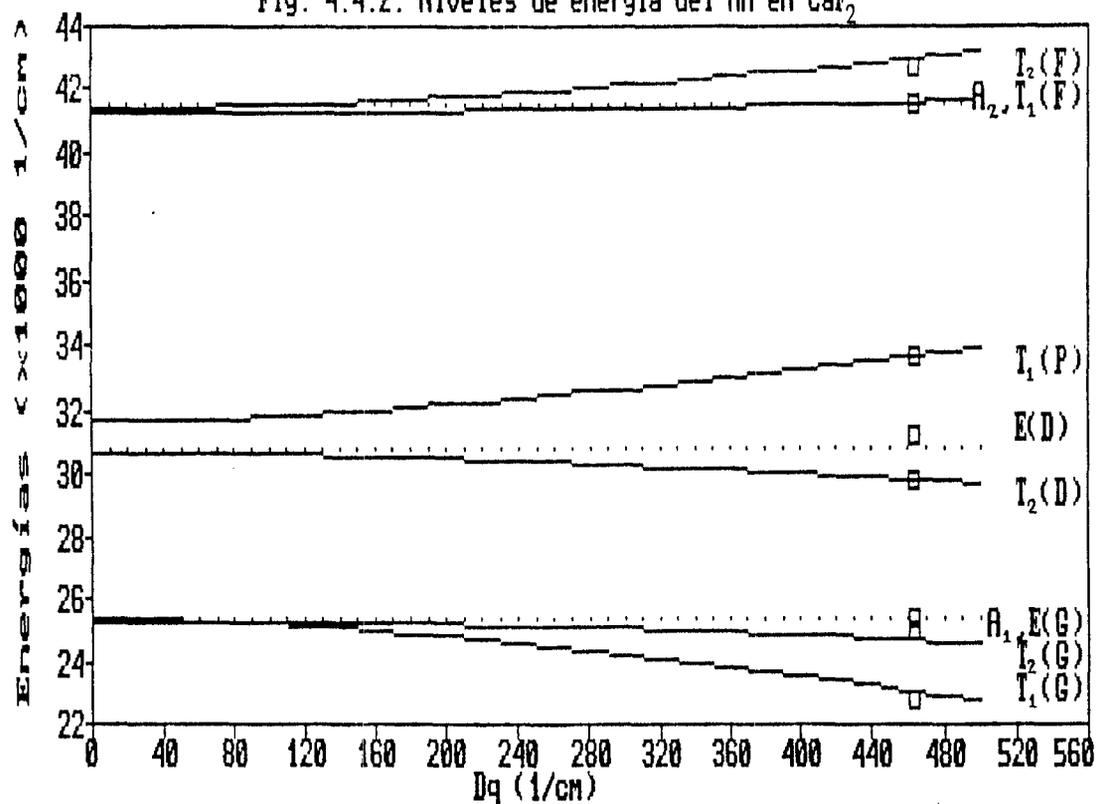
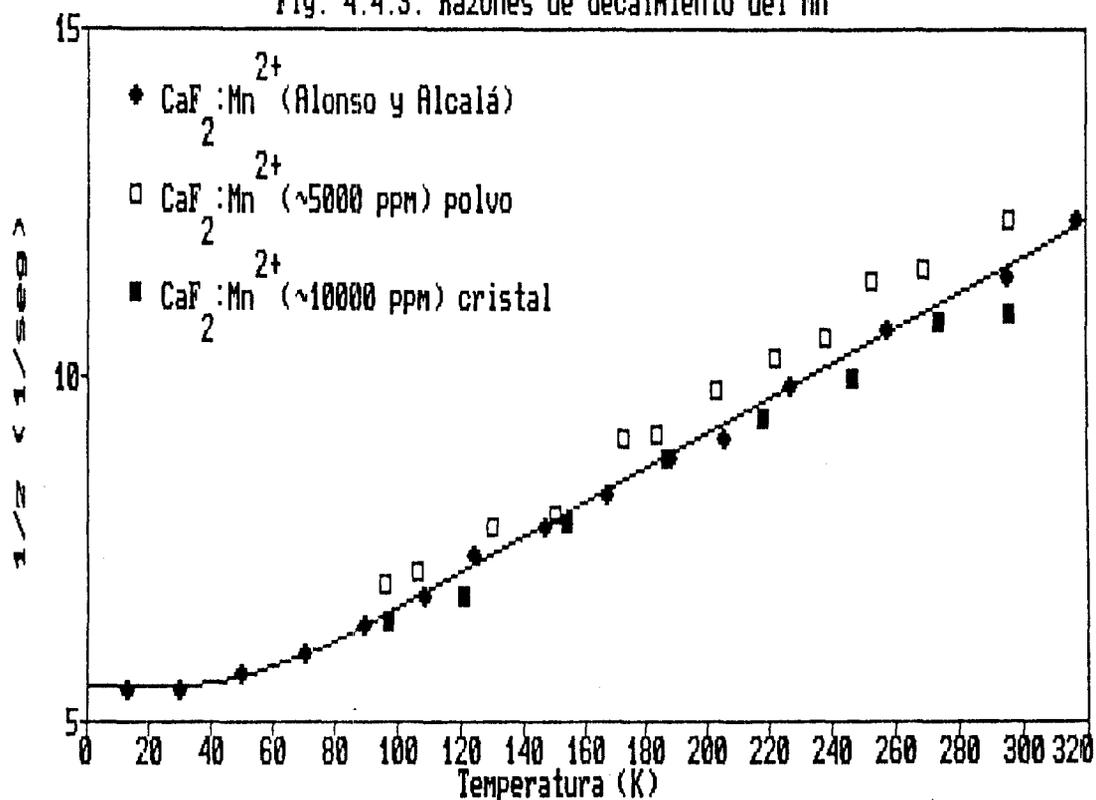


Fig. 4.4.3. Razones de decaimiento del Mn



$$\begin{aligned}
B' &= 675.3 \text{ cm}^{-1}, \\
x &= C'/B' = 5.745, \\
\varepsilon &= -0.0058, \\
\alpha &= -47 \text{ cm}^{-1} \text{ y} \\
Dq &= 463 \text{ cm}^{-1}.
\end{aligned}$$

Aunque el ajuste de los niveles de energía es mucho mejor usando los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\varepsilon$  que aquel que se logra usando exclusivamente los parámetros de Racah (B y C, no covalentes) y Dq, no es posible encontrar una explicación razonable a los valores negativos obtenidos para  $\alpha$  y  $\varepsilon$ . Valores negativos para estos parámetros han sido reportados también por otros autores en el cálculo de los niveles de energía de algunos complejos de  $\text{Mn}^{2+}$  (Ballhausen et al., 1972) y del Tantalio II (Tress et al., 1955) sin dar una explicación bien fundamentada.

En la Fig. 4.4.2 se muestra el diagrama de los niveles de energía del ión  $\text{Mn}^{2+}$ , en función de la magnitud del campo cristalino Dq, que se obtiene con los valores de los parámetros ajustados. En esta figura, los valores de las energías para los niveles obtenidos del espectro experimental, a temperatura ambiente, están representados por los cuadritos.

La Figura 4.4.3 muestra la dependencia con la temperatura de la vida media correspondiente a la emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  obtenida en nuestras muestras sinterizadas. En el rango de temperaturas de 80 a 300 K, el decaimiento de la emisión  ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$  de estos iones resultó ser una exponencial simple con un valor para la vida media que aumentó al disminuir la temperatura de la muestra. Estos datos experimentales son muy similares, dentro del error experimental, a aquellos determinados en muestras cristalinas, como puede apreciarse en la Figura 4.4.3. En esta figura se muestran los datos correspondientes a la vida media de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , en función de la temperatura, obtenidos para un monocristal de  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (~ 10000 ppm), adquirido de Harshaw Co., y aquellos reportados por Alonso y Alcalá (1981) para una muestra monocristalina con la misma concentración de iones de  $\text{Mn}^{2+}$ . La línea continua en esta figura corresponde al ajuste hecho por Alonso y Alcalá con sus datos experimentales tomando en cuenta los mecanismos de

desexcitación no radiativa, asistida fonónicamente y puramente radiativa, incluidos en la ec. (1.4.5):

$$1/\tau = W^{\text{rad}}(\text{pura}) + p_1 \coth(\hbar\omega/2kT) + p_2 e^{-E/kT}, \quad (1.4.5)$$

con  $W^{\text{rad}}(\text{pura}) = 3.3 \text{ seg}^{-1}$ ,  $\hbar\omega = 110 \text{ cm}^{-1}$ ,  $p_1 = 2.16 \text{ seg}^{-1}$ ,  $p_2 = 0.36 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$  y  $E = 0.44 \text{ eV}$ .

#### 4.5. TRANSFERENCIA DE ENERGIA $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Mn}$ .

El espectro de emisión de un cristal de  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}(\sim 170 \text{ ppm}):\text{Mn}^{2+}(\sim 3500 \text{ ppm})$ , excitado con luz ultravioleta (305 nm) dentro de la banda "A" de absorción de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  formando complejos  $[\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-]$ , consiste de tres bandas de emisión (Fig. 4.5.1); dos situadas en la región del ultravioleta (UV), en  $\sim 320$  y  $340 \text{ nm}$ , y la otra en la región del verde, en  $\sim 502 \text{ nm}$ . Las bandas UV han sido atribuidas a la desexcitación de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  a su estado base ( ${}^2\text{F}_{5/2}$  y  ${}^2\text{F}_{7/2}$ ), y la emisión verde, al decaimiento de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  desde su estado excitado  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$  a su estado base  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$  (McKeever et al., 1986). Esta última banda aparece desplazada hacia longitudes de onda mayores ( $\sim 502 \text{ nm}$ ) con respecto a la emisión del ión  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\sim 495 \text{ nm}$ ) en  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Esto implica que el efecto del campo cristalino sobre los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  es mayor cuando están asociados a los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  que cuando se encuentran aislados en la matriz del  $\text{CaF}_2$ .

El espectro de excitación de la luminiscencia del ión  $\text{Ce}^{3+}$  (Fig. 4.5.2) está compuesto por la banda de absorción "A" de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  y por aquella correspondiente a los agregados de cerio. Por otra parte, el espectro de excitación de la emisión verde del ión  $\text{Mn}^{2+}$  (Fig. 4.5.3) está compuesto, además de las transiciones características de absorción del ión  $\text{Mn}^{2+}$ , por la banda "A" de absorción de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$ . Este hecho aunado a que la emisión del ión  $\text{Mn}^{2+}$  es producida

Fig. 4.5.1. Transferencia de energía Ce<sup>3+</sup>→Mn<sup>2+</sup>

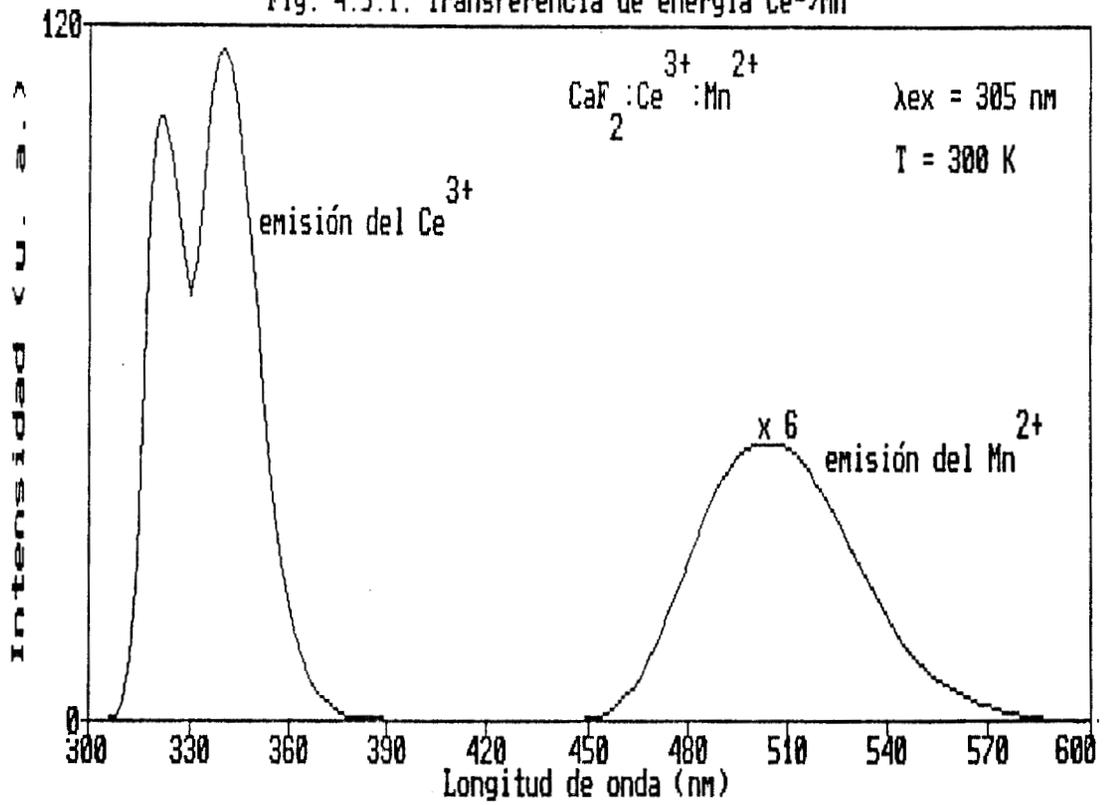


Fig. 4.5.2. Espectro de exc. de la emisión del Ce

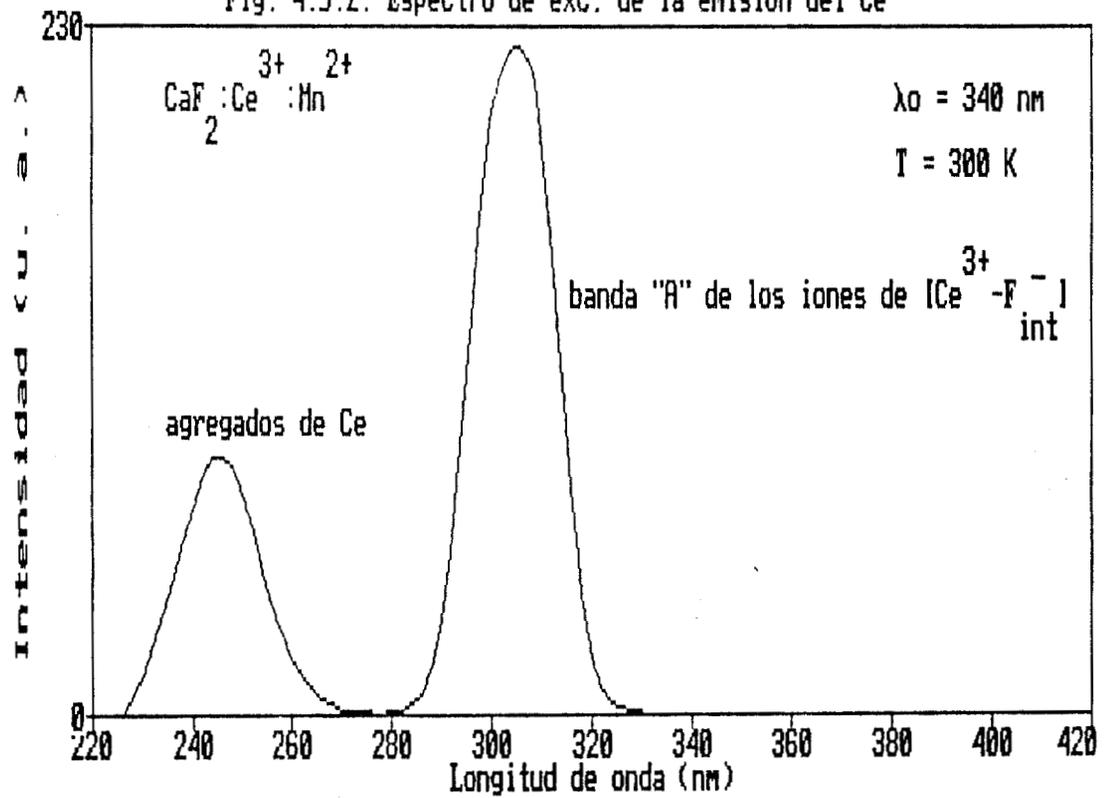


Fig. 4.5.3. Espectro de exc. de la emisión del Mn

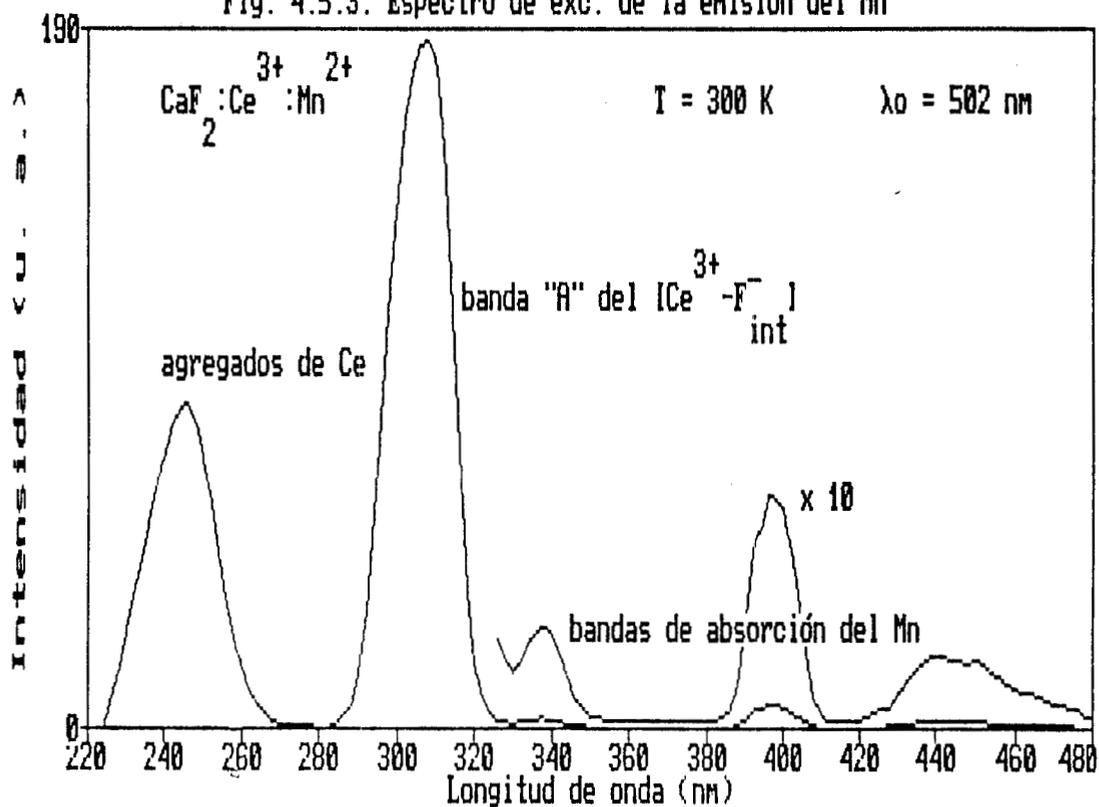
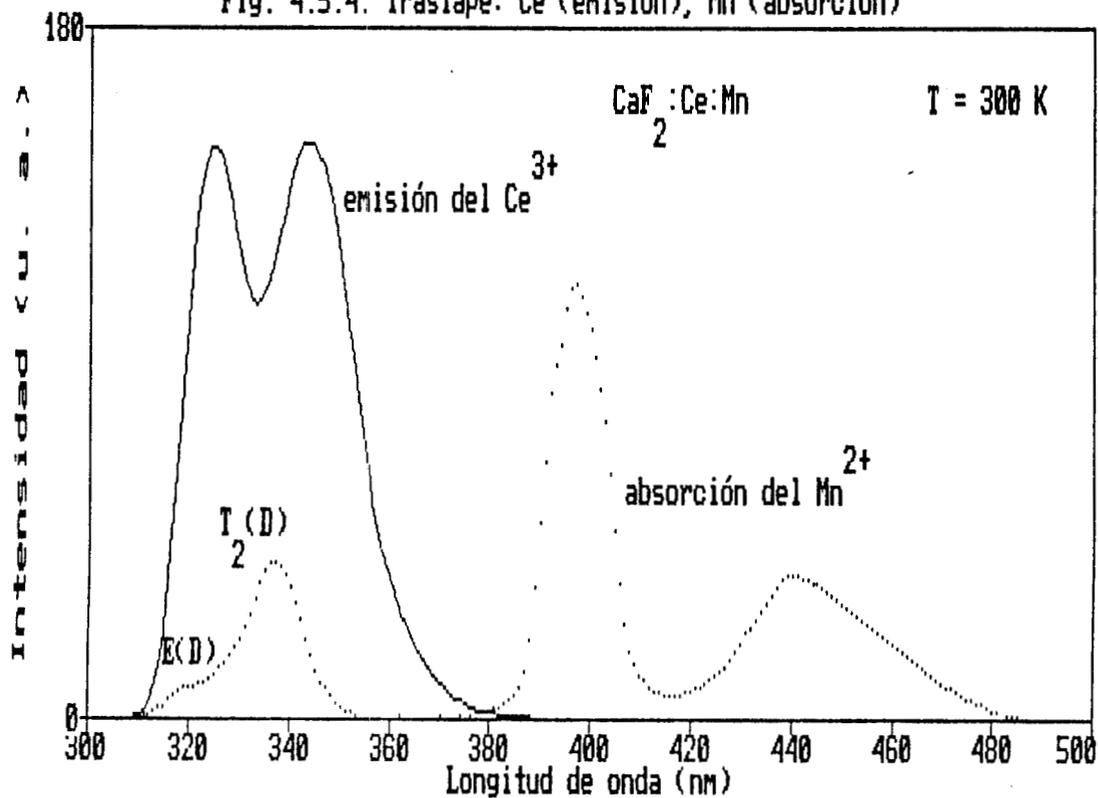


Fig. 4.5.4. Traslapo: Ce (emisión), Mn (absorción)



mediante la excitación con luz dentro de la banda "A" de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$ , donde el manganeso no puede ser excitado directamente (Fig. 4.4.1), demuestran que ocurre un proceso de transferencia de energía de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  a los de  $\text{Mn}^{2+}$  en nuestro monocristal de  $\text{CaF}_2$  contaminado con iones de  $\text{Ce}^{3+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ . Este proceso es de esperarse debido al traslape que existe entre la emisión de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  y la absorción de los niveles  $T_2(D)$  y  $E(D)$  de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  (Fig. 4.5.4). Por otra parte, el proceso de transferencia de energía  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  no puede ser del tipo dipolo-dipolo eléctrico, debido a que las transiciones  $d \rightarrow d$  del ión  $\text{Mn}^{2+}$  son prohibidas. Probablemente, el proceso responsable de la transferencia de energía sea del tipo dipolo-cuadrupolo eléctrico o de intercambio. La integral de traslape,

$$\Omega = \int F_s(E) F_a(E) dE/E^4,$$

calculada con las funciones normalizadas para la emisión del  $\text{Ce}^{3+}$  ( $F_s(E)$ ) y la absorción del  $\text{Mn}^{2+}$  ( $F_a(E)$ ) a temperatura ambiente (Fig. 4.5.5), fue  $\approx 4.6 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ . Como es muy difícil medir el coeficiente de absorción de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , debido a que sus transiciones ópticas son fuertemente prohibidas, la absorbancia integrada del manganeso fue evaluada usando la relación (2.1.3) dada por Blasse (1969),

$$Q_a = 4.8 \times 10^{-16} f_d \text{ eV-cm}^2, \quad (2.1.3)$$

con la constante de oscilador de la transición de absorción  $f_d$  (dipolar eléctrica) del  $\sim 10^{-7}$ . Con estos resultados, y usando  $f_q \sim 10^{-10}$  (Lawson, et al., 1982), se obtuvo, a partir de la ec. (2.1.4),

$$W_{sa}^{\text{DQ}} = \frac{3h^4 c^4 f_q \lambda_s^2}{4\pi n^4 \tau_s f_d} \left( \frac{1}{R_{sa}} \right)^8 Q_a \int \frac{F_s(E) F_a(E)}{E^4} dE, \quad (2.1.4)$$

un valor de  $\sim 9.2 \text{ \AA}$  para la distancia crítica asociada a la interacción dipolo-cuadrupolo eléctrico, a temperatura ambiente.

