

00362
rej.
5

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

Transferencia de Energía $Pb^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$

en Monocristales de NaCl y KCl

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
(F I S I C A)

P R E S E N T A :