Esta distancia es bastante menor a aquella obtenida ( $\approx 25 \text{ \AA}$ ) de la ec.

Fig. 4.5.5. Traslape normalizado

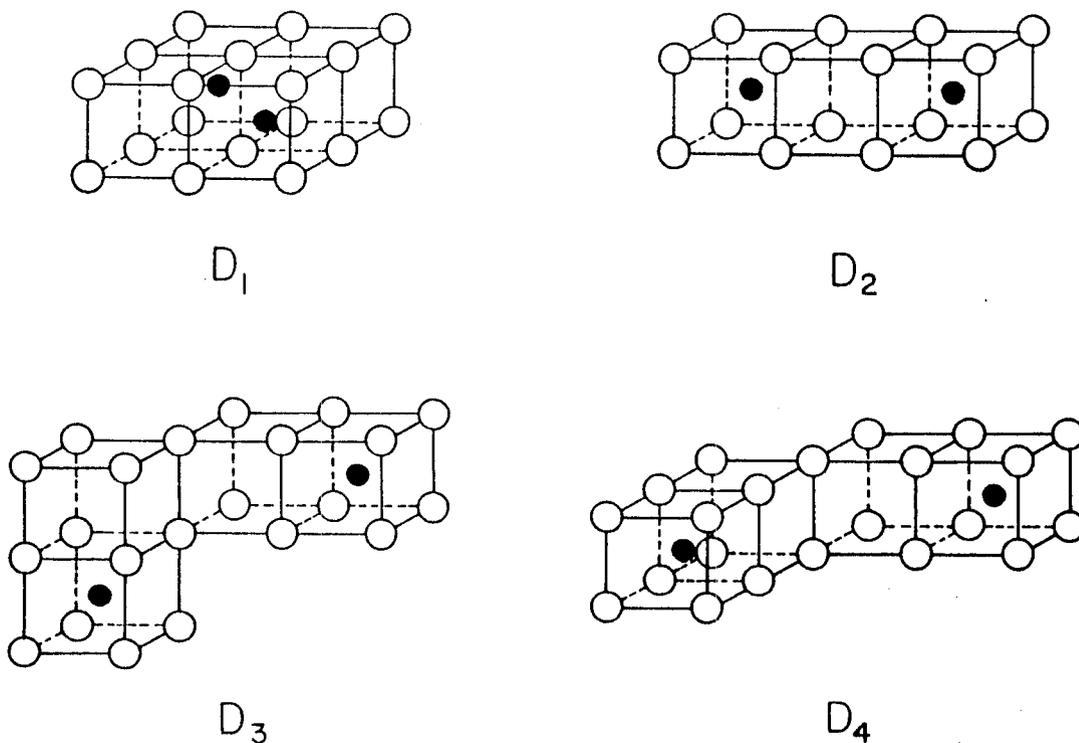
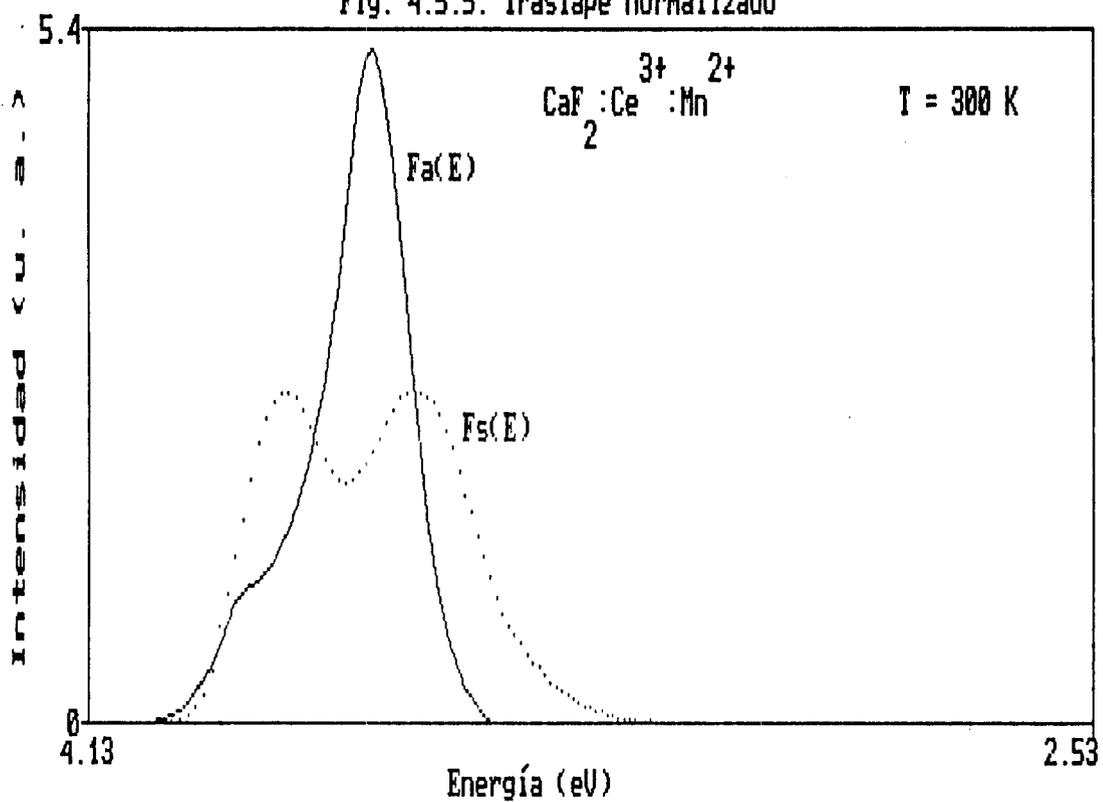


Fig. 4.5.6. Posibles configuraciones de Dimeros Ce-Mn en la red monocristalina de CaF<sub>2</sub>.

(2.2.6) suponiendo una distribución al azar de las impurezas.

Las razones de transferencia de energía mediante un mecanismo de interacción dipolo-cuadrupolo eléctrico entre los iones de  $Ce^{3+}$  y de  $Mn^{2+}$  cuando estos se encuentran a primer y segundo vecinos resultaron (Tabla 4.5) ~ 1000 y 100 veces mayores, respectivamente, que la razón de decaimiento intrínseco de los iones de  $Ce^{3+}$ .

TABLA 4.5. Valores teóricos calculados para la razón de transferencia de energía Ce→Mn en  $CaF_2$ , a 300 K, usando las configuraciones de dímeros mostradas en la Fig. 4.5.6.

Dímero	distancia sensor-activador	Razón de Transferencia	
		$W_{sa}^{DD}$ (1/s)	$W_{sa}^{DQ}$ (1/s)
$D_1$	3.86	$1.4 \times 10^6$	$1.0 \times 10^9$
$D_2$	5.45	$1.8 \times 10^5$	$6.6 \times 10^7$
$D_3$	6.68	$5.2 \times 10^4$	$1.3 \times 10^7$
$D_4$	7.71	$2.2 \times 10^4$	$4.1 \times 10^6$

Por lo tanto, la fluorescencia en nuestros cristales de  $CaF_2:Ce^{3+}:Mn^{2+}$  solamente puede explicarse en función de un apareamiento preferencial Ce-Mn, en donde los iones de  $Ce^{3+}$  se encuentran, probablemente, a primer o segundo vecinos de los iones de  $Mn^{2+}$  (Fig. 4.5.6). De acuerdo al criterio del radio iónico propuesto por Rubio et al. (1985), este apareamiento es ampliamente favorecido por los tamaños iónicos del cerio y del manganeso que expanden y contraen, respectivamente, a la red al sustituir a los cationes.

La razón de los iones de  $Ce^{3+}-F_{int}^-$  asociados con los de  $Mn^{2+}$  ( $N_{sp}$ ) a la concentración total de los iones de  $Ce^{3+}$  ( $N_s$ ) en la muestra utilizada fue estimada a partir de la ec. (2.2.2):

$$\frac{N_{sp}}{N_s} = \frac{I_{Mn} \left( \beta_{Ce}^r / \beta_{Ce} \right)}{I_{Ce} \left[ \beta_{Mn}^r / \beta_{Mn} + \left( I_{Mn} / I_{Ce} \right) \left( \beta_{Ce}^r / \beta_{Ce} \right) \right]} \quad (2.2.2)$$

De esta ecuación, usando  $\beta_{\text{Ce}} \approx \beta_{\text{Ce}}^r \approx 1 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$  (Bril et al., 1953),  $\beta_{\text{Mn}}^r \approx 3.3 \text{ seg}^{-1}$  (Alonso y Alcalá, 1981) y nuestros datos experimentales ( $I_{\text{Mn}}/I_{\text{Ce}} \approx 0.06$  y  $\beta_{\text{Mn}} \approx 11.4 \text{ seg}^{-1}$ ), se obtuvo que aproximadamente el 17 % de los iones de  $\text{Ce}^{3+}\text{-F}_{\text{int}}^-$  en nuestras muestras de  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  se encuentran asociados con iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , a temperatura ambiente. Este resultado representa una evidencia que apoya al criterio del radio iónico propuesto por Rubio et al. (1985) para predecir el apareamiento entre algunos tipos de impurezas en una matriz cristalina dada.

#### 4.6. TRANSFERENCIA DE ENERGIA $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaF}_2:\text{Eu}:\text{Mn}$ .

El espectro de emisión, a temperatura de nitrógeno líquido, de nuestras muestras sinterizadas de  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+} (\sim 47 \text{ ppm}):\text{Mn}^{2+} (\sim 180 \text{ ppm})$ , cuando los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  son excitados con radiación ultravioleta de 360 nm, consiste de dos bandas anchas localizadas en la región azul y verde del espectro electromagnético (Fig. 4.6.1).

La emisión azul tiene las mismas características (posición del pico y ancho medio) de la banda de emisión de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  y por lo tanto, fue atribuida a la desexcitación de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $4f^6 5d(E_g) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ .

La emisión verde fue observada solamente después de que la muestra de  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  fue contaminada simultáneamente con iones de  $\text{Mn}^{2+}$  y por lo tanto, se atribuyó a la desexcitación del ión  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $^4T_1(G) \rightarrow ^6A_{1g}(S)$ . Se encontró que la posición del pico de esta emisión cambia hacia la región roja del espectro electromagnético cuando disminuye la temperatura de la muestra, debido a que aumenta la magnitud del campo cristalino que actúa en el sitio ocupado por los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  en la red del  $\text{CaF}_2$ . En vista del traslape significativo entre la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  y la absorción del  $\text{Mn}^{2+}$  en este sistema, fue posible obtener, a temperatura ambiente, una emisión fosforescente registrada 10 msecs después de excitar a los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  con un pulso de 10  $\mu\text{secs}$  (Fig. 4.6.2). Con este espectro fue posible medir con mucha precisión la posición del pico ( $\sim 488 \text{ nm}$ ) y

Fig. 4.6.1. Transferencia de energía Eu<sup>2+</sup>→Mn<sup>2+</sup>

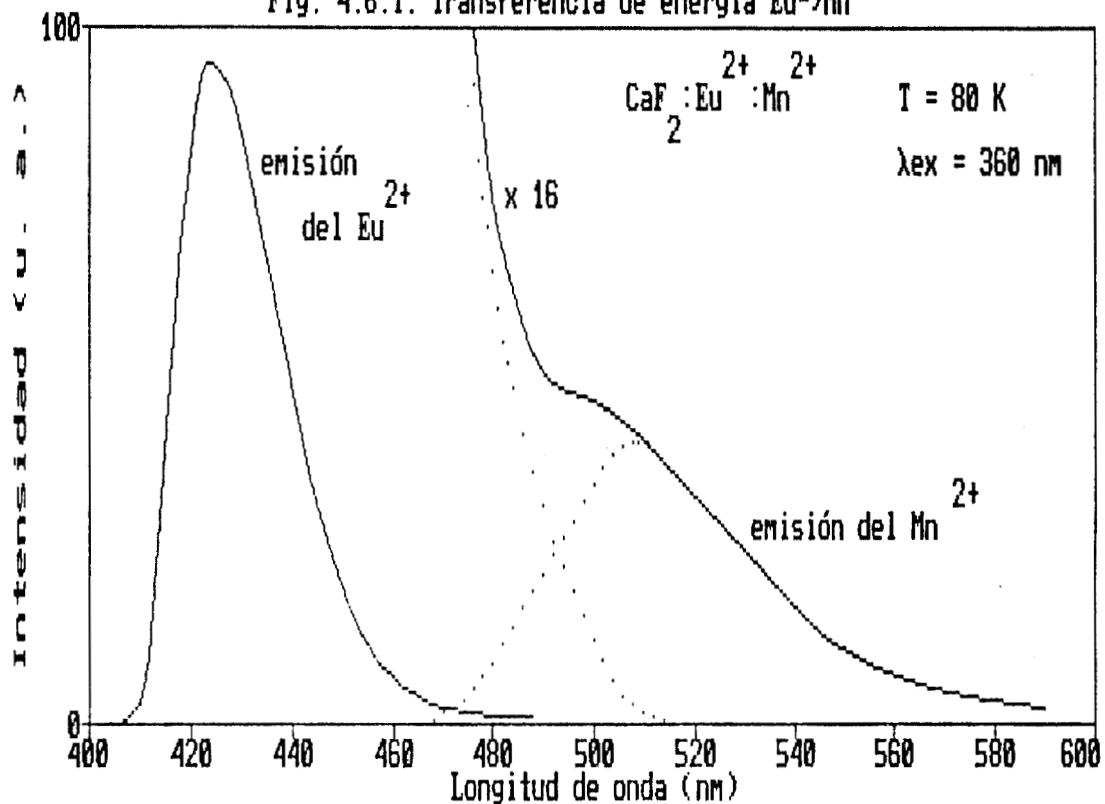


Fig. 4.6.2. Fosforescencia de la emisión del Mn

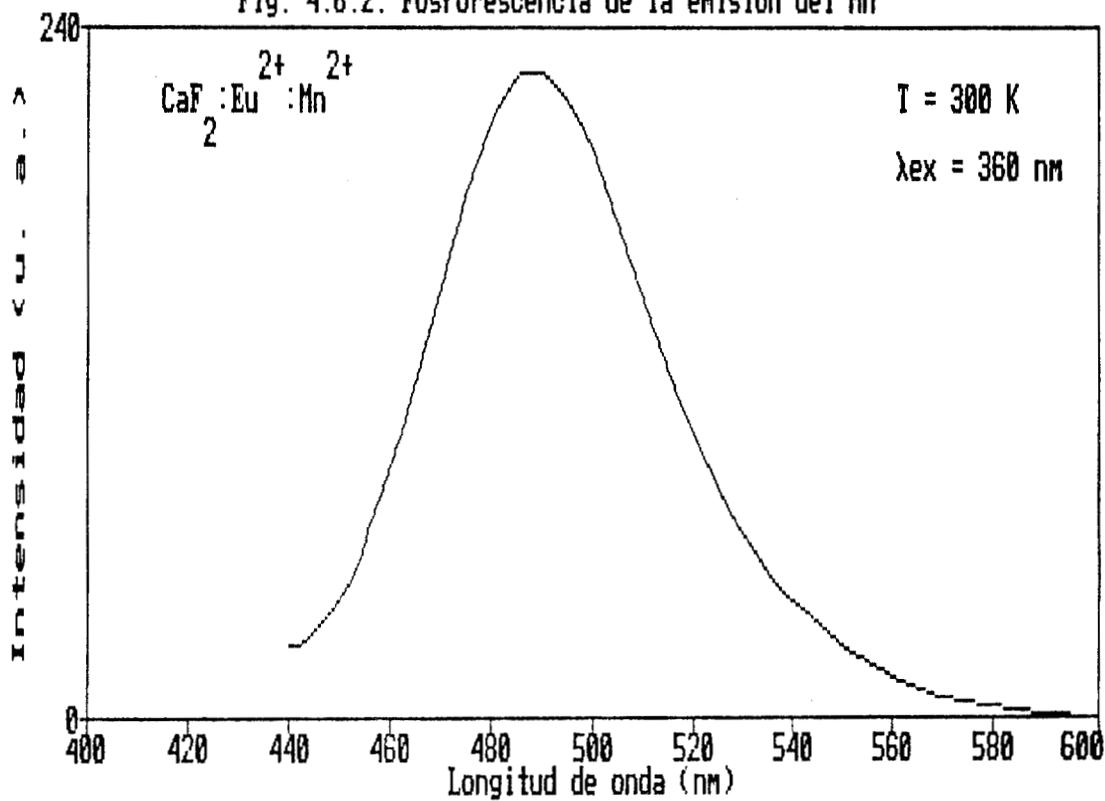


Fig. 4.6.3. Espectro de exc. de la emisión del Eu

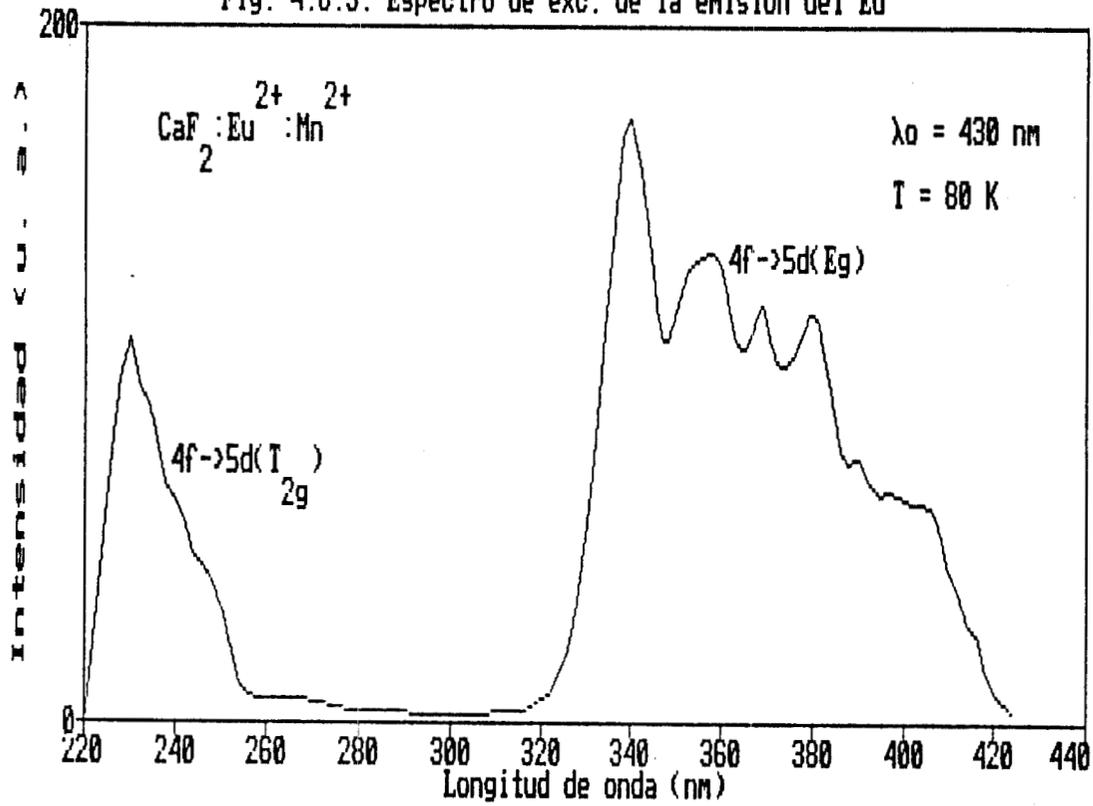
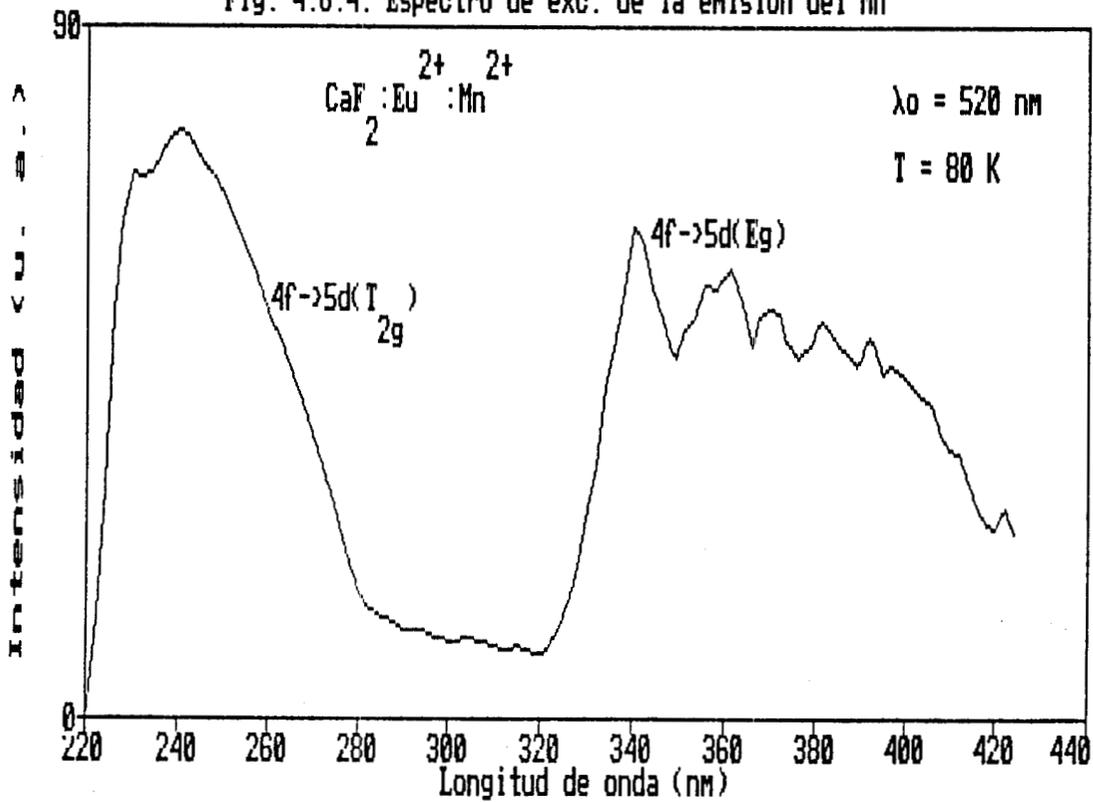


Fig. 4.6.4. Espectro de exc. de la emisión del Mn



ancho medio ( $\sim 0.27$  eV) de la emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ .

En las Figs. 4.6.3 y 4.6.4 se muestran los espectros de excitación de la emisión de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivamente, a temperatura de nitrógeno líquido. En ambos casos, las bandas intensas de excitación son debidas a las transiciones  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(T_{2g}; E_g)$  de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ .

La presencia de las transiciones de absorción de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en el espectro de excitación de la luminiscencia de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , y el traslape significativo entre la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  y la banda de absorción  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$  del  $\text{Mn}^{2+}$  (Fig. 4.6.5), revelaron la existencia de un proceso de transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  en nuestras muestras sinterizadas de  $\text{CaF}_2$  dopadas con muy bajas concentraciones de iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ . Esta conclusión es apoyada por los siguientes hechos: a) los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  no pueden ser directamente excitados en una muestra de  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  con luz de 360 nm (usada para obtener el espectro de emisión mostrado en la Figura 4.6.1), como puede apreciarse del espectro de absorción del ión  $\text{Mn}^{2+}$  (Fig. 4.4.1), y b) los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  no pueden ser directamente excitados en una muestra de  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  con una baja concentración de los mismos, menor de 200 ppm, aún en la región de 395 nm, que corresponde a la transición más intensa ( ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$ ,  ${}^4E_g(G)$ ) de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  en este material.

De los centros de gravedad de las dos bandas anchas de excitación de la emisión de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  se obtuvo un valor para el parámetro  $10Dq \approx 14813 \text{ cm}^{-1}$ , que es casi el mismo, dentro del error experimental, a aquel ( $\approx 14857 \text{ cm}^{-1}$ ) obtenido del espectro de excitación de la misma emisión en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ . En contraste con este hecho, en el espectro de excitación de la emisión de los iones  $\text{Mn}^{2+}$  en las muestras doblemente dopadas, el parámetro  $10Dq$  es más pequeño ( $\approx 13959 \text{ cm}^{-1}$ ). Estos resultados indican que el campo cristalino que actúa en el sitio ocupado por el ión de europio aislado es más grande que cuando está asociado con iones de manganeso. Al inverso de lo que ocurre en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$ , donde hay iones  $\text{F}_{\text{int}}^-$  (compensadores de cargas), la emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  apareció en longitudes de onda más cortas ( $\sim 488 \text{ nm}$ ) que la emisión "normal" del Mn

Fig. 4.6.5. Traslape: Eu (emisión), Mn (absorción)

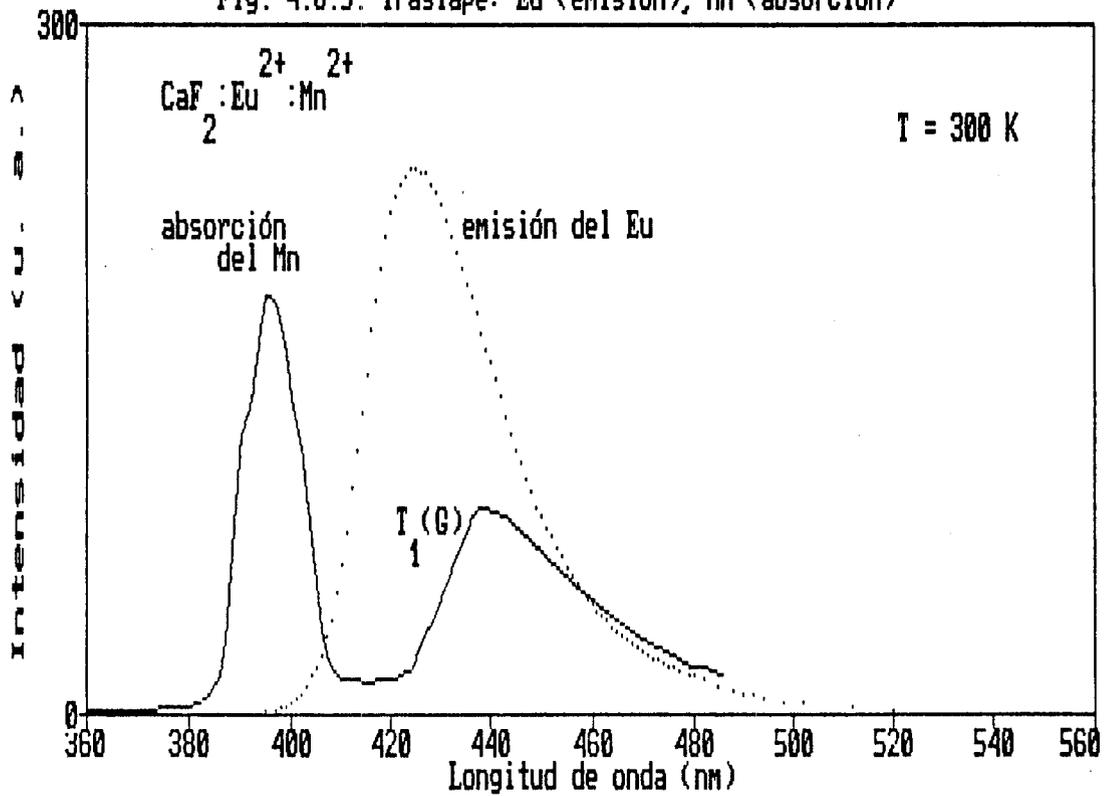
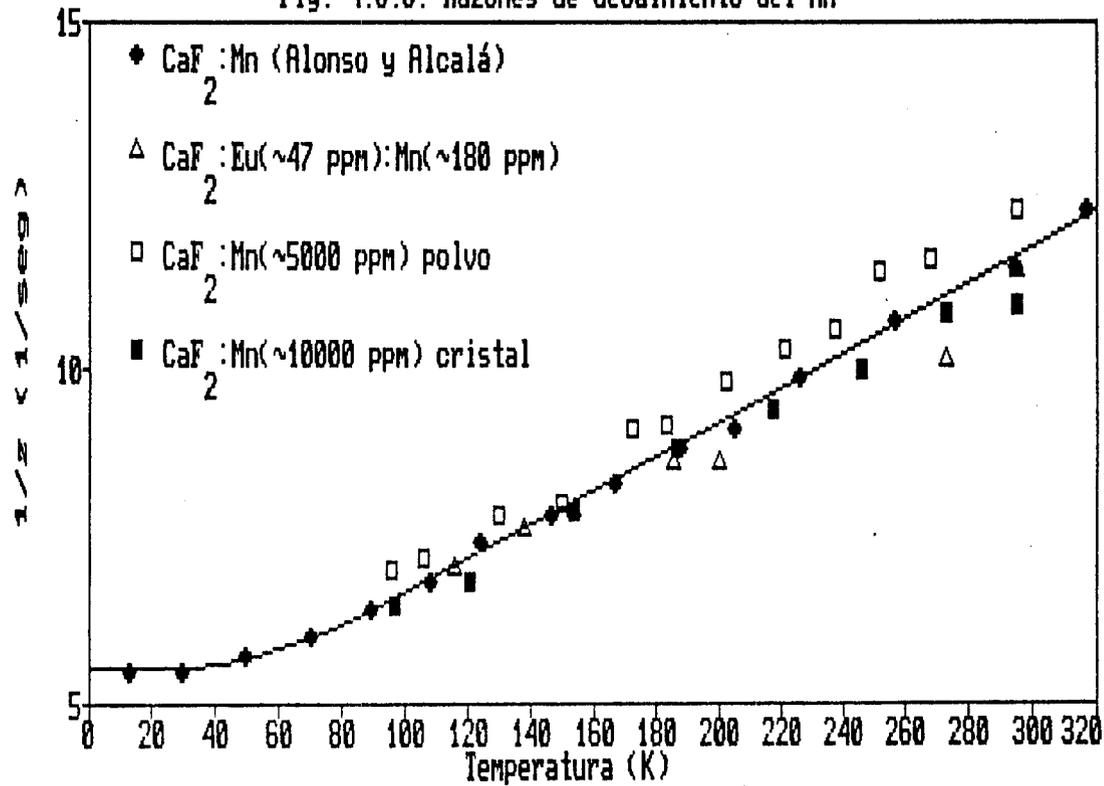


Fig. 4.6.6. Razones de decaimiento del Mn



(~ 495 nm). Esto implica que el campo cristalino en el sitio ocupado por este ión cuando está asociado con iones de europio es más pequeño que cuando está aislado en la red del  $\text{CaF}_2$ . Luego, en los complejos asociados Eu-Mn, el campo cristalino que actúa en ambas impurezas es más pequeño que cuando se encuentran totalmente dispersas.

En el rango de temperaturas de 80 a 300 K, el decaimiento de la fluorescencia de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , en nuestras muestras doblemente dopadas, resultó ser una exponencial simple con una constante de tiempo igual, dentro del error experimental, a aquella determinada en  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ . La emisión de estos iones no presentó un decaimiento inicial de tipo no-exponencial, el cual es frecuentemente observado en los procesos de transferencia de energía sensor-activador. Por lo tanto, se puede concluir que el decaimiento de la luminiscencia de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  no es afectado por la presencia de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ .

Por otra parte, la señal de decaimiento de la emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  correspondió a una curva exponencial simple con una constante de tiempo que aumentó al disminuir la temperatura de la muestra (Fig. 4.6.6). Se encontró que los valores de la vida media correspondiente a esta emisión, en nuestras muestras de  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , fueron casi idénticos a aquellos medidos en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Esta disminución en la vida media de la emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  cuando aumenta la temperatura, se puede explicar considerando que las probabilidades de los decaimientos no radiativo y asistido fonónicamente son mayores con el incremento de la temperatura (sec. 1.4).

La razón de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  asociados con los de  $\text{Mn}^{2+}$  ( $N_{sp}$ ) a la concentración total de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  ( $N_s$ ) en la muestra analizada fue estimada a partir del modelo de dos niveles de energía descrito en el capítulo II. Usando  $\beta_{Mn}^r \approx 3.3 \text{ seg}^{-1}$  (Alonso y Alcalá, 1981) y nuestros datos experimentales ( $I_{Mn}/I_{Eu} \approx 0.025$ ,  $\beta_{Eu}^r \approx 1.6 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ ,  $\beta_{Eu} \approx 1.4 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$  y  $\beta_{Mn} \approx 11.36 \text{ seg}^{-1}$ ), se obtuvo de la ec. (2.2.2), que  $N_{sp}/N_s \approx 0.09$ . Este resultado indica que, a temperatura ambiente, alrededor del 9 % de la concentración total de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}(\sim 47 \text{ ppm}):\text{Mn}^{2+}(\sim 180 \text{ ppm})$ , están asociados con los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ .

En este sistema no fue posible detectar el "rise" de la emisión de los iones de  $Mn^{2+}$  después de excitar a los de  $Eu^{2+}$  con nuestro dispositivo experimental, cuyo tiempo de respuesta fue estimado menor a 25 nsecs. Por lo tanto, el tiempo del "rise" asociado a la fluorescencia de los iones de  $Mn^{2+}$  debe ser menor a 25 nsecs. Considerando que la razón de transferencia de un par sensor-activador aislado es independiente del tiempo, y que la intensidad de emisión de los iones de  $Mn^{2+}$  adquiere un valor máximo en un tiempo  $t_{max} < 25$  nsecs después de excitar a los de  $Eu^{2+}$  mediante un pulso de  $\sim 1$  nseg, se obtuvo de la ec. (2.2.5),

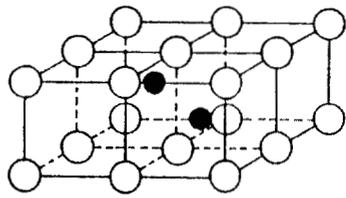
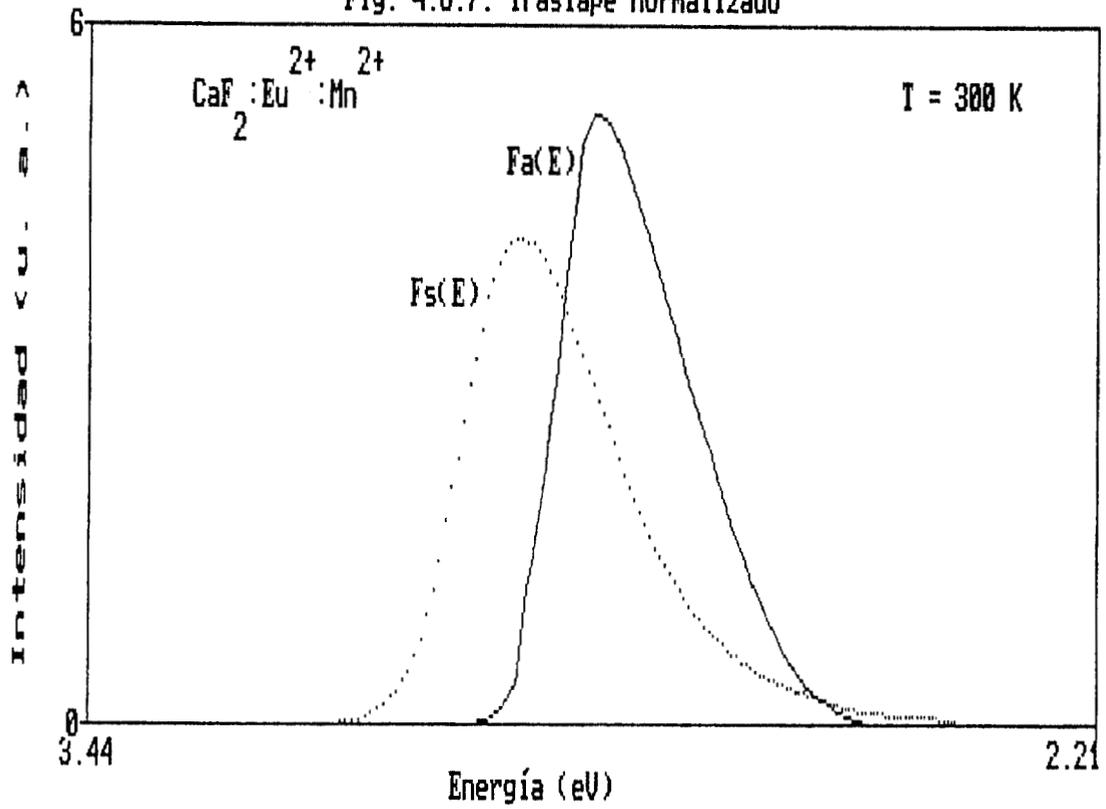
$$W_{sa} > \frac{1}{t_{max}} \ln \left( \frac{\beta_{Eu}}{\beta_{Mn}} \right) + \beta_{Mn}, \quad (2.2.5)$$

que la razón de transferencia de energía  $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$  es mayor a  $8 \times 10^8$   $seg^{-1}$ , a 300 K. Este resultado fue obtenido usando los valores de  $\beta_{Eu}$  ( $\approx 1.4 \times 10^6$   $seg^{-1}$ ) y  $\beta_{Mn}$  ( $\approx 11.36$   $seg^{-1}$ ) obtenidos experimentalmente.

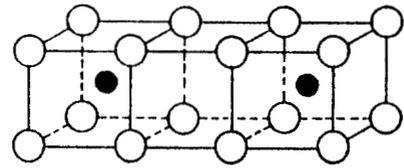
Tomando en cuenta que las transiciones de absorción  $3d \rightarrow 3d$  de los iones de  $Mn^{2+}$  son prohibidas, se puede esperar que el mecanismo de transferencia de energía  $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$  que ocurre en  $CaF_2$  sea del tipo dipolo-cuadrupolo eléctrico o de intercambio. La integral de traslape  $\Omega$  calculada con las funciones normalizadas para la emisión del  $Eu^{2+}$  ( $F_s(E)$ ) y la absorción del  $Mn^{2+}$  ( $F_a(E)$ ), a temperatura ambiente (Fig. 4.6.7), fue  $\approx 4.6 \times 10^{-2}$   $eV^{-5}$ . La distancia crítica para la interacción dipolo-cuadrupolo eléctrico entre los iones de  $Eu^{2+}$  y de  $Mn^{2+}$  fue calculada a partir de la ec. (2.1.4), con los mismos valores de  $Q_a$ ,  $f_d$  y  $f_q$  para los iones de  $Mn^{2+}$  usados previamente para el sistema  $CaF_2:Ce^{3+}:Mn^{2+}$  (sec. 4.5), y con la vida media de la emisión de los iones de  $Eu^{2+}$  medida experimentalmente. Esta distancia ( $\approx 11.7$  Å, a temperatura ambiente) es bastante menor a aquella calculada ( $\approx 33$  Å) de la ec. (2.2.6) suponiendo una distribución al azar de los iones dopantes. Este resultado sugiere que la transferencia de energía  $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$  ocurre entre estos iones situados dentro de cuatro parámetros de red, usando una distancia  $F^- - F^-$  de  $\sim 2.73$  Å.

Como no es posible determinar la naturaleza de los complejos Eu-Mn a partir de nuestros datos experimentales, las razones de transferencia

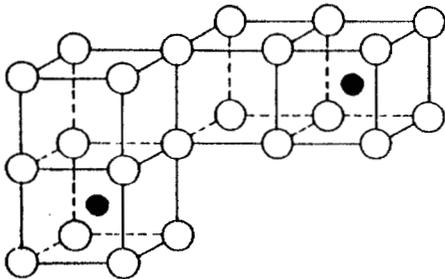
Fig. 4.6.7. Traslappe normalizado



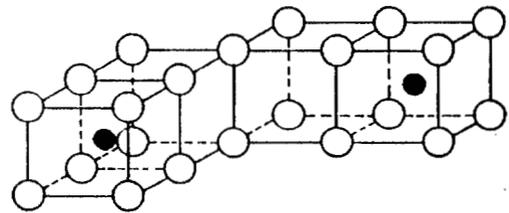
D<sub>1</sub>



D<sub>2</sub>



D<sub>3</sub>



D<sub>4</sub>

Fig. 4.6.8. Posibles configuraciones de Dímeros Eu-Mn en la red monocristalina de CaF<sub>2</sub>.

de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  se calcularon vía un mecanismo de interacción dipolo-cuadrupolo eléctrico usando las diferentes configuraciones de dímeros mostradas en la Fig. 4.6.8. Los valores obtenidos para  $W_{sa}^{DQ}$  para cada uno de estos complejos se muestran en la Tabla 4.6, donde también se incluyen las razones de transferencia de energía calculadas para un mecanismo de interacción dipolo-dipolo eléctrico. Como hay una mayor concordancia entre los valores calculados para  $W_{sa}^{DQ}$  y a aquel estimado experimentalmente cuando los sensores se encuentran a primer o segundo vecinos de los activadores, se puede concluir que los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  que participan en el proceso de la transferencia de energía se encuentran a distancias menores de 6 Å de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ .

TABLA 4.6. Valores teóricos calculados para la razón de transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}$  en  $\text{CaF}_2$ , a 300 K, usando las configuraciones de dímeros mostradas en la Fig. 4.6.8.

Dímero	distancia sensor-activador	Razón de Transferencia	
		$W_{sa}^{DD}$ (1/s)	$W_{sa}^{DQ}$ (1/s)
$D_1$	3.86	$8.2 \times 10^6$	$9.9 \times 10^9$
$D_2$	5.45	$1.0 \times 10^6$	$6.2 \times 10^8$
$D_3$	6.68	$3.0 \times 10^5$	$1.2 \times 10^8$
$D_4$	7.71	$1.3 \times 10^5$	$3.9 \times 10^7$

Las razones de transferencia de energía mediante un mecanismo del tipo dipolo-dipolo eléctrico entre los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , calculadas a partir de la ec. (2.1.1), con  $\Omega \approx 2.2 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ ,  $Q_a \approx 4.8 \times 10^{-18} \text{ eV-cm}^2$  y  $R_{sa}$  en el rango de 3.86 a 6.68 Å, resultaron mayores ( $\sim 10^{11} - 10^{10} \text{ seg}^{-1}$ ) que la razón de transferencia  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  estimada experimentalmente. Por lo tanto, la transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  es más probable que la transferencia  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . En la Fig. 4.6.9 se muestran las funciones normalizadas para la emisión y la absorción de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  usadas en el cálculo de la integral de traslape  $\Omega$ . La absorbancia integrada  $Q_a$  del  $\text{Eu}^{2+}$  fue determinada de la relación de Blasse (ec. 2.1.3), con

Fig. 4.6.9. Traslape: absorción y emisión del Eu

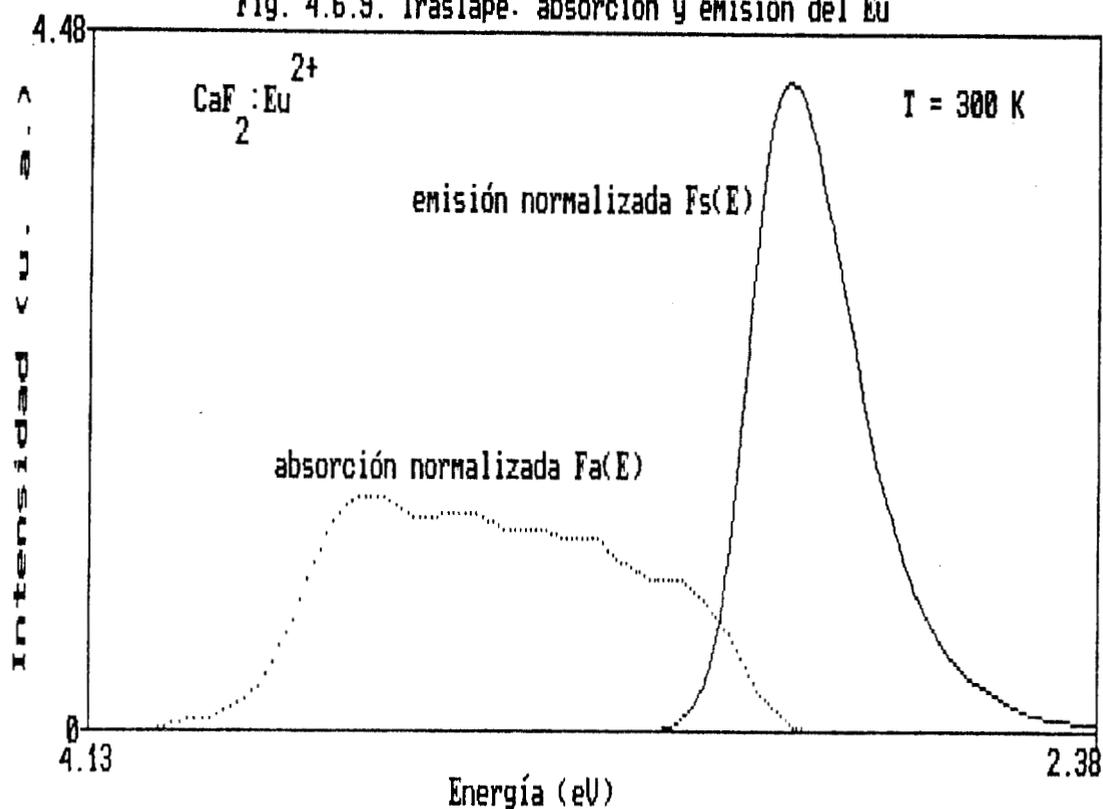
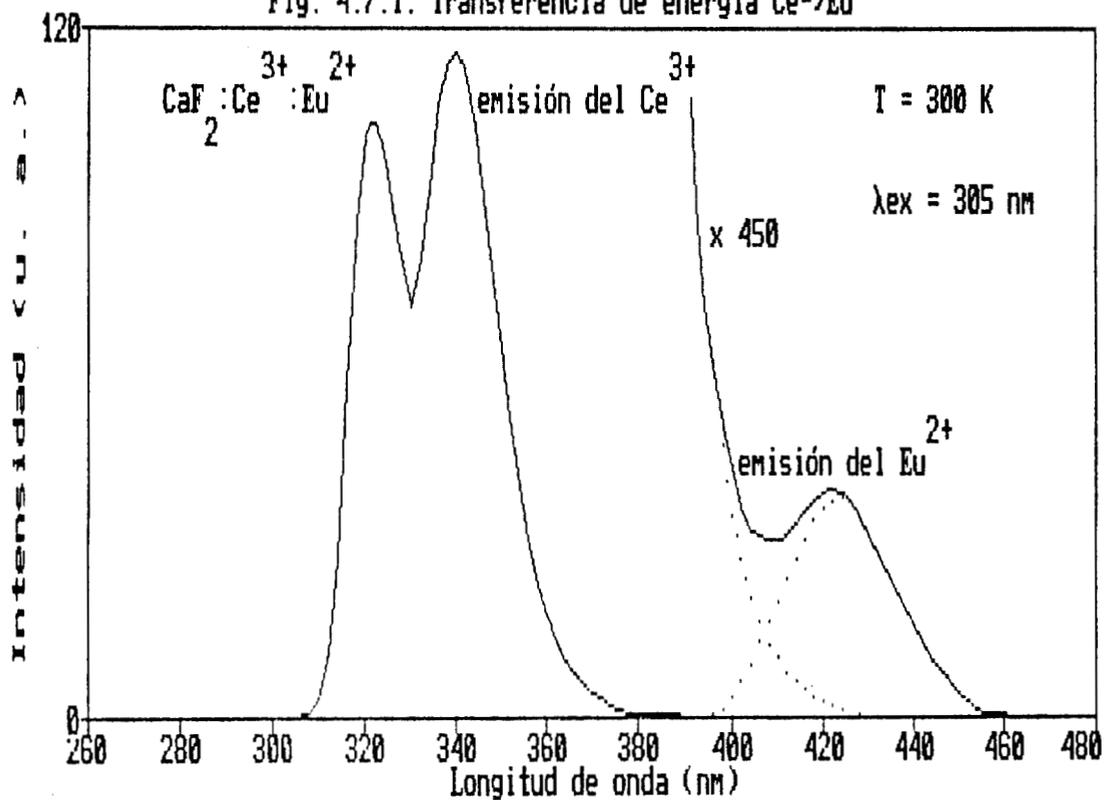


Fig. 4.7.1. Transferencia de energía Ce<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup>



$f_d \approx 0.02$ ). Como en nuestras muestras no se observó ningún fenómeno que pudiera asociarse a un proceso de difusión de la energía entre los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , probablemente, éstos no se asocian entre ellos mismos sino con iones de  $\text{Mn}^{2+}$ . Luego, el ión  $\text{Eu}^{2+}$ , cuyo radio iónico es mayor que el del catión, expande a la red y por lo tanto, se encuentra probablemente asociado con uno o más iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , los cuales "compensan" esta distorsión de la red producida por la presencia individual del europio. Este resultado refuerza la validez del criterio del radio iónico, propuesto por Rubio et al. (1985), al ocurrir en este sistema un apareamiento preferencial entre las impurezas aún a muy bajas concentraciones de las mismas.

Desafortunadamente, no es posible determinar la razón de la transferencia de energía, ni la distancia crítica de interacción entre los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{CaF}_2$ , suponiendo un mecanismo de interacción de intercambio, debido a que las funciones de onda en la integral de traslape entre los electrones de los iones que intervienen en este tipo de interacción no son conocidas en forma exacta.

#### 4.7. TRANSFERENCIA DE ENERGIA $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Eu}$ .

En la Fig. 4.7.1 se muestra el espectro de emisión, a temperatura ambiente, de un cristal de  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+} (\sim 170 \text{ ppm}):\text{Eu}^{2+} (< 1 \text{ ppm})$  cuando es excitado con luz ultravioleta (UV) de 305 nm, dentro de la banda "A" de absorción de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$ . Este espectro está formado por tres bandas; dos situadas en el ultravioleta ( $\sim 320$  y  $340 \text{ nm}$ ), y la otra en la región del azul ( $\sim 424 \text{ nm}$ ). Las bandas UV son atribuidas a la desexcitación de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  desde su estado excitado 5d al estado base 4f ( ${}^2\text{F}_{5/2}$  y  ${}^2\text{F}_{7/2}$ ), y la emisión azul, a la transición  $4\text{f}^6 5\text{d}(\text{E}_g) \rightarrow 4\text{f}^7 ({}^8\text{S}_{7/2})$  de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  situados en los cationes del  $\text{CaF}_2$ .

El espectro de excitación de la emisión de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  (Fig.

Fig. 4.7.2. Espectro de exc. de la emisión del Ce

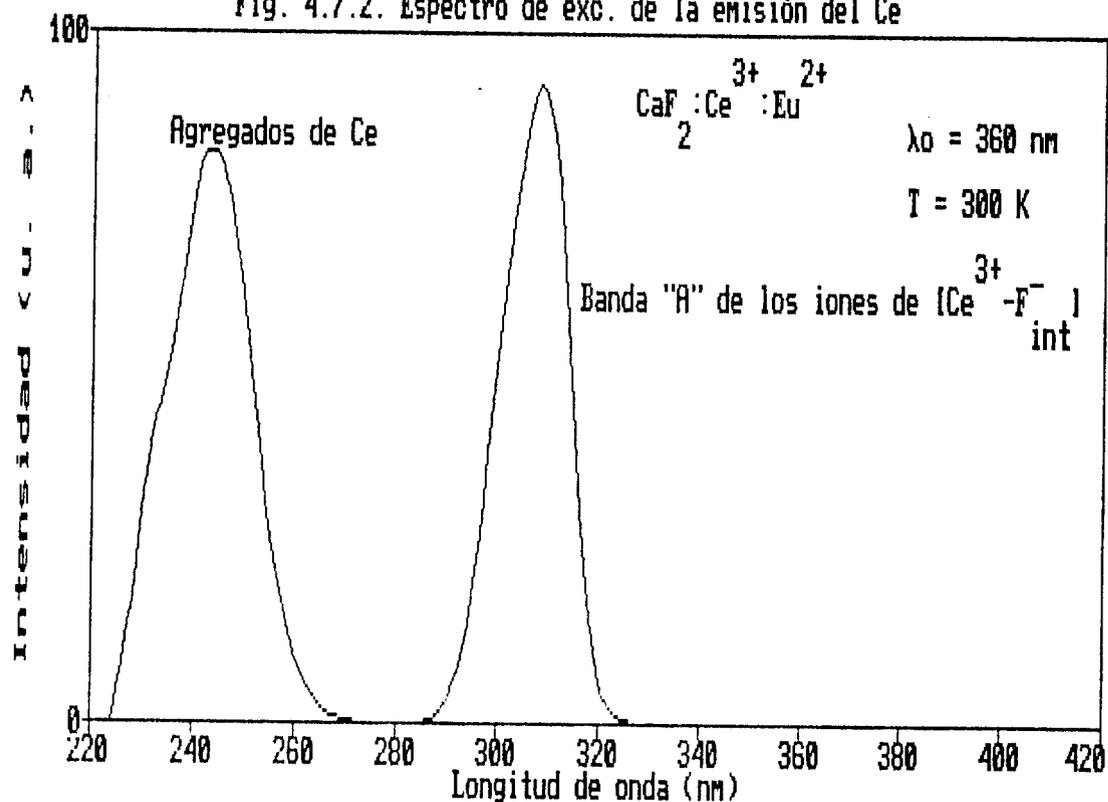
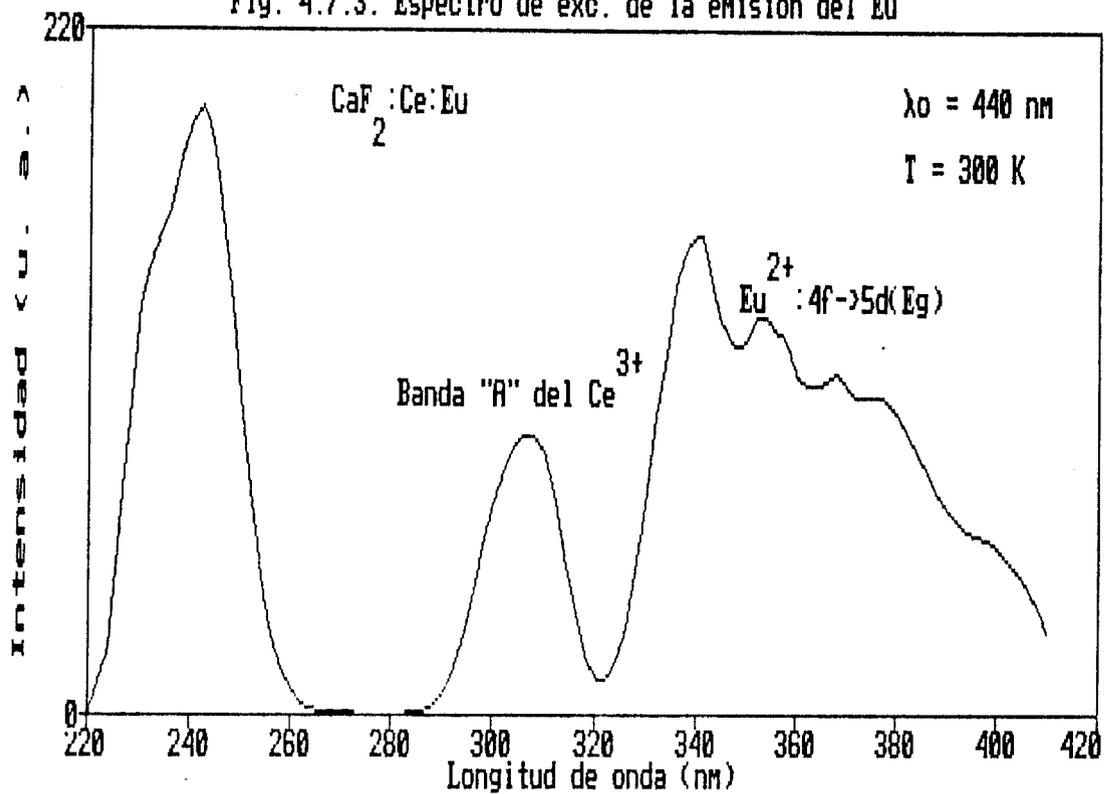


Fig. 4.7.3. Espectro de exc. de la emisión del Eu



4.7.2) está compuesto por dos bandas de absorción, una centrada en  $\sim 305$  nm, que corresponde a la banda "A" de absorción de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$ , y la otra en  $\sim 245$  nm, asociada a los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  que se encuentran formando agregados, los cuales emiten en una región ancha de longitudes de onda (320-380 nm), tal y como fue discutido en la sec. 4.2.

El espectro de excitación de la emisión azul de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  (Fig. 4.7.3) está compuesto, además de las bandas de absorción de este ión,  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d(E_g)$  y  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d(T_{2g})$ , por la banda "A" de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  y por aquella correspondiente a los agregados de cerio, la cual no fue posible resolver al encontrarse totalmente superpuesta con la banda de absorción de alta energía de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ .

a) La presencia de las bandas de absorción del cerio en la excitación de la luminiscencia del europio, b) la emisión del Eu producida mediante la excitación con luz dentro de la banda "A" de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$ , en donde el ión  $\text{Eu}^{2+}$  no puede ser excitado directamente, y c) el traslape significativo entre la emisión de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  y las transiciones de absorción  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d(E_g)$  de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  (Fig. 4.7.4), demuestran que ocurre un proceso de transferencia de energía de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  a los de  $\text{Eu}^{2+}$  en las muestras monocristalinas de  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$ .

La distancia promedio de interacción  $\bar{R}_{sa}$ , en la cual ocurre el proceso de la transferencia de energía entre los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y los de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$ , se estimó a partir de la ec. (2.2.7) deducida por McKeever et al. (1986):

$$\bar{R}_{sa} = \frac{3}{4\pi N_s} \ln \left( 1 + \frac{N_{sp}}{N_{si}} \right), \quad (2.2.7)$$

donde la concentración de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  en la muestra,  $N_s \approx 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , se determinó de la banda "A" de absorción, usando la ecuación de Smakula (ec. (2.1.2)), con un valor para la constante de oscilador de  $4.8 \times 10^{-3}$  (McKeever et al., 1986). Considerando que  $\beta^r \approx \beta$  para ambos iones, la razón de intensidades  $I_{\text{Eu}}/I_{\text{Ce}} \approx 5 \times 10^{-4}$ , determinada experimentalmente, y con  $N_{sp}/N_{si}$  ( $\approx 5 \times 10^{-4}$ ) calculada de la ec. (2.2.3),

Fig. 4.7.4. Traslape: Ce (emisión), Eu (absorción)

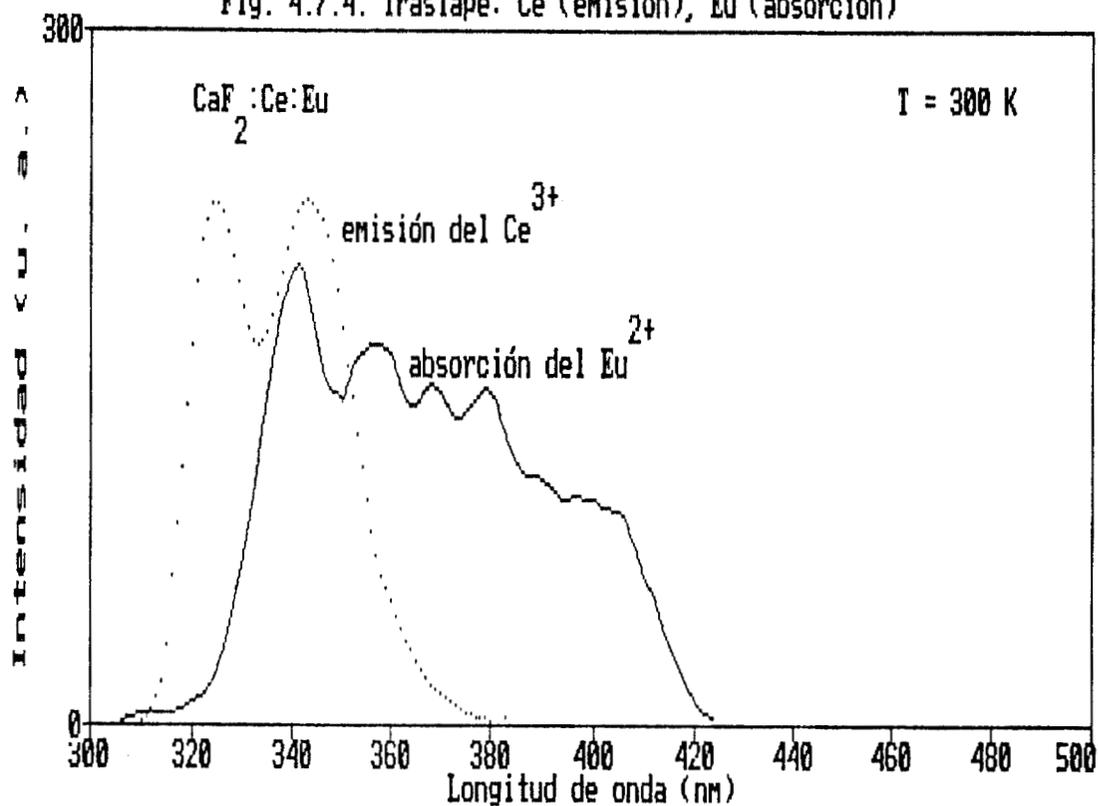
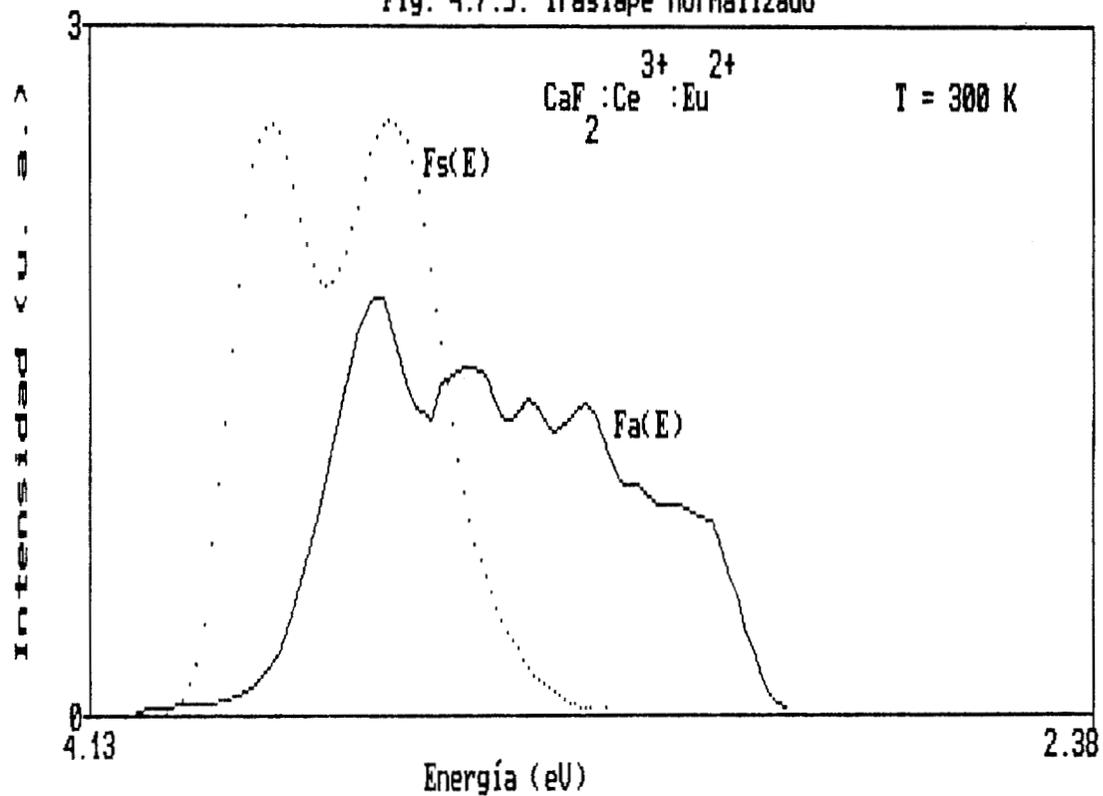


Fig. 4.7.5. Traslape normalizado



$$\frac{N_{sp}}{N_{si}} = \frac{I_{Eu}(\beta_{Ce}^r/\beta_{Ce})}{I_{Ce}(\beta_{Eu}^r/\beta_{Eu})}, \quad (2.2.3)$$

se obtuvo:

$$\bar{R}_{sa} \approx 3.5 \text{ \AA}.$$

Si la distancia más corta entre dos cationes en la red del  $\text{CaF}_2$  es  $\approx 3.86 \text{ \AA}$ , este resultado indica que los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  que participan en el proceso de la transferencia de energía ocupan las posiciones de primeros vecinos con respecto a los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{int}^-$ . Sin embargo, en este sistema, solo el 0.05 % de la concentración total de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  están asociados con los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Este resultado, se puede explicar en base al criterio del radio iónico: "como los radios iónicos del cerio y del europio ( $\sim 1.03$  y  $1.12 \text{ \AA}$ , respectivamente) son mayores al del catión del cristal ( $\sim 0.99 \text{ \AA}$ ), ambos expanden la red y por lo tanto, la formación de estas parejas es menos favorecida que en los sistemas  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  (sec. 4.5) y  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  (sec. 4.6), en donde el ión  $\text{Ce}^{3+}$  (o  $\text{Eu}^{2+}$ ) provoca una expansión de la red de la fluorita, la cual es aproximadamente compensada por la contracción que produce el ión  $\text{Mn}^{2+}$ .

Tomando en cuenta que los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  y de  $\text{Eu}^{2+}$  tienen transiciones dipolares eléctricas permitidas, el proceso de transferencia de energía entre estos iones es, probablemente, del tipo dipolo-dipolo eléctrico.

Como no fue posible determinar el espectro de absorción de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en nuestros cristales, debido a su bajísima concentración ( $< 1 \text{ ppm}$ ), aún bajo condiciones de alta resolución del espectrofotómetro empleado, la absorbancia integrada del ión  $\text{Eu}^{2+}$  ( $Q_a \approx 9.3 \times 10^{-18} \text{ eV-cm}^2$ ) fue estimada del espectro de absorción óptica de un cristal de  $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$  ( $\sim 280 \text{ ppm}$ ) calentado a  $800 \text{ K}$  por una hora y templado en acetona. Esta estimación se hizo tomando en cuenta que las bandas de absorción (forma y constante de oscilador) no son muy sensibles al tipo de cristal empleado. La concentración de europio en el cloruro de sodio fue estimada usando un método no destructivo, para determinar la

concentración de iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en halogenuros alcalinos, desarrollado por Hernández et al. (1979). Además, el valor obtenido para  $Q_a$  es aproximadamente igual a aquel estimado usando la relación (2.1.3), dada por Blasse (1969), con  $f_d \approx 0.02$  para el ión de europio. Con este valor para  $Q_a$ , el valor de la integral de traslape espectral  $\Omega$  ( $\approx 3.5 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-5}$ ), calculada de los espectros normalizados  $F_{\text{Ce}}(E)$  y  $F_{\text{Eu}}(E)$ , mostrados en la Fig. 4.7.5, y la vida media de la emisión de los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\sim 1 \mu\text{seg}$ ; medida por Brill et al., 1953), se encontró, de la ec. (2.2.1),

$$W_{sa}^{DD} = \frac{3 \hbar^4 c^4 Q_a}{4 \pi n^4 \tau_s^0} \left( \frac{1}{R_{sa}} \right)^6 \int \frac{F_s(E) F_a(E)}{E^4} dE, \quad (2.2.1)$$

que la razón de transferencia de energía  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ , a una distancia de  $3.5 \text{ \AA}$ , ( $W_{sa}^{DD} \approx 8.5 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$ ) es mucho mayor que la razón de decaimiento radiativo intrínseco de los iones de  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  aislados,  $1/\tau_s^0 \approx 1 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ . Por lo tanto, el mecanismo de transferencia de energía  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$  es, probablemente, del tipo dipolo-dipolo eléctrico.

## CAPITULO V

### LUMINISCENCIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN $\text{CaCl}_2$

#### 5.1. LUMINISCENCIA DEL ION $\text{Mn}^{2+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaCl}_2:\text{Mn}$ .

La Figura 5.1.1 muestra el espectro de excitación (tomado en 600 nm), a temperatura de helio líquido, de una muestra monocristalina de  $\text{CaCl}_2:\text{Mn}^{2+}$  (~ 10000 ppm), en el rango de 220 a 540 nm. En este espectro se han identificado los niveles de energía  $^4\text{G}$ ,  $^4\text{P}$ ,  $^4\text{D}$  Y  $^4\text{F}$  de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  cuando estos se encuentran sustituyendo a los cationes del  $\text{CaCl}_2$ . Aquellos niveles que están exentos del efecto del campo cristalino,  $^4\text{A}_{1g}(\text{G})$ ,  $^4\text{E}_g(\text{G})$ ,  $^4\text{E}_g(\text{D})$  y  $^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ , corresponden a las bandas más angostas.

En este espectro de excitación aparece una banda centrada en ~ 228 nm que no corresponde a ninguno de los niveles de energía del ión  $\text{Mn}^{2+}$  desdoblados por el campo cristalino, y que se ha detectado también en otras matrices (v. gr., en LiF, NaF, NaCl, KCl y KBr, analizadas por Moreno et al., 1983). Esta banda ha sido atribuida a la doble excitación  $^6\text{A}_{1g}(\text{S}) + ^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{G}) + [^4\text{A}_{1g}(\text{G}), ^4\text{E}_g(\text{G})]$  de dos iones de  $\text{Mn}^{2+}$  muy cercanos, cuya energía en nuestro sistema fue ~  $420 \text{ cm}^{-1}$  mayor que la suma de las energías correspondientes a cada transición. El origen de esta transición se puede asociar, probablemente, a la presencia de fases precipitadas (dímeros u otros agregados) de iones de  $\text{Mn}^{2+}$ . Estas fases no fueron disueltas en nuestros cristales (debido, probablemente, a la ausencia de vacancias en la matriz) aún cuando fueron calentados a 873 K por 60 minutos y templados en acetona. La intensidad de la banda correspondiente a esta transición se mantuvo aproximadamente constante antes y después del templado.

Fig. 5.1.1. Espectro de excitación del Mn en  $\text{CaCl}_2$

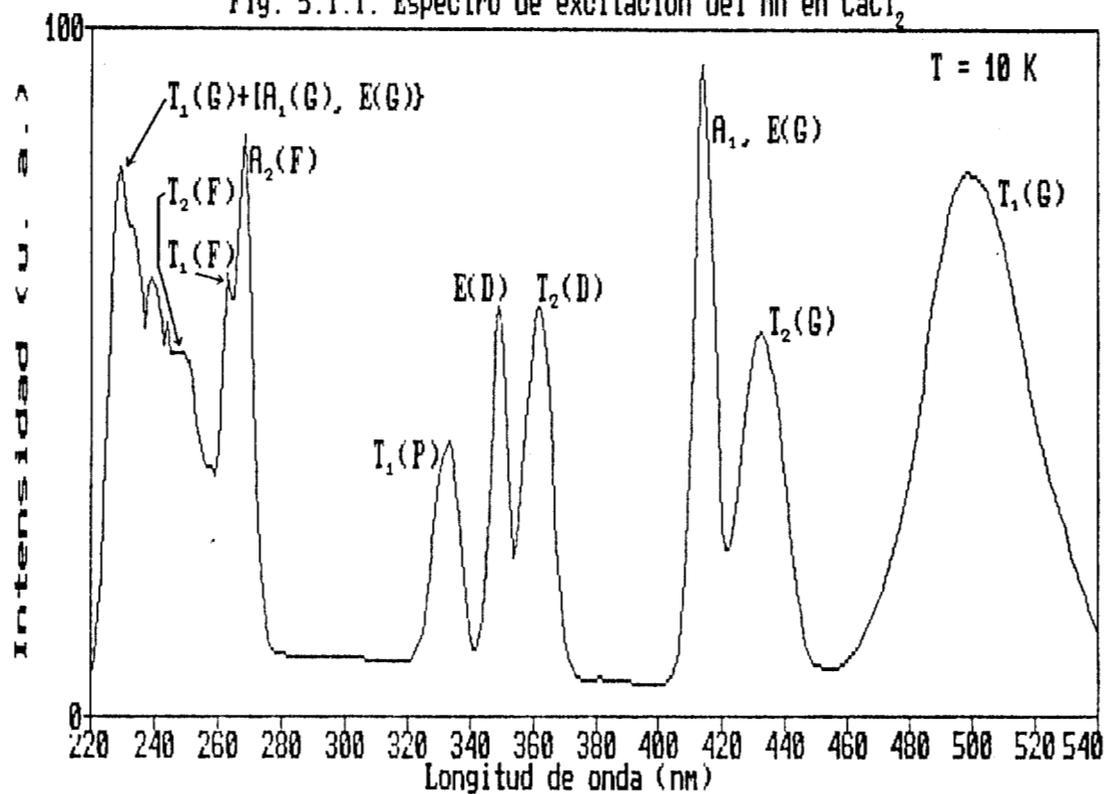
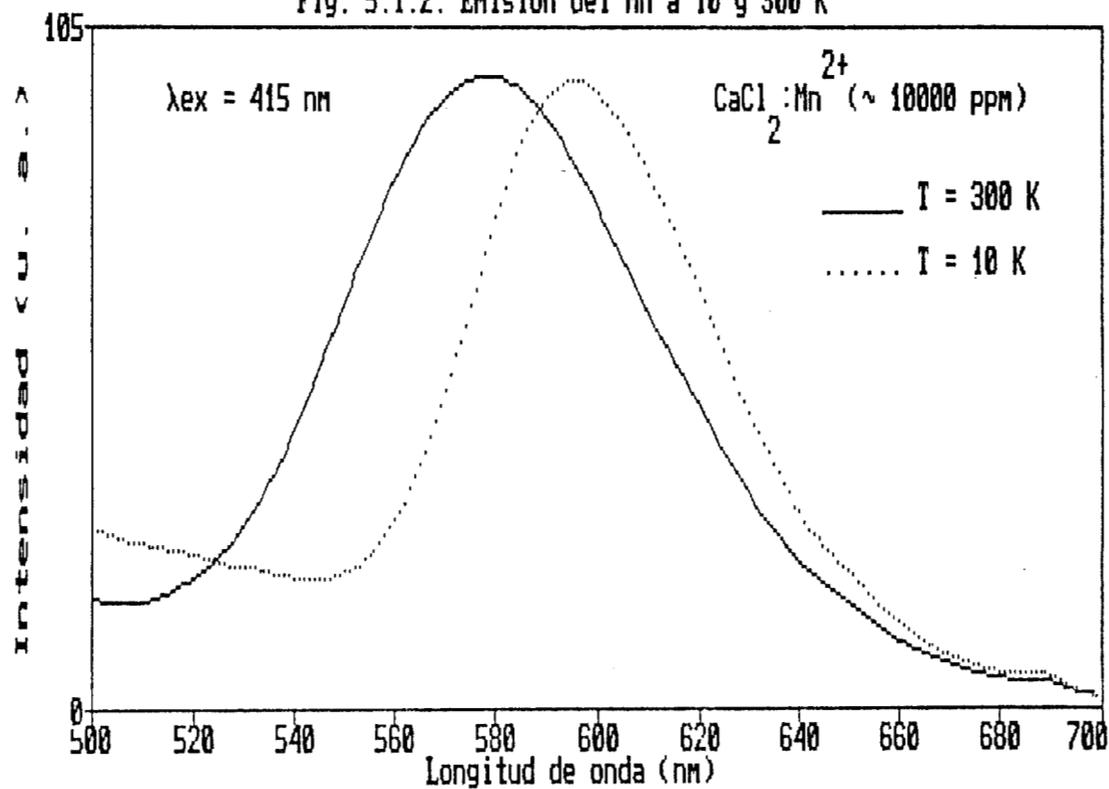


Fig. 5.1.2. Emisión del Mn a 10 y 300 K



En la Fig. 5.1.2 se muestran los espectros de emisión de los iones de  $Mn^{2+}$  (a 10 y 300 K), para la misma muestra, cuando estos son excitados con luz de 415 nm, al nivel  ${}^4A_{1g}(G), {}^4E_g(G)$ . A temperatura ambiente, el ancho medio de la emisión es  $\approx 0.28$  eV y su pico está situado en  $\sim 580$  nm. La posición del pico de esta emisión se desplaza a 596 nm y su ancho medio se reduce a 0.2 eV cuando la muestra es enfriada a 10 K.

El valor del campo cristalino que actúa sobre los iones de  $Mn^{2+}$  en las muestras de  $CaCl_2$  se determinó usando el procedimiento descrito por Curie et al. (1974) y por Mehra (1968), en donde los parámetros ajustables son: el campo cristalino  $Dq$ , el parámetro reducido covalente de Racah  $B' (=BN_t^4)$ , la razón entre los parámetros reducidos covalentes de Racah  $x (= C'/B')$  y el factor de covalencia de Koide-Pryce  $\epsilon$ . Los valores usados para las correcciones de Racah-Trees y de seniority fueron aquellos del ión libre:  $\alpha = 65 \text{ cm}^{-1}$  y  $\beta = -131 \text{ cm}^{-1}$ , i.e., no se tomó en cuenta la influencia de la covalencia sobre estas correcciones. Las matrices de energía para los niveles identificados en el espectro de excitación del ión  $Mn^{2+}$ , en función de los parámetros arriba mencionados, se listan en el Apéndice A, y el procedimiento que se siguió para obtenerlas se explica detalladamente en las secs. 1.1 y 1.2.

En la tabla 5.1.1 se muestran los valores de las energías experimentales y calculados a temperatura ambiente y de helio líquido. Para obtener la mínima desviación entre los valores experimentales y los calculados se usó el programa de iteración en lenguaje Basic mostrado en el Apéndice C. El mejor ajuste de los niveles observados se obtuvo con los siguientes valores de los parámetros  $B'$ ,  $x$ ,  $\epsilon$  y  $Dq$ :

$$\begin{aligned}
 B' &= 755.4 \text{ cm}^{-1}, \\
 x &= C'/B' = 4.188, \\
 \epsilon &= 0.0276 \text{ (a 300 K)}, \\
 \epsilon &= 0.0271 \text{ (a 10 K)}, \\
 Dq &= 524.6 \text{ cm}^{-1} \text{ (a 300 K) y} \\
 Dq &= 546.4 \text{ cm}^{-1} \text{ (a 10 K)}.
 \end{aligned}$$

La magnitud del parámetro de repulsión interelectrónica  $B$  para los iones de  $Mn^{2+}$ , en nuestra muestra de  $CaCl_2:Mn^{2+}$  ( $\sim 10000$  ppm), determina-

da mediante el procedimiento descrito por Alonso y Alcalá (1981) a partir de la energía correspondiente a la transición:

$${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G), {}^4E_g(G) = 10B + 5C,$$

con  $C/B = 4.48$  (ión libre), fue  $\approx 745.4 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLA 5.1.1. Energías experimentales y calculadas usando  $B'=755.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x=4.188$ ,  $\alpha=65 \text{ cm}^{-1}$  y  $\beta=-131 \text{ cm}^{-1}$  para el sistema  $\text{CaCl}_2:\text{Mn}$  ( $\sim 10000 \text{ ppm}$ ).

Niveles	T=300 K (Dq=524.6 $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon=0.0276$ )		T=10 K (Dq=546.4 $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon=0.0271$ )	
	experimentales ( $\text{cm}^{-1}$ )	calculadas ( $\text{cm}^{-1}$ )	experimentales ( $\text{cm}^{-1}$ )	calculadas ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^4A_{1g}(G)$	24154	24027	24201	24039
${}^4A_{2g}(F)$	37425	37548	37495	37579
${}^4E_g(D)$	28571	28298	28653	28311
${}^4E_g(G)$	24154	24106	24201	24116
${}^4T_{1g}(F)$			38462*	
${}^4T_{1g}(P)$	29922	30032	30066	30210
${}^4T_{1g}(G)$	20325	20505	20080	20308
${}^4T_{2g}(F)$	40241	40280	40323	40445
${}^4T_{2g}(D)$	27739	27605	27701	27558
${}^4T_{2g}(G)$	23364	23318	23175	23231

\*La banda correspondiente a esta transición aparece únicamente cuando la muestra es enfriada a 10 K, por lo que no se tomó en cuenta (para fines de comparación) en la determinación del campo cristalino Dq.

El campo cristalino de los ligandos que actúa sobre los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , cuando estos se encuentran sustituyendo a los cationes del  $\text{CaCl}_2$  ( $\approx 524.6 \text{ cm}^{-1}$  a 300 K), es bastante mayor que aquel en  $\text{CaF}_2$  ( $\approx 425 \text{ cm}^{-1}$ ; Alonso y Alcalá (1981), McKeever et al. (1986);  $\approx 463 \text{ cm}^{-1}$ , sec. 4.4). Por otra parte, la reducción del parámetro de Racah (debido a los efectos de covalencia), para los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{CaCl}_2$  ( $B \approx 745.4 \text{ cm}^{-1}$ ) es todavía mayor que en  $\text{CaF}_2$  ( $B = 770 \text{ cm}^{-1}$ , Alonso y Alcalá, 1981), i.e., el efecto covalente metal-ligando en el cloruro es mayor que en la fluorita. Esto trae como consecuencia un desplazamiento de la transición

${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G), {}^4E_g(G)$  hacia menores energías, i.e., de  $\sim 395$  nm en  $\text{CaF}_2$  a  $\sim 415$  nm en  $\text{CaCl}_2$ . Por estas dos razones (covalencia y campo cristalino), la emisión del ión  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{CaCl}_2$  no aparece en la región verde del espectro electromagnético, sino en la roja.

En la Fig. 5.1.3 se muestra el diagrama de los niveles de energía del ión  $\text{Mn}^{2+}$ , en función del campo cristalino  $Dq$ , que se obtiene usando los parámetros ajustados. En esta figura se incluyen los valores de las energías correspondientes a los diversos niveles del ión  $\text{Mn}^{2+}$  obtenidos experimentalmente a temperatura ambiente y de helio líquido (representados por los cuadritos). Como se puede observar, la concordancia entre los valores obtenidos experimentalmente y aquellos calculados teóricamente es bastante buena.

TABLA 5.1.2. Valores del campo cristalino  $Dq$  para muestras de  $\text{CaCl}_2$  con distintas concentraciones de Mn, usando  $B' = 755.4 \text{ cm}^{-1}$  y  $x = C'/B' = 4.188$ .

Concentración (ppm)	Temperatura (K)	$Dq$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Factor de covalencia ( $\epsilon$ )
20000	300	523.8	0.0274
10000	300	524.6	0.0276
10000 ("Q")*	300	527.9	0.0274
10000	10	546.4	0.0271
4000	300	520.2	0.0271

\* Calentada a 873 K por 1 hr y templada rápidamente en acetona.

Los valores del campo cristalino  $Dq$  obtenidos para muestras con diferentes concentraciones de manganeso, mostrados en la tabla 5.1.2, fueron prácticamente independientes de la concentración del dopante, dentro de los límites del error experimental, estimado en 2 %. Por otra parte, debido, probablemente, a la ausencia de vacancias en este sistema, lo que impide que exista una movilidad de los iones dopantes, no se registró variación alguna en la magnitud del campo cristalino actuando sobre los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  cuando la muestra de  $\text{CaCl}_2:\text{Mn}^{2+}$  ( $\sim 10000$  ppm) fue calentada a 873 K por una hora y templada rápidamente en acetona. Por consiguiente, la posición del pico de la banda de emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  se mantuvo constante.

Fig. 5.1.3. Niveles de energía del Mn en CaCl<sub>2</sub>

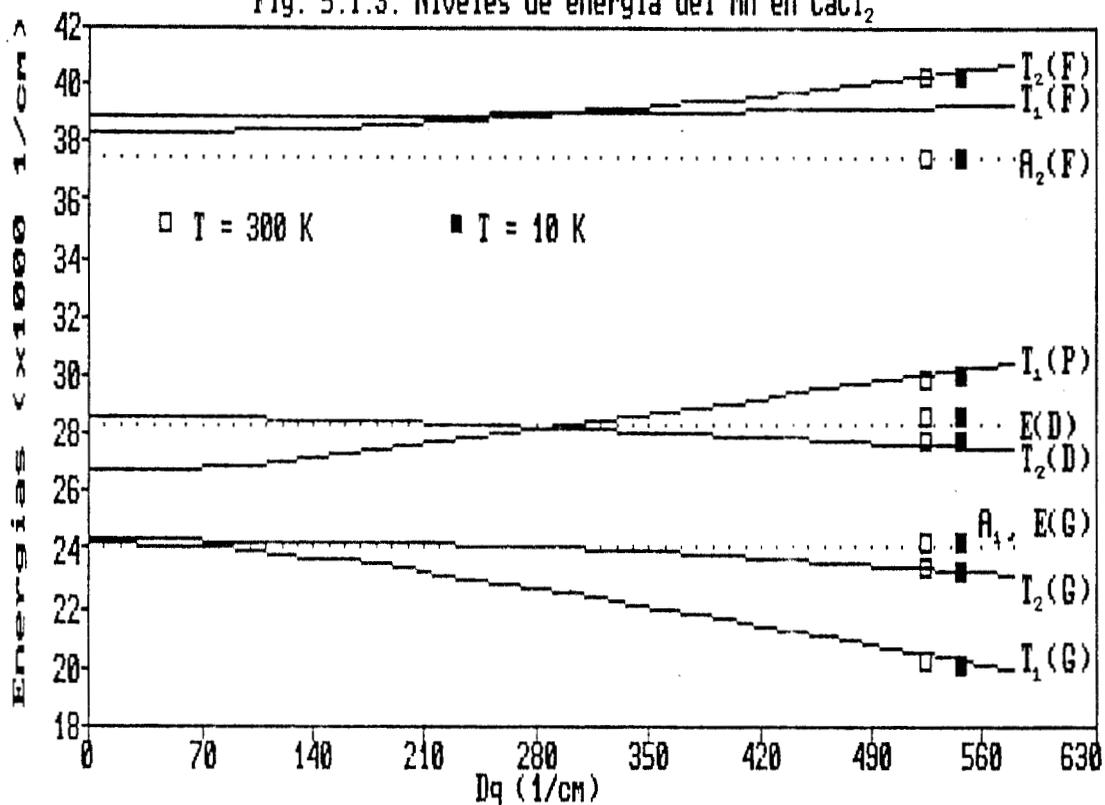
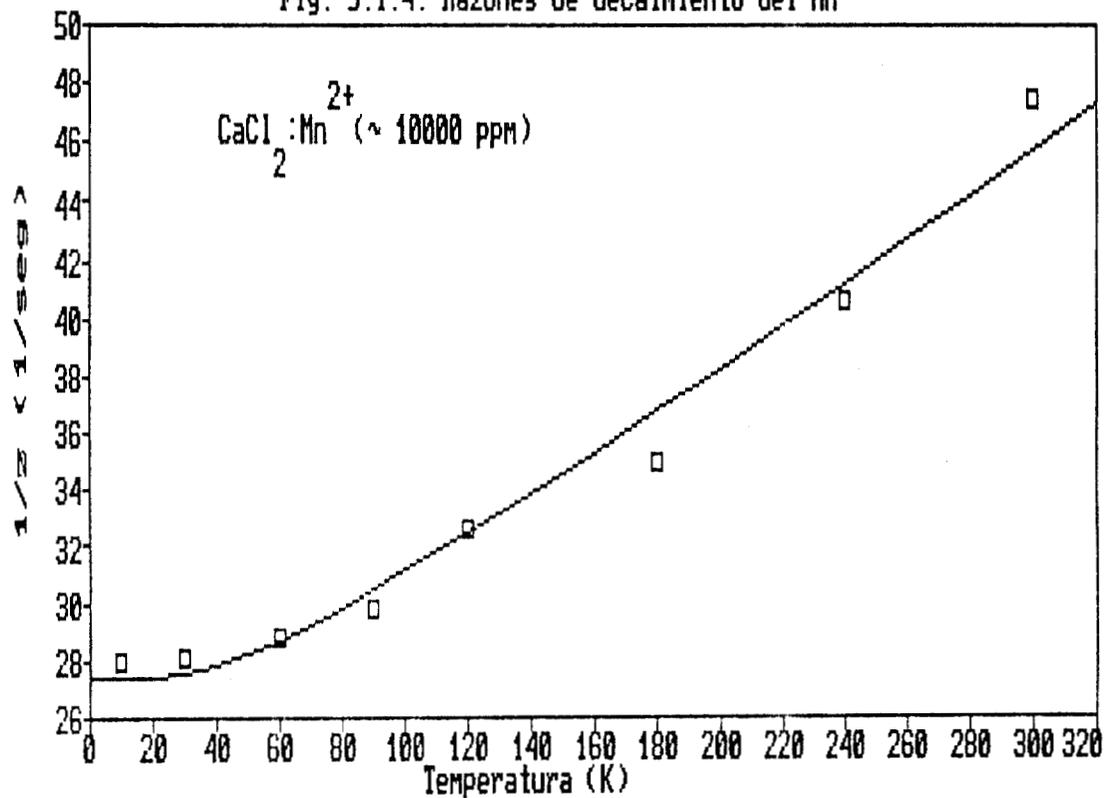


Fig. 5.1.4. Razones de decaimiento del Mn



El decaimiento de los iones de  $Mn^{2+}$  en la muestra de  $CaCl_2:Mn^{2+}$  (~ 10000 ppm) fue medido a diferentes temperaturas, en el rango de 10 a 300 K (Fig. 5.1.4). La señal de decaimiento correspondió siempre a una curva exponencial simple con una constante de tiempo  $\tau$  igual a la vida media del nivel excitado  ${}^4T_{1g}(G)$  de los iones de  $Mn^{2+}$ . La vida media aumentó al disminuir la temperatura de la muestra. Como estos iones fueron excitados al nivel  ${}^4T_{1g}(P)$ , con radiación láser de 337 nm, las transiciones no radiativas desde este nivel al fluorescente deben ser mucho más rápidas que el proceso de decaimiento del nivel  ${}^4T_{1g}(G)$ .

Los valores de  $\tau^{-1}$  vs T graficados en la Fig. 5.1.4 fueron ajustados a la evolución teórica predicha por la ec. (1.4.5):

$$1/\tau = W^{rad}(pura) + p_1 coth(\hbar\omega/2kT) + p_2 e^{-E/kT}. \quad (1.4.5)$$

La línea continua en esta figura corresponde a los valores calculados para  $\tau^{-1}$  con  $W^{rad}(pura) \approx 22.5 \text{ seg}^{-1}$ ,  $\hbar\omega \approx 89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $p_1 \approx 4.9 \text{ seg}^{-1}$  y  $p_2 = 0$ . Como no se encontró una contribución no radiativa en el proceso de desexcitación de los iones de  $Mn^{2+}$  desde el nivel  ${}^4T_{1g}(G)$  a su estado base ( $p_2 = 0$ ), la eficiencia cuántica de la emisión es constante y cercana a uno (ec. 1.4.4) en el intervalo de temperaturas de 10 a 300 K.

TABLA 5.1.3. Valores de los parámetros de la ec. (1.4.5) obtenidos del ajuste con los datos experimentales para la muestra de  $CaCl_2:Mn^{2+}$  (~ 10000 ppm) "recién crecida" y "calentada a 873 K por 1 hr y templada rápidamente en acetona" ("Q").

parámetro	"recién crecida"	"Q"
$p_1 (\text{seg}^{-1})$	5	4.9
$W_{pura}^{rad} (\text{seg}^{-1})$	21.8	22.5
$\hbar\omega (\text{cm}^{-1})$	99.2	89

Los valores obtenidos experimentalmente para la vida media de la emisión del ión  $Mn^{2+}$  en muestras "recién crecidas" y "calentadas a 873 K por una hora y después enfriadas rápidamente en acetona" fueron muy semejantes dentro del error experimental. Por consiguiente, los valores

obtenidos para los parámetros de la ec. (1.4.5) fueron aproximadamente iguales (tabla 5.1.3) antes y después del calentamiento.

Finalmente, de las ecs. (1.4.6) y (1.4.7),

$$f_e = 1.51 \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^{-2} \frac{\lambda_o^2}{n} W^{\text{rad}} \quad \text{y} \quad (1.4.6)$$

$$f_m = 1.51 \frac{\lambda_o^2}{n^3} W^{\text{rad}}, \quad (1.4.7)$$

se obtuvo una estimación de la constante de oscilador  $f$  de la transición  ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$ , usando los parámetros ajustados dados en la tabla 5.1.3. Los valores obtenidos para  $f$  ( $f_e \approx 7 \times 10^{-8}$  y  $f_m \approx 6 \times 10^{-8}$ ) son del mismo orden de magnitud de las transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas. Luego, probablemente este tipo de transiciones contribuye, independientemente de la temperatura, a la probabilidad radiativa de la transición fluorescente.

## 5.2. LUMINISCENCIA DEL ION $\text{Eu}^{2+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaCl}_2:\text{Eu}$

La Fig. 5.2.1 muestra los espectros de emisión y de excitación, a 10 K, de una muestra monocristalina de  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (~ 50 ppm).

El espectro de emisión, a esta temperatura, está formado de una sola banda ancha centrada en ~ 429 nm, y con un ancho medio de ~ 0.11 eV (~ 0.145 eV, a 300 K). Esta banda ha sido atribuida (Kobayasi et al., 1980; Voloshinovskii et al., 1982) a la desexcitación de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  desde su estado excitado  $4f^65d$  al estado base  $4f^7({}^8S_{7/2})$ .

El espectro de excitación asociado a la banda de emisión centrada en 429 nm consiste de dos bandas anchas, las cuales se pueden atribuir a las transiciones dipolares eléctricas permitidas  $4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(T_{2g})$  y  $4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(E_g)$  de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Tomando en cuenta que el monocristal de  $\text{CaCl}_2$  puede considerarse como un sistema con simetría

Fig. 5.2.1. Excitación y emisión del Eu

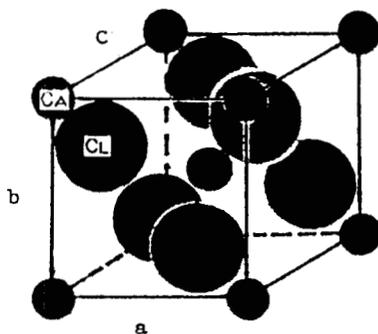
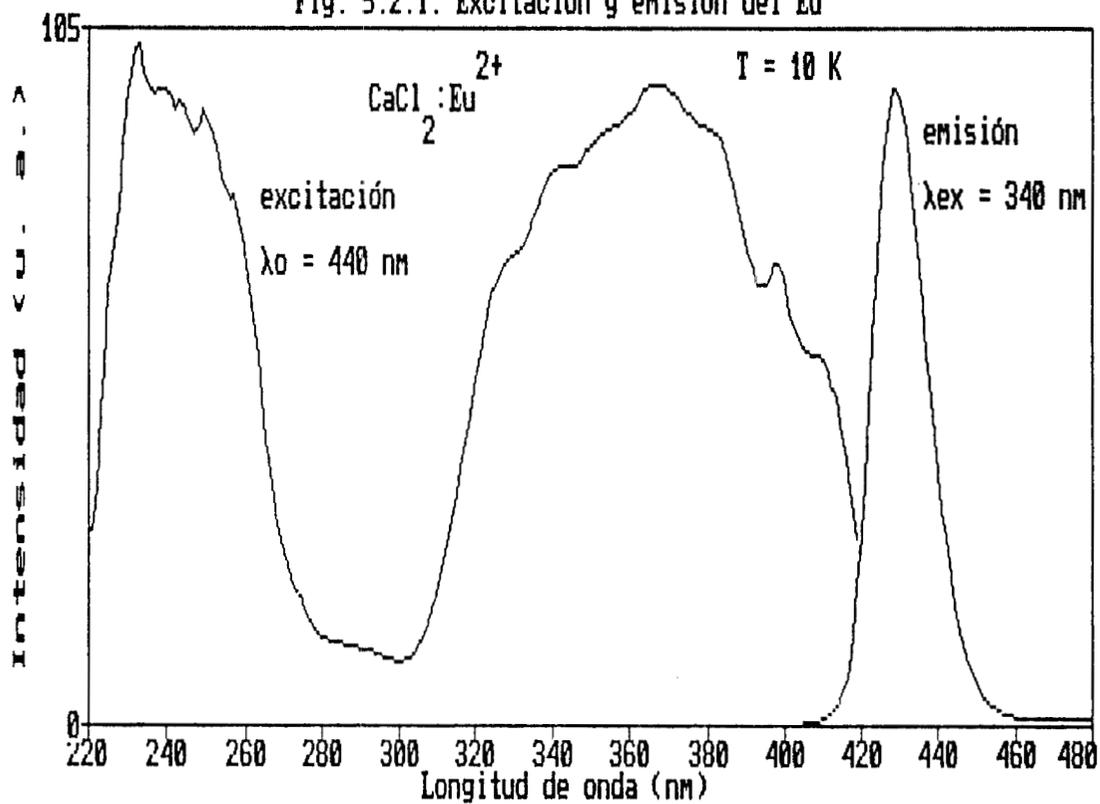


Fig. 5.2.2. Estructura ortorrómbica del CaCl<sub>2</sub>  
(a = 6.24 Å, b = 6.43 Å y c = 4.2 Å).

aproximadamente octaédrica, y de coordinación seis, dado que el catión se encuentra ligado a seis cloros (Fig. 5.2.2) entonces, los orbitales  $E_g$  se encuentran más cerca de los aniones que los  $T_{2g}$ . Por lo tanto, estos últimos orbitales corresponden a los niveles más estables. Del espectro de la Fig. 5.2.1 se obtuvo un valor del parámetro  $10Dq \approx 13305 \text{ cm}^{-1}$ .

La señal de decaimiento de la emisión de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en nuestras muestras monocristalinas de  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ , medidas a diferentes temperaturas (10-300 K), fue descrita por una curva exponencial simple con una constante de tiempo  $\tau$ , la cual corresponde a la vida media del nivel excitado  $T_{2g}$  de estos iones:  $0.61 \pm 0.02 \text{ } \mu\text{seg}$ , a 300 K, y  $0.54 \pm 0.02 \text{ } \mu\text{seg}$ , a 10 K.

### 5.3. TRANSFERENCIA DE ENERGIA $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ EN EL SISTEMA $\text{CaCl}_2:\text{Eu}:\text{Mn}$ .

La Fig. 5.3.1 muestra el espectro de emisión, a temperatura ambiente, de una muestra monocristalina de  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+} (\sim 20 \text{ ppm}):\text{Mn}^{2+} (\sim 500 \text{ ppm})$ , cuando los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  son excitados con radiación de 380 nm. El espectro está formado por dos bandas anchas localizadas en la región azul ( $\sim 428 \text{ nm}$ ) y roja ( $\sim 580 \text{ nm}$ ) del espectro electromagnético. La emisión azul tiene las mismas características (posición del pico y ancho medio) de la banda de emisión de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en el sistema  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  y por consiguiente, fue atribuida a la desexcitación de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $4f^6 5d(T_{2g}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ . La emisión roja fue atribuida a la desexcitación de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ :  $^4T_1(G) \rightarrow ^6A_{1g}(S)$ . Se encontró que la posición del pico de esta emisión se desplaza a 596 nm cuando la temperatura de la muestra disminuye a 10 K, debido a que aumenta la intensidad del campo cristalino que actúa en los sitios ocupados por los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  en la red del  $\text{CaCl}_2$ .

En las Figuras 5.3.2 y 5.3.3 se muestran los espectros de excitación de las emisiones de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivamente, a temperatura de helio líquido. En ambos casos, las bandas

Fig. 5.3.1. Transferencia de energía Eu→Mn

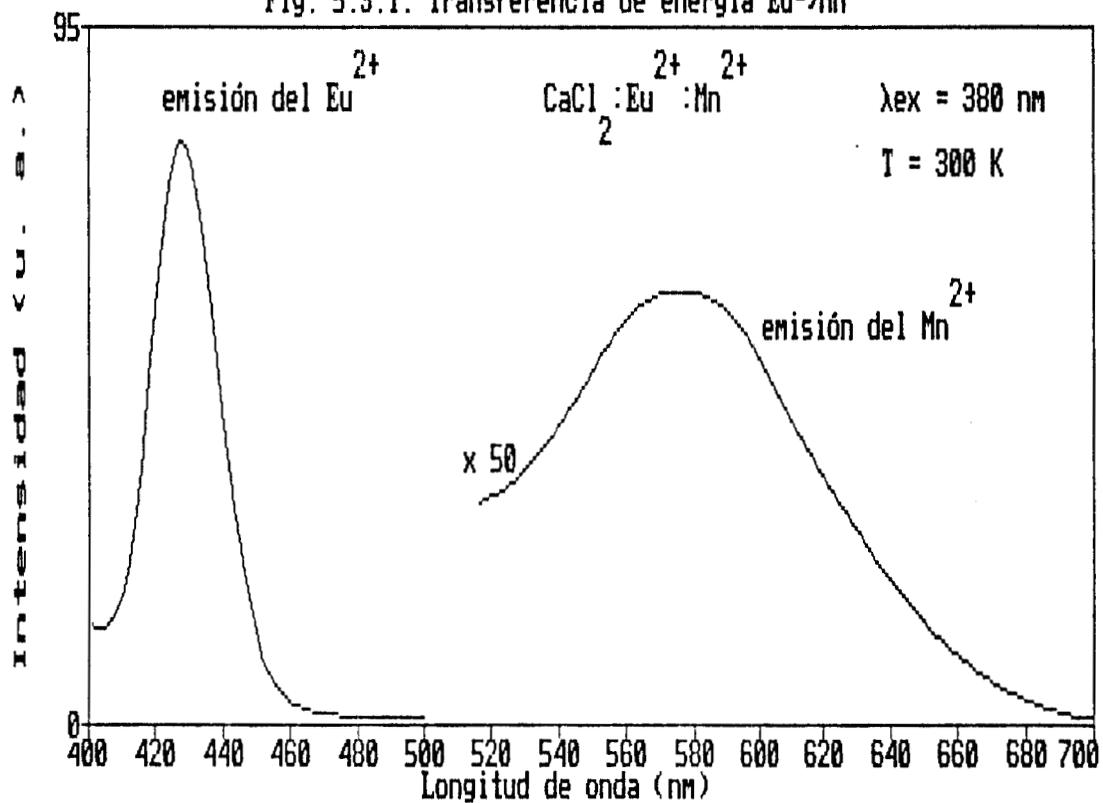


Fig. 5.3.2. Espectro de exc. de la emisión del Eu

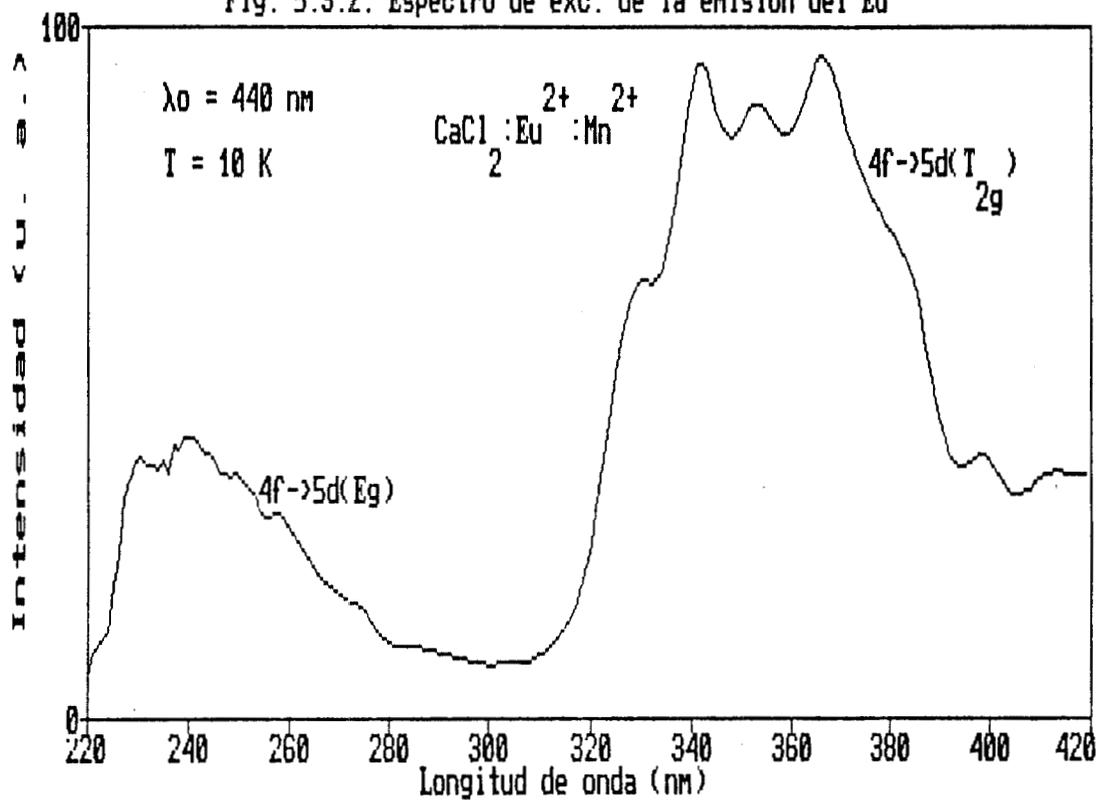


Fig. 5.3.3. Espectro de exc. de la emisión del Mn

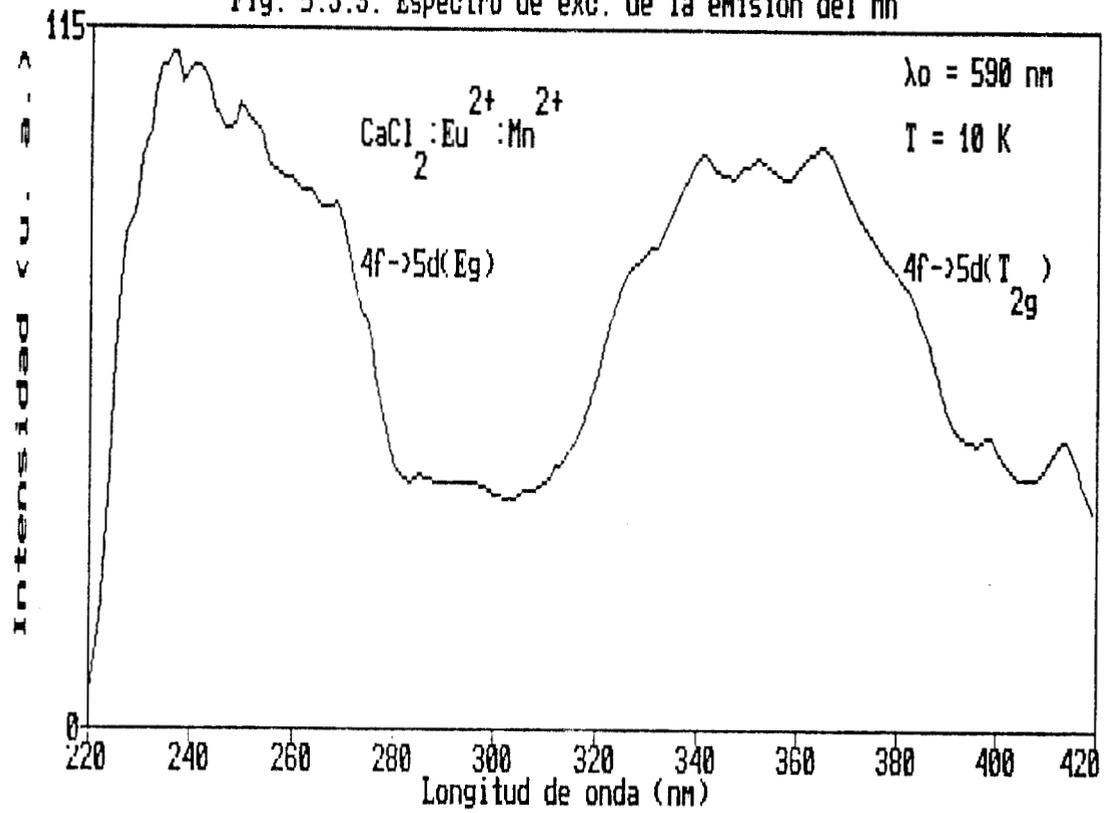
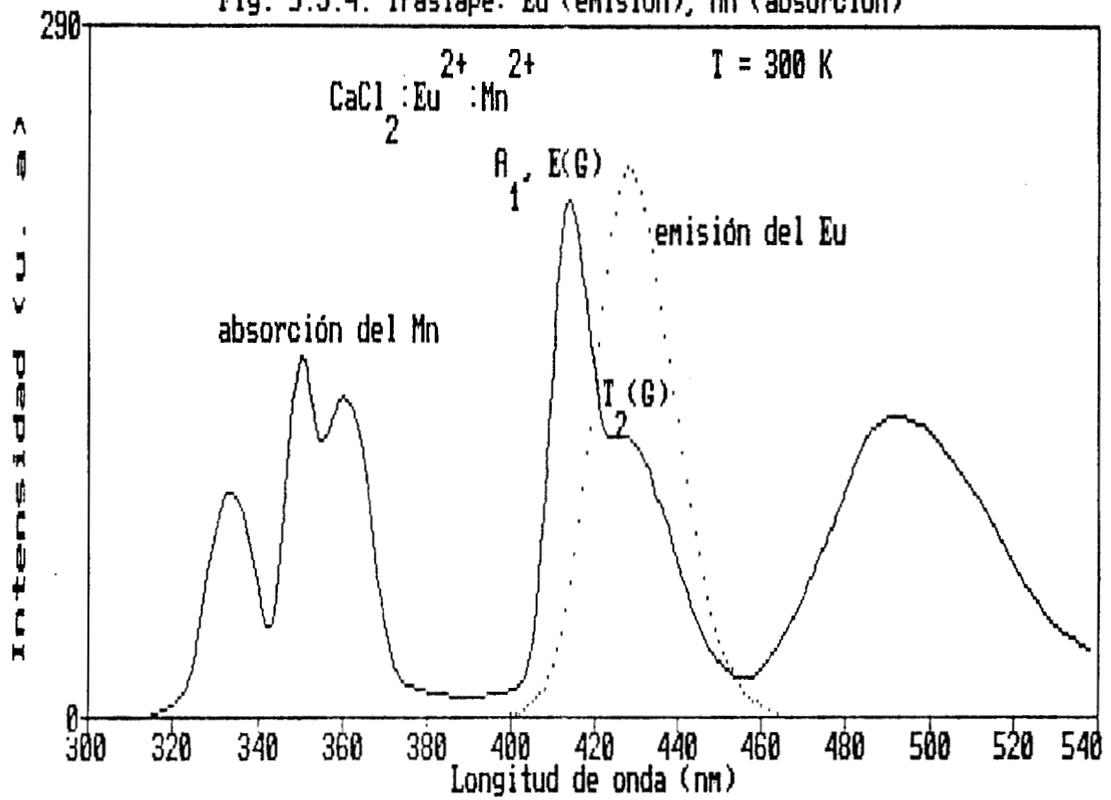


Fig. 5.3.4. Traslapo: Eu (emisión), Mn (absorción)



intensas de excitación fueron atribuidas a las transiciones  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(E_g, T_{2g})$  de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ .

La presencia de las bandas de absorción del ión  $\text{Eu}^{2+}$  en el espectro de excitación de la luminiscencia asociada a los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  y la emisión de los iones activadores producida mediante la excitación de la muestra con luz de 380 nm, en donde no existe alguna banda de absorción de estos iones como puede apreciarse en el espectro de la Fig. 5.1.1, demuestran que ocurre un proceso de transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  en nuestros cristales de  $\text{CaCl}_2$  dopados con muy bajas concentraciones de Eu y de Mn. La Fig. 5.3.4 muestra el traslape entre la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  y las bandas de absorción  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g(G)$  y  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$  del  $\text{Mn}^{2+}$ .

Los valores del parámetro  $10Dq$  obtenidos de los espectros de excitación, a 10 K, de la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  y del  $\text{Mn}^{2+}$  fueron  $\approx 12520$  y  $11830 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Este último valor no es del todo confiable, debido a que el espectro, a partir del cual fue obtenido, presenta una deformación bastante pronunciada en el intervalo de longitudes de onda de 270 a 310 nm. Por consiguiente, no es posible establecer con precisión las diferencias que existen entre la magnitud del campo cristalino que actúa en el sitio ocupado por los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  cuando están asociados a los de  $\text{Mn}^{2+}$  y cuando se encuentran dispersos en la red del  $\text{CaCl}_2$ .

TABLA 5.3.1. Valores de los parámetros de la ec. (1.4.5) obtenidos del ajuste con los datos experimentales para la muestra de  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}(\sim 20 \text{ ppm}):\text{Mn}(\sim 500 \text{ ppm})$  "recién crecida" y "calentada a 873 K por 1 hr y templada rápidamente en acetona" ("Q").

parámetro	"recién crecida"	"Q"
$p_1 (\text{seg}^{-1})$	5	4.9
$W_{\text{pura}}^{\text{rad}} (\text{seg}^{-1})$	21.6	23.6
$\hbar\omega (\text{cm}^{-1})$	94	95

El decaimiento de la fluorescencia de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en nuestros cristales de  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}(\sim 20 \text{ ppm}):\text{Mn}^{2+}(\sim 500 \text{ ppm})$  consistió, en el rango

de temperaturas de 10 a 300 K, de un decaimiento exponencial simple con una constante de tiempo ( $\approx 0.57 \pm 0.02 \mu\text{seg}$ , a 300 K, y  $\approx 0.5 \pm 0.02 \mu\text{seg}$ , a 10 K) aproximadamente igual a aquella determinada en el sistema  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ . Este decaimiento, al igual que en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , no presentó el decaimiento inicial no-exponencial frecuentemente observado en un proceso de transferencia de energía sensor-activador. Por consiguiente, el decaimiento de la luminiscencia de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  no es afectado por la presencia de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ . Por otra parte, la señal de decaimiento de la emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  fue descrita por una curva exponencial simple con una constante de tiempo que aumentó al disminuir la temperatura del cristal, encontrándose que las vidas medias medidas para la emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  en este sistema (Fig. 5.3.5), así como los parámetros obtenidos (tabla 5.3.1) de la ec. (1.4.5), son muy similares a aquellos determinados en el sistema  $\text{CaCl}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Esta disminución en la vida media de la emisión del  $\text{Mn}^{2+}$ , cuando aumenta la temperatura, es debida a que es favorecido el proceso de relajación asistido fonónicamente.

La razón de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  asociados con los de  $\text{Mn}^{2+}$  ( $N_{sp}$ ) a la concentración total de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  ( $N_s$ ) en la muestra fue estimada en base al modelo de dos niveles de energía descrito en el Cap. II. Al usar nuestros datos experimentales en la ec. (2.2.2),

$$\frac{N_{sp}}{N_s} = \frac{I_{Mn} \left( \beta_{Eu}^r / \beta_{Eu} \right)}{I_{Eu} \left[ \beta_{Mn}^r / \beta_{Mn} + \left( I_{Mn} / I_{Eu} \right) \left( \beta_{Eu}^r / \beta_{Eu} \right) \right]}, \quad (2.2.2)$$

$I_{Mn} / I_{Eu} \approx 0.02$ ,  $\beta_{Eu}^r \approx 2 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$ ,  $\beta_{Eu} \approx 1.75 \times 10^6 \text{ seg}^{-1}$  y  $\beta_{Mn} \approx 45 \text{ seg}^{-1}$ , se encontró que aproximadamente el 5 % de la concentración total de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , en nuestros cristales de  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$  "recién crecidos" y "calentados a 873 K por 1 hr y templados en acetona", se encuentran apareados con los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , a temperatura ambiente. El valor usado para  $\beta_{Mn}^r = W_{pura}^{rad}$  ( $\approx 21.6-23.6 \text{ seg}^{-1}$ ) en la expresión (2.2.2) fue aquel obtenido de la ec. (1.4.5).

En este sistema no fue posible detectar el "rise" de la emisión de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  después de que los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  fueron excitados

Fig. 5.3.5. Razones de decaimiento del Mn

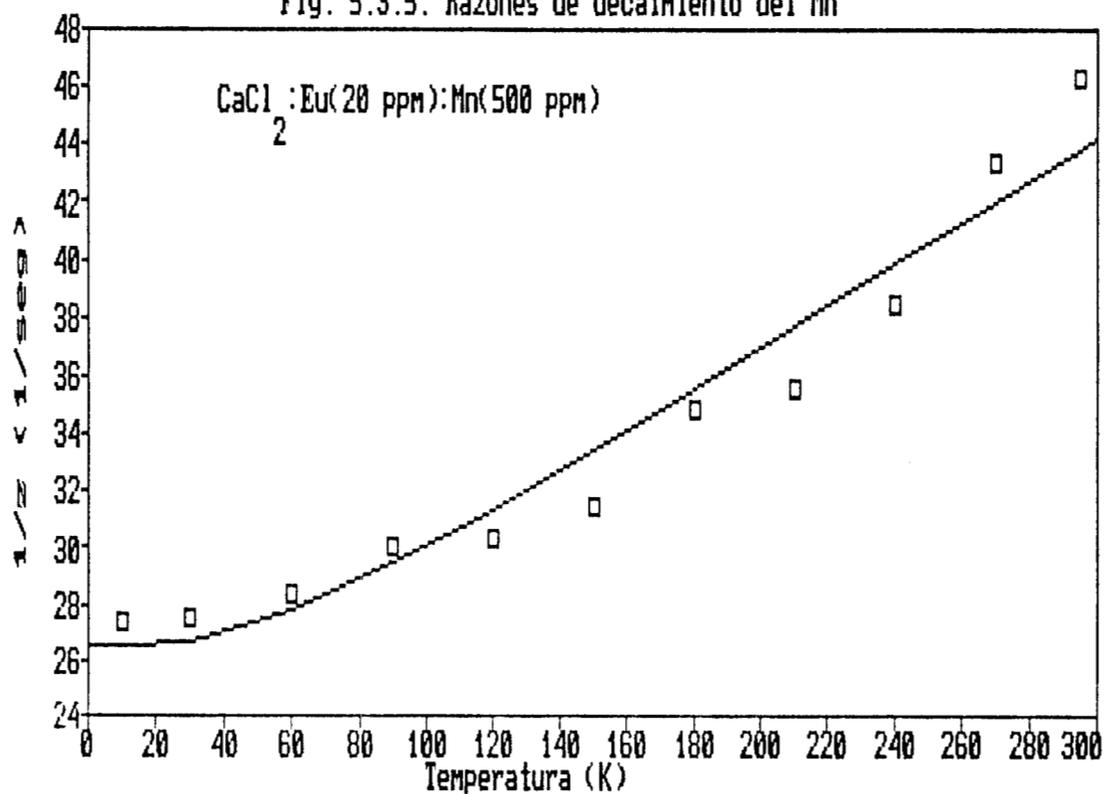
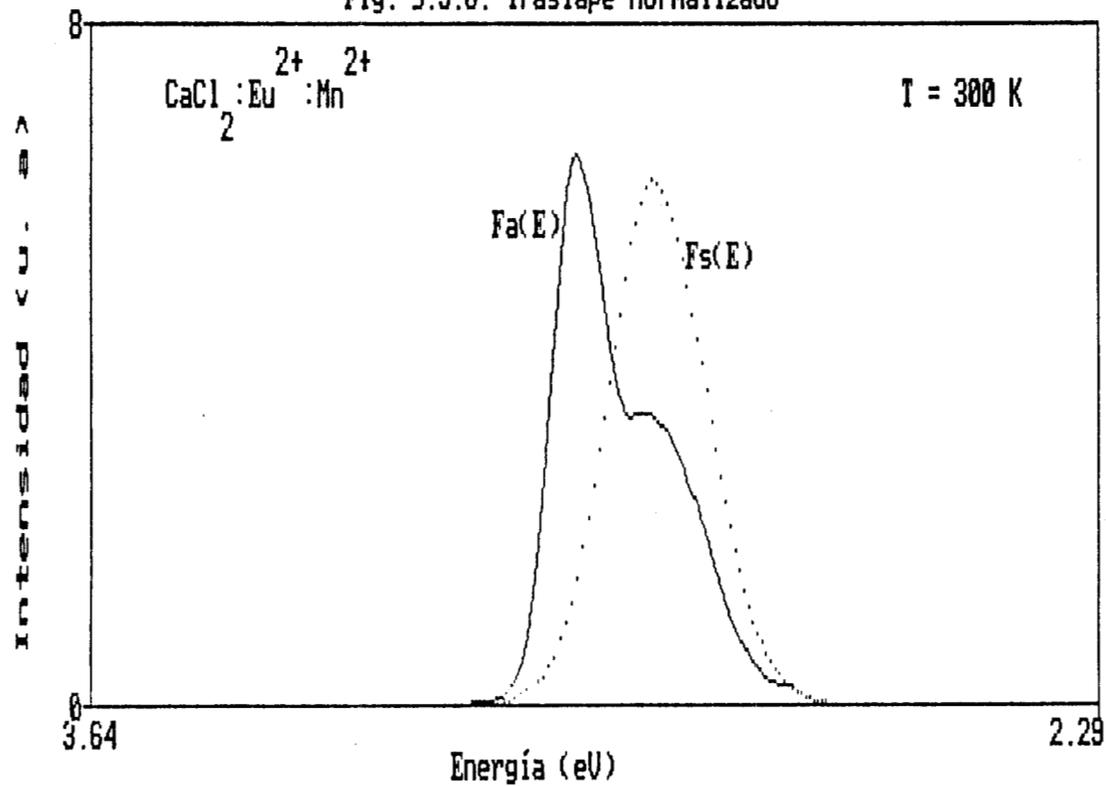


Fig. 5.3.6. Traslapo normalizado



mediante un pulso de  $\sim 1$  nseg. Por consiguiente, el tiempo en el que la intensidad del ión activador adquiere su valor máximo, después de que los sensores son excitados ( $t_{\max}$ ), debe ser menor a 25 nsecs (tiempo de respuesta de nuestro equipo experimental). Con esta información y con los valores medidos de  $\beta_{\text{Mn}}$  y  $\beta_{\text{Eu}}$ , la razón de transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  se estimó de la ec. (2.2.5),

$$W_{\text{sa}} > \frac{1}{t_{\max}} \ln \left( \frac{\beta_{\text{Eu}}}{\beta_{\text{Mn}}} \right) + \beta_{\text{Mn}}, \quad (2.2.5)$$

obteniéndose un valor mayor a  $4 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$ , a temperatura ambiente.

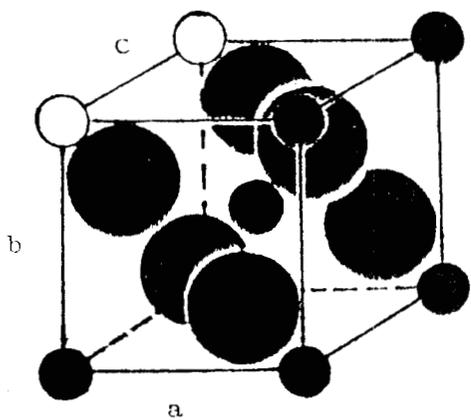
Como las transiciones de absorción de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  son prohibidas, se puede esperar que el proceso de la transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  sea del tipo dipolo-cuadrupolo eléctrico o de intercambio. La integral de traslape,  $\Omega$ , calculada con las funciones normalizadas para la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  ( $F_s(E)$ ) y la absorción del  $\text{Mn}^{2+}$  ( $F_a(E)$ ), a temperatura ambiente (Fig. 5.3.6), fue  $\approx 3.89 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ . Como es muy difícil medir el coeficiente de absorción de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$ , debido a que sus transiciones ópticas son fuertemente prohibidas, la absorbancia integrada de estos iones fue evaluada usando la relación (2.1.3),

$$Q_a = 4.8 \times 10^{-16} f_d \text{ eV-cm}^2, \quad (2.1.3)$$

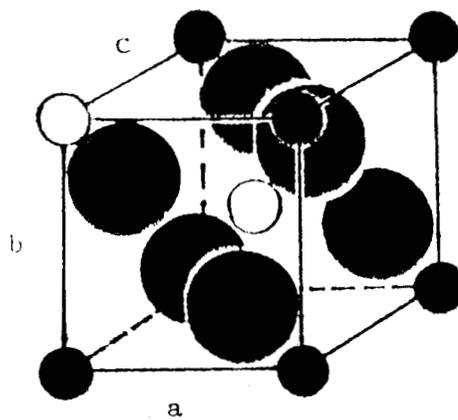
con la constante de oscilador de la transición de absorción  $f_d$  (dipolar eléctrica) del  $\sim 10^{-7}$ . Con estos valores para  $\Omega$  y  $Q_a$ ,  $\tau_{\text{Eu}}^0 \approx 0.5 \text{ } \mu\text{seg}$  y  $f_q \sim 10^{-10}$  (Lawson et al., 1982), se obtuvo un valor  $\approx 11.6 \text{ \AA}$  para la distancia crítica asociada a la interacción dipolo-cuadrupolo eléctrico, usando la ec. (2.1.4),

$$W_{\text{sa}}^{\text{DQ}} = \frac{3\hbar^4 c^4 f_q \lambda_s^2}{4\pi n^4 \tau_s^0 f_d} \left( \frac{1}{R_{\text{sa}}} \right)^8 Q_a \int \frac{F_s(E)F_a(E)}{E^4} dE. \quad (2.1.4)$$

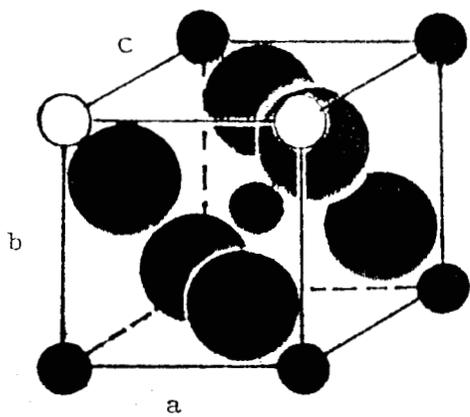
Esta distancia es bastante menor a aquella obtenida ( $\sim 54 \text{ \AA}$ ) de la ec. (2.2.6) suponiendo una distribución al azar de las impurezas. Este



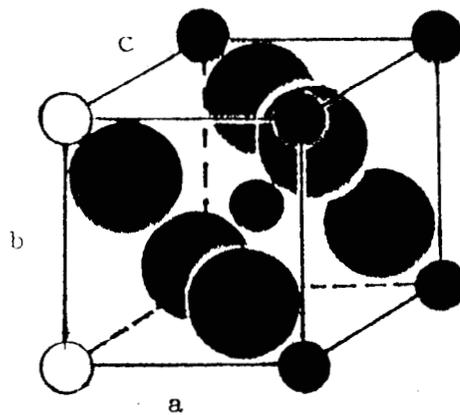
$D_1$



$D_2$



$D_3$



$D_4$

Fig. 5.3.7. Posibles configuraciones de Dímeros Eu-Mn en la red Monocristalina de  $\text{CaCl}_2$

resultado sugiere que el proceso de la transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  ocurre entre parejas o pequeños agregados de estos iones.

En la tabla 5.3.2 se muestran las razones de transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  usando los mecanismos de interacción dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo eléctrico, las cuales fueron calculadas usando las diferentes configuraciones de dímeros Eu-Mn mostradas en la Fig. 5.3.7. Los valores calculados para  $W_{sa}^{DQ}$  en el rango de 4.2-4.95 Å concuerdan mejor con aquel estimado experimentalmente. Por lo tanto, el proceso de la transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  en nuestros cristales de  $\text{CaCl}_2$ , dopados con una baja concentración de  $\text{Eu}^{2+}$  (~ 20 ppm) y de  $\text{Mn}^{2+}$  (~ 500 ppm), ocurre entre estos iones situados a distancias muy cortas (menores a 5 Å) vía un mecanismo de interacción, probablemente, dipolo-cuadrupolo eléctrico.

TABLA 5.3.2. Valores teóricos calculados para la razón de transferencia de energía Eu→Mn en  $\text{CaCl}_2$ , a 300 K, usando las configuraciones de dímeros mostradas en la Fig. 5.3.7.

Dímero	distancia sensor-activador	Razón de Transferencia	
		$W_{sa}^{DD}$ (1/s)	$W_{sa}^{DQ}$ (1/s)
D <sub>1</sub>	4.20	$5.6 \times 10^6$	$5.8 \times 10^9$
D <sub>2</sub>	4.95	$2.1 \times 10^6$	$1.6 \times 10^9$
D <sub>3</sub>	6.24	$5.2 \times 10^5$	$2.4 \times 10^8$
D <sub>4</sub>	6.43	$4.3 \times 10^4$	$1.9 \times 10^8$

Este proceso de transferencia de energía también se observó en nuestros cristales con concentraciones de las impurezas aún menores:  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  (~ 10 ppm): $\text{Mn}^{2+}$  (~ 100-300 ppm).

Los resultados obtenidos para este sistema pueden explicarse solamente en términos de un apareamiento preferencial de los iones dopantes y por consiguiente, refuerzan la validez del criterio del radio iónico propuesto por Rubio et al. (1985).

## CONCLUSIONES

Las muestras analizadas en esta investigación son materiales sólidos luminiscentes que podrían ser utilizados en dispositivos de conversión de radiación ultravioleta en luz visible; azul ( $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$ , Caldiño et al., 1989a), verde ( $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$ ), azul-verde ( $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , Caldiño et al., 1990), o azul-roja ( $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ), gracias al proceso de transferencia de energía sensor  $\rightarrow$  activador que ocurre en estos materiales, aún a muy bajas concentraciones de las impurezas. Este proceso ocurre, muy probablemente, mediante un mecanismo de interacción de muy corto alcance: dipolo-dipolo eléctrico ( $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ) o dipolo-cuadrupolo eléctrico ( $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ).

De los resultados obtenidos en este trabajo, es importante señalar las cualidades espectroscópicas extraordinarias que posee el ión  $\text{Eu}^{2+}$ . Estas lo convierten en un candidato idóneo para ser usado como el centro absorbedor en un proceso de transferencia de energía, en donde se busque la conversión de luz no visible (ultravioleta) en visible en una región amplia (azul-verde-roja) del espectro electromagnético. Estas cualidades son:

1) Es un ión que se excita fácilmente en la región ultravioleta, con la gran ventaja de que los láseres de  $\text{N}_2$ , exímeros y YAG:Nd, empleados frecuentemente como láseres de bombeo en los de tipo sintonizable, pueden ser usados como fuentes de excitación de este ión.

2) Es un ión que emite en la región azul del espectro y con una eficiencia cuántica muy cercana a uno.

La elección de los sistemas  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaCl}_2$  como matrices huéspedes y de los iones dopantes  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  se hizo en base al criterio del radio iónico propuesto por Rubio et al. (1985).

En los sistemas  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , el promedio de los radios iónicos de las impurezas es casi igual al del catión que sustituyen. De esta manera, se puede esperar, que las distorsiones de la red introducidas por ambas impurezas se reduzcan cuando los iones dopantes, que participan en el proceso de la transferencia de energía, formen parejas o pequeños agregados, Eu-Mn o Ce-Mn,

en la matriz cristalina.

Por otra parte, en el sistema  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$ , el número de parejas sensor-activador (Ce-Eu) fue considerablemente menor que en las matrices contaminadas con iones de  $\text{Eu}^{2+}$  (o de  $\text{Ce}^{3+}$ ) y de  $\text{Mn}^{2+}$ , debido a que tanto el ión de  $\text{Ce}^{3+}$  como el de  $\text{Eu}^{2+}$  (cuyos radios iónicos son mayores al del ión  $\text{Ca}^{2+}$ ) expanden la red.

La hipótesis usual de una distribución de impurezas al azar no es adecuada para explicar los resultados aquí obtenidos en sistemas con una baja concentración de iones sensores y activadores. Con esta distribución, las distancias de interacción que se obtienen son bastante mayores a las críticas y por lo tanto, el proceso de la transferencia de energía sensor  $\rightarrow$  activador no debería observarse. Luego, los iones dopantes que participan en este proceso tienden a formar parejas o pequeños agregados que hacen posible la ocurrencia del proceso.

Estos resultados apoyan la validez del criterio del radio iónico propuesto por Rubio et al. (1985), el cual puede predecir que sistemas doblemente contaminados pueden ser, en principio, muy apropiados para obtener un proceso de transferencia de energía altamente eficiente.

La siguiente tarea sería determinar si ocurre esta formación preferencial de complejos  $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$  en otras matrices monocristalinas divalentes que contengan iones de calcio ( $\sim 0.99 \text{ \AA}$ ), o de cadmio ( $\sim 0.97 \text{ \AA}$ ), v. gr.,  $\text{CdF}_2$  y  $\text{CdCl}_2$ . El estudio de estos sistemas puede dar más apoyo a la validez del criterio del radio iónico, cuya importancia reside en que ha demostrado ser muy útil para seleccionar matrices monocristalinas y iones dopantes entre los que se quiera producir un proceso eficiente de transferencia de energía sensor  $\rightarrow$  activador, el cual para que pueda ser empleado en dispositivos de conversión óptica o medios activos de radiación láser, se requiere, además, que las impurezas se mantengan inmóviles, ya sea porque no se formen vacancias (cuando las matrices sean dopadas con iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$ ), o bien, se formen complejos  $\text{Ce}^{3+}-\text{F}_{\text{int}}^-$  (cuando los cristales sean contaminados con iones de  $\text{Ce}^{3+}$ ).

Para estudiar el mecanismo de la transferencia de energía  $\text{Eu} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ , en el sistema  $\text{CdCl}_2:\text{Eu}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ , donde el cloruro de cadmio es fácilmente atacado por la humedad del ambiente, sería interesante crecer un

monocristal de NaCl contaminado con  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  y  $\text{EuCl}_2$ , procurando que la concentración de las dos últimas sales fuera mucho menor que la del  $\text{CdCl}_2$ , la cual a su vez, deberá estar por encima del límite de solubilidad de los iones de cadmio en la red del cloruro de sodio. De esta forma, al precipitar los iones de cadmio en la red del NaCl, formando precipitados con la estructura del  $\text{CdCl}_2$ , podrían, en principio, quedar incorporados algunos iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  en estos precipitados. Este sistema brindaría la oportunidad de estudiar el proceso de la transferencia de energía  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  en microcristales de  $\text{CdCl}_2$  con la gran ventaja de que el dispositivo óptico no sería afectado por la humedad del ambiente. La precipitación de los iones de cadmio en la red del NaCl sería rastreada usando a los iones de europio como sonda óptica y paramagnética de la misma manera como se ha hecho para seguir la precipitación de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Sr}^{2+}$  en los halogenuros alcalinos (Rubio et al., 1982a, 1982b, 1982c y 1987c; Caldiño et al., 1989b).

Si esta posibilidad diera buenos resultados, podría abrirse una expectativa importante para el uso de sistemas cristalinos altamente higroscópicos que por su estructura podrían ser buenos candidatos para la fabricación de dispositivos de conversión óptica o medios activos de radiación láser.

Finalmente cabe mencionar que el hallazgo de un apareamiento preferencial de cierto tipo de impurezas en sólidos puede ser muy importante para diseñar sistemas que puedan ser usados en los dispositivos ópticos de conversión infrarroja a visible. Actualmente en nuestro laboratorio se realizan investigaciones encaminadas a lograr este objetivo, utilizando elementos del grupo de las tierras raras en matrices cristalinas divalentes.

## REFERENCIAS

- Alonso P. J. y Alcalá R., 1981: *J. Lumin.* 22, 321.
- Anderson P. W., en "Magnetism" Vol. 1. Eds. G. T. Rado y Suhl. Academic Press, New York, 1963.
- Ballhausen C. J., en *Introduction to ligand field theory*. Mc. Graw-Hill Book Co., New York, 1962.
- Ballhausen C. J., Vala M. C., Dingle R. y Holt S. L., 1972: *J. Mol. Phys.* 23, 217.
- Blasse G., 1969: *Philips Res. Rep.* 24, 131.
- Bril A., Klasens H. A. y Zalm P., 1953: *Philips Res. Rep.* 8, 393.
- Caldiño G. U., de la Cruz C., Muñoz H. G. y Rubio O. J., 1989a: *Solid State Comm.* 69, 347.
- Caldiño G. U., Villafuerte C. M. E. y Rubio O. J., 1989b: *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 18, 511.
- Caldiño G. U., Muñoz F. A. y Rubio O. J., 1990: *J. of Physics: Condensed Matter* (en prensa).
- Camarillo E., 1990: Tesis doctoral. UNAM.
- Capelletti R., Manfredi M., Cywinski R., Damm J. Z. y Mugenski E., 1987: *Phys. Rev.* B36, 5124.
- Cooley R. A. y Yost D. M., 1946: *Inorg. Syn.* 2, 71.
- Curie D., en *Luminescence of solids*. Wiley, New York, 1960.
- Curie D., Barthou C. y Canny B., 1974: *J. Chem. Phys.* 61, 3048.
- Dexter D. L., 1953: *J. Chem. Phys.* 21, 836.
- Di Bartolo B. y Peccei R., 1965: *Phys. Rev.* 6, A1770.
- Di Bartolo B., en *Optical interactions in solids*. Wiley, New York, 1968, p. 426.
- Di Bartolo B., en *Optical properties of ions in solids*. Plenum Press, New York, 1975, p. 307.
- Di Bartolo B., en *Energy transfer processes in condensed matter*. Plenum

Press, New York, 1984, p. 1.

Hernández A. J., Cory W. K. y Rubio O. J., 1979: Japanese J. Appl. Phys. 18, 533.

Kaplyanskii A. A. y Feofilov P. P., 1962: Opt. Spect. 13, 129.

Kaplyanskii A. A., Medvedev V. N. y Feofilov P. P., 1963: Opt. Spect. 14, 351.

Kisliuk P., Tippins H. H., Moore C. A. y Pollack S. A., 1968: Phys. Rev. 171, 336.

Kobayasi T., Mroczkowski S. y Owen F., 1980: J. Lumin. 21, 247.

Koide S. y Pryce M. H. L., 1958: Philos. Mag. 3, 607.

Lawson C. M., Fred E. E. y Powell R. C., 1982: J. Chem. Phys. 76, 4171.

Leach R., 1958: J. Electrochem. Soc. 105, 27.

Loh E., 1966: Phys. Rev. 147, 332; 1967: 154, 270; 1968: 175, 533.

Lohr L. L., 1971: J. Chem. Phys. 55, 27.

Lumb M. D., en Luminiscence. Academic Press, New York, 1978, pag. 1.

McKeever S. W. S., Jassemnejad B., Landreth J. F. y Brown M. D., 1986: J. Appl. Phys. 60, 1124.

Mehra A.K., 1968: J. Chem. Phys. 48, 4384.

Moreno M., Rodríguez F. y Aramburu J. A., 1983: Physical Review B28, 6100.

Muñoz F. A., 1988: Tesis doctoral. UAM-Iztapalapa.

Powell R. C. y Blasse G., en Structure y Bonding, editado por J. D. Dunitz, J. B. Goodenough, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jorgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, y R. J. P. Williams. Springer, Berlin, 1980.

Racah G., 1942: Phys. Rev. 62, 438; 1943: 63, 367; 1952: 85, 381.

Rubio O. J., Murrieta S. H., López F. J., García Solé J. y Aguilar M. G., 1982a: J. Chem. Phys. 77, 189.

Rubio O. J., García Solé J., Aguilar M. G., Agulló López F. y Murrieta S. H., 1982b: Phys. Rev. B26, 3320.

- Rubio O. J., García Solé J., Murrieta S. H., Aguilar M. G. y Agulló López F., 1982c: *J. Lum.* 27, 377.
- Rubio O. J., Murrieta S. H., Powell R. C. y Sibley W. A., 1985: *Phys. Rev.* B31, 59.
- Rubio O. J., Marín C., Hernández A. J., García M. J. y Murrieta S. H., 1987a: *J. Phys. C. (Sol. St. Phys.)* 20, 1173.
- Rubio O. J., Muñoz F. A. y García M. J., 1987b: *Phys. Rev.* B36, 8115.
- Rubio O. J., Orozco M. E., Mendoza A. A. y Murrieta S. H., 1987c: *J. Phys. C. (Sol. St. Phys.)* 20, 485.
- Rubio O. J., Muñoz F. A., Zaldo C. y Murrieta S. H., 1988a: *Solid State Comm.* 65, 251.
- Rubio O. J., Muñoz F. A., Muñoz H. G. y López M. E., 1988b: *J. Phys. C. (Sol. St. Phys.)* 21, 2059.
- Rubio O. J., 1989a: *Phys. Rev.* B39, 1962.
- Rubio O. J. y Muñoz H. G., 1989b: *Cryst. Latt. Defects and Amorph. Materials* 18, 557.
- Rubio O. J. y Camarillo E., 1989c: *J. of Physics: Condensed Matter* 1, 4873.
- Shinn M. D. y Sibley W. A., 1984: *Phys. Rev.* B29, 3834.
- Sutton D. en *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*. Ed. Reverté, S. A., Barcelona, 1975.
- Tanabe Y. y Sugano S., 1954: *J. Phys. Soc. Japan* 9, 753; 766.
- Treadaway M. J. y Powell R. C., 1975: *Phys. Rev.* B11, 862.
- Trees R. E., 1951: *Phys. Rev.* 83, 756.
- Trees R. E., Cahill W. F. y Rabinowitz P., 1955: *J. Research NBS* 55 (6), 335.
- Trees R. E. y Jorgensen C. K., 1961: *Phys. Rev.* 123, 1278.
- Voloshinovskii A. S., Pashchuk I. P., Pidzyrailo N. S., Stanko N. G. y Khapko Z. A., 1982: *Opt. Spectrosc.* 52 (5), 551.
- Weber M. J., 1971: *Phys. Rev.* B4 (9), 2932.

## APENDICE A

MATRICES DE ENERGIA DE LOS NIVELES  ${}^4G$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^4D$  Y  ${}^4F$  DEL ION  $Mn^{2+}$  EN  
SIMETRIA CUBICA

$${}^4A_1(G) = 5(2+x)B'(1-\epsilon) + 20\alpha,$$

$${}^4A_2(F) = 3(2+x)B'(1-\epsilon) + 4(4+x)B'(1-\epsilon)^2 + 12\alpha + 2\beta,$$

$${}^4E(G, D) = \begin{pmatrix} E_1 & E_3 \\ E_3 & E_2 \end{pmatrix},$$

$$E_1 = 3(3+x)B' + 2(2+x)B'(1-\epsilon) + 14\alpha,$$

$$E_2 = 3(2+x)B'(1-\epsilon) + 2(4+x)B'(1-\epsilon)^2 + 12\alpha,$$

$$E_3 = 2\sqrt{3}B'(1-\epsilon) - 4\sqrt{3}\alpha,$$

$${}^4T_1(G, P, F) = \begin{pmatrix} P_1 & P_4 & P_5 \\ P_4 & P_2 & P_4 \\ P_5 & P_4 & P_3 \end{pmatrix},$$

$$P_1 = 5xB' + (2+x)B'(1-\epsilon) + 8B'(1-\epsilon)^2 - 10Dq + 12\alpha + \beta,$$

$$P_2 = (15+5x)B' + (4+x)B'(1-\epsilon) + 10\alpha + 2\beta,$$

$$P_3 = 10B' + 2xB'(1-\epsilon) + 4xB'(1-\epsilon)^2 + A'\epsilon^2 + 10Dq + 12\alpha + \beta,$$

$$P_4 = -3\sqrt{2}B'(1-\epsilon)^{1/2} - 2\sqrt{2}\alpha,$$

$$P_5 = xB'(1-\epsilon) + 8\alpha + \beta,$$

$${}^4T_2(G, D, F) = \begin{pmatrix} D_1 & D_4 & D_5 \\ D_4 & D_2 & -D_4 \\ D_5 & -D_4 & D_3 \end{pmatrix},$$

$$D_1 = 5xB' + (10+x)B'(1-\epsilon) + 8B'(1-\epsilon)^2 - 10Dq + 12\alpha + \beta,$$

$$D_2 = 3(3+x)B' + 2(2+x)B'(1-\epsilon) + 14\alpha,$$

$$D_3 = 10B' + 2(4+x)B'(1-\epsilon) + 4xB'(1-\epsilon)^2 + A'\epsilon^2 + 10Dq + 12\alpha + \beta,$$

$$D_4 = \sqrt{6}B'(1-\epsilon)^{1/2} - 2\sqrt{6}\alpha,$$

$$D_5 = (4+x)B'(1-\epsilon) + \beta,$$

$$A' = A(B'/B), \quad A = 178400 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 918 \text{ cm}^{-1} \text{ (Lohr, 1971) y } x = C'/B'.$$

## APENDICE B

MATRICES DE LA CORRECCION DE SENIORITY  $\beta$  PARA LOS NIVELES  ${}^4G$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^4D$  Y  ${}^4F$  DEL ION  $MN^{2+}$  EN SIMETRIA CUBICA, EN EL ESQUEMA DEL CAMPO INTENSO, DETERMINADAS USANDO EL METODO DESCRITO POR MEHRA.

El método de Mehra (1968) consiste en determinar los términos de Racah-Trees  $\alpha_{cf}$  (de campo fuerte) a partir de los términos  $\alpha_{cd}$  (de campo débil) mediante una matriz unitaria  $U$  que transforma las funciones de base de campo débil a las de campo fuerte:

$$\alpha_{cf} = U\alpha_{cd}U^+, \quad (B.1)$$

donde las matrices de  $\alpha_{cd}$  están formadas por los elementos diagonales  $L(L+1)$ :

$$\alpha_{cd}({}^4T_1(G,P,F)) = \begin{pmatrix} 20\alpha & 0 & 0 \\ & 2\alpha & 0 \\ & & 12\alpha \end{pmatrix} \text{ y}$$

$$\alpha_{cd}({}^4T_2(G,D,F)) = \begin{pmatrix} 20\alpha & 0 & 0 \\ & 6\alpha & 0 \\ & & 12\alpha \end{pmatrix}.$$

Los elementos de  $U$  fueron encontrados (y no publicados) por Mehra usando el operador de interacción electrostática, cuyas representaciones matriciales en ambos esquemas son conocidas (Racah 1942, 1943; Tanabe y Sugano, 1954; Ballhausen, 1962). Luego, las matrices de  $\alpha_{cf}$  encontradas (y publicadas) por Mehra (1968), usando la relación (B.1) para los niveles  ${}^4T_1(G,P,F)$  y  ${}^4T_2(G,D,F)$  están dadas por:

$$\alpha_{cf}({}^4T_1) = \begin{pmatrix} 12\alpha & -2\sqrt{2}\alpha & -8\alpha \\ & 10\alpha & -2\sqrt{2}\alpha \\ & & 12\alpha \end{pmatrix} \text{ y}$$

$$\alpha_{cf}({}^4T_2) = \begin{pmatrix} 12\alpha & -2\sqrt{6}\alpha & 0 \\ & 14\alpha & 2\sqrt{6}\alpha \\ & & 12\alpha \end{pmatrix}.$$

Las matrices para  $\beta_{cf}$  (de campo fuerte) fueron determinadas de la misma forma, a partir de los términos  $\beta_{cd}$  (de campo débil):

$$\beta_{cf} = U\beta_{cd}U^+, \quad (\text{B.2})$$

donde los elementos diagonales de  $\beta_{cd}$  son cero para los niveles  ${}^4G$  y  ${}^4D$ , y 2 para el  ${}^4P$  y el  ${}^4F$  (Racah, 1952), i.e.,

$$\beta_{cd}({}^4T_1(G,P,F)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ & 2\beta & 0 \\ & & 2\beta \end{pmatrix} \text{ y}$$

$$\beta_{cd}({}^4T_2(G,D,F)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 \\ & & 2\beta \end{pmatrix}.$$

De la relación (B.1):

$$\alpha_{cf}U - U\alpha_{cd} = 0, \quad (\text{B.3})$$

y de las nueve ecuaciones formadas con las matrices de (B.3) se encontraron los elementos de la matriz unitaria  $U$  para cada nivel:

$$U({}^4T_1(G,P,F)) = \begin{pmatrix} \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} & \frac{-1}{\sqrt{10}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{2}{\sqrt{5}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} & \frac{-1}{\sqrt{10}} \end{pmatrix} \text{ y}$$

$$U({}^4T_2(G, D, F)) = \begin{pmatrix} \frac{-\sqrt{3}}{\sqrt{14}} & \frac{-\sqrt{2}}{\sqrt{7}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{2}{\sqrt{7}} & \frac{-3}{\sqrt{7}} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} .$$

Finalmente de (B.2) se encontraron las matrices de la corrección de seniority en el esquema del campo fuerte:

$$\beta_{cf}({}^4T_1(G, P, F)) = \begin{pmatrix} \beta & 0 & \beta \\ & 2\beta & 0 \\ & & \beta \end{pmatrix} \text{ y}$$

$$\beta_{cf}({}^4T_2(G, D, F)) = \begin{pmatrix} \beta & 0 & \beta \\ & 0 & 0 \\ & & \beta \end{pmatrix} .$$

## APENDICE C

PROGRAMA DE ITERACION EN LENGUAJE BASIC QUE CALCULA LOS EIGENVALORES DE LAS MATRICES DE ENERGIA DEL APENDICE A, Y LOS VALORES DE LOS PARAMETROS AJUSTABLES DE RACA, DE COVALENCIA Y DEL CAMPO CRISTALINO TAL QUE LA DESVIACION ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS SEA MINIMA

```

KEY OFF
EI=20000
X=4.208;B=751.7;DQ=522.8;EP=.026
PRINT "1.- increm. de x=";Y,"2.- x=";X;PRINT "3.- increm. de B'=";V,"4.- B'=";B;
PRINT "5.- increm. de Dq=";D,"6.- Dq=";DQ;PRINT "7.- increm. de epsilon=";P,
- epsilon=";EP
INPUT "cambiar";RESP
IF RESP=1 THEN INPUT "nuevo increm. de x=";Y;GOTO 64
IF RESP=2 THEN INPUT "nuevo valor de x=";X;GOTO 64
IF RESP=3 THEN INPUT "nuevo increm. de B'=";V;GOTO 64
IF RESP=4 THEN INPUT "nuevo valor de B'=";B;GOTO 64
IF RESP=5 THEN INPUT "nuevo increm. de Dq=";D;GOTO 64
IF RESP=6 THEN INPUT "nuevo valor de Dq=";DQ;GOTO 64
IF RESP=7 THEN INPUT "nuevo increm. de epsilon=";P;GOTO 64
IF RESP=8 THEN INPUT "nuevo valor de epsilon=";EP;GOTO 64
AL=65
BE=-131
PRINT " Dq" TAB(7) "T1(F)" TAB(19) "T1(P)" TAB(31) "T1(G)" TAB(43) "T2(F)"
(55) "T2(D)" TAB(67) "T2(G)"
) A160=24178;A2F0=37453!;ED0=28563;E60=24178;T1F0=38986!
) T160=20325;T260=23364;T2D0=27778;T1P0=29985!;T2F0=40161!
) A=178400!*B/918;F=1-EP
) A16=(10+5*X)*B*F+20*AL;A2F=(6+3*X)*B*F+(16+4*X)*B*F^2+12*AL+2*BE
) A1=(9+3*X)*B+(4+2*X)*B*F+14*AL;A2=(6+3*X)*B*F+(8+2*X)*B*F^2+12*AL
) A3=-2*SQR(3)*B*F+4*SQR(3)*AL
) ED=(A1+A2+SQR((A1+A2)^2-4*(A1*A2-A3^2)))/2;EG=(A1+A2-SQR((A1+A2)^2-4*(A1*A2-
^2)))/2
) C1=5*X*B+(2+X)*B*F+8*B*F^2-10*DQ+12*AL+BE
) C2=(15+5*X)*B+(4+2*X)*B*F+10*AL+2*BE
) C3=10*B+2*X*B*F+4*X*B*F^2+A*EP^2+10*DQ+12*AL+BE
) C4=3*SQR(2)*B*SQR(F)+2*SQR(2)*AL
) C5=X*B*F-8*AL+BE
) B1=5*X*B+(10+X)*B*F+8*B*F^2-10*DQ+12*AL+BE
) B2=(9+3*X)*B+(4+2*X)*B*F+14*AL
) B3=10*B+(8+2*X)*B*F+4*X*B*F^2+A*EP^2+10*DQ+12*AL+BE
) B4=SQR(6)*B*SQR(F)-2*SQR(6)*AL
) B5=(4+X)*B*F+BE
) BII=-B1-B2-B3;B1=-C1-C2-C3
) CI=C1*C2+C2*C3+C3*C1-2*C4^2-C5^2

```

```

290 CII=B1*B2+B2*B3+B3*B1-2*B4^2-B5^2
300 DI=-C1*C2*C3-C4^2*(2*C5-C3-C1)+C5^2*C2
310 DII=-B1*B2*B3+B4^2*(B1+B3+2*B5)+B5^2*B2
320 P1=C1/3-BI^2/9;P2=C11/3-B11^2/9
330 Q1=2*BI^3/27-BI*C1/3+D1;Q2=2*B11^3/27-B11*C11/3+D11
340 QI=Q1/(2*SQR(-P1^3));QII=Q2/(2*SQR(-P2^3))
350 PI=3.141592654#
360 ARCCOSQI=ATN(SQR(1-QI^2)/QI)*180/PI;ARCCOSQII=ATN(SQR(1-QII^2)/QII)*180/P
370 IF QII<0 THEN ARCCOSQIIN=180+ARCCOSQII ELSE ARCCOSQIIN=ARCCOSQII
380 IF QI<0 THEN ARCCOSQIN=180+ARCCOSQI ELSE ARCCOSQIN=ARCCOSQI
390 TH1=1/3*ARCCOSQIN*PI/180;TH2=1/3*ARCCOSQIIN*PI/180
400 U1=-2*SQR(-P1);U2=-2*SQR(-P2)
410 T1G=U1*COS(TH1)-BI/3;T2G=U2*COS(TH2)-B11/3
420 T1F=U1*COS(TH1+2*PI/3)-BI/3;T2F=U2*COS(TH2+2*PI/3)-B11/3
430 T1P=U1*COS(TH1+4*PI/3)-BI/3;T2D=U2*COS(TH2+4*PI/3)-B11/3
440 PRINT "CaCl :Mn (25000 ppm) T = 300 K":PRINT TAB(5) "Niveles observ
s (cm )" TAB(35) "Teorico (cm )" TAB(55) "variacion (cm)":PRINT TAB(6) "A1(G
);A1G0 TAB(35) A1G TAB(55) A1G-A1G0:PRINT TAB(6) "A2(F)=";A2F0 TAB(35) A2F TAB
) A2F-A2F0
446 PRINT TAB(6) "E(D)=";ED0 TAB(35) ED TAB(55) ED-ED0:PRINT TAB(6) "E(G)=";E
TAB(35) EG TAB(55) EG-EG0:PRINT TAB(6) "T1(F)=";T1F0 TAB(35) T1F TAB(55) T1F-
0:PRINT TAB(6) "T1(P)=";T1P0 TAB(35) T1P TAB(55) T1P-T1P0
455 PRINT TAB(6) "T1(G)=";T1G0 TAB(35) T1G TAB(55) T1G-T1G0:PRINT TAB(6) "T2(G
";T2F0 TAB(35) T2F TAB(55) T2F-T2F0:PRINT TAB(6) "T2(D)=";T2D0 TAB(35) T2D TA
5) T2D-T2D0:PRINT TAB(6) "T2(G)=";T2G0 TAB(35) T2G TAB(55) T2G-T2G0
465 'PRINT DQ TAB(6) T1F TAB(18) T1P TAB(30) T1G TAB(42) T2F TAB(54) T2D TAB(
T2G
470 E=SQR((A1G0-A1G)^2+(A2F0-A2F)^2+(ED0-ED)^2+(EG0-EG)^2+(T1F0-T1F)^2+(T1F0-
)^2+(T1G0-T1G)^2+(T2F0-T2F)^2+(T2D0-T2D)^2+(T2G0-T2G)^2)
480 REM E=SQR((A1G0-A1G)^2+(ED0-ED)^2+(EG0-EG)^2+(T1F0-T1F)^2+(T1G0-T1G)^2+(T
-T2D)^2+(T2G0-T2G)^2)
490 'PRINT "dev.=";E;"Dq=";DQ;"ep=";EP;"B=";B;"al=";AL;"be=";BE;"x=";X
510 PRINT:PRINT "Dq =" ;DQ;"cm" TAB(24) "epsilon =" ;EP TAB(48) "desv. =" ;E;"cm
RINT:PRINT:PRINT
520 WHILE E<EI:XR=X:BR=B:DQR=DQ:EPR=EP:X=X+Y:B=B+V:DQ=DQ+D:EP=EP+P:EI=E:GOTO
:WEND
521 BEEP:PRINT "dev=.=" ;EI;"Dq=" ;DQR;"ep=" ;EPR;"B=" ;BR;"al=" ;AL;"be=" ;BE;"x="
522 IF Y<>0 THEN Y=0
523 IF V<>0 THEN V=0
524 IF D<>0 THEN D=0
525 IF P<>0 THEN P=0
528 X=XR:B=BR:DQ=DQR:EP=EPR:EI=20000:GOTO 62
530 END

```

Ok

## APENDICE D.

PROGRAMA EN LENGUAJE BASIC\* PARA AJUSTAR LAS RAZONES DE DECAIMIENTO EXPERIMENTALES CON LA EVOLUCION TEORICA, EN FUNCION DE LA TEMPERATURA, DADA POR LA EC. 1.4.5

```
10 INPUT "Wr="; Wr
20 k=1.38E-23*6.242E18*8060
30 INPUT "hω";
50 W=hω/(2*k)
60 T1=60:T2=90:T3=120:T4=150:T5=180:T6=210:T7=240:T8=270:T9=300
80 t1=.0360:t2=.0331:t3=.0322:t4=.0308:t5=.0282:t6=.0280:t7=.0255
:t8=0.024:t9=0.023
90 Y1=1/t1:Y2=1/t2:Y3=1/t3:Y4=1/t4:Y5=1/t5:Y6=1/t6:Y7=1/t7:Y8=1/
t8:Y9=1/t9
100 INPUT "p1="; p1
110 y1=p1*(1/HYPTAN(W/T1)-1)+Wr:y2=p1*(1/HYPTAN(W/T2)-1)+Wr
120 y3=p1*(1/HYPTAN(W/T3)-1)+Wr:y4=p1*(1/HYPTAN(W/T4)-1)+Wr
130 y5=p1*(1/HYPTAN(W/T5)-1)+Wr:y6=p1*(1/HYPTAN(W/T6)-1)+Wr
140 y7=p1*(1/HYPTAN(W/T7)-1)+Wr:y8=p1*(1/HYPTAN(W/T8)-1)+Wr
150 y9=p1*(1/HYPTAN(W/T9)-1)+Wr
160 E=SQR((y1-Y1)^2+(y2-Y2)^2+(y3-Y3)^2+(y4-Y4)^2+(y5-Y5)^2+(y6-
Y6)^2+(y7-Y7)^2:(y8-Y8)^2:(y9-Y9)^2)
170 PRINT "DESV.="; E
180 SET F8
190 END
```

\* Programa hecho en la computadora CASIO Fx-850P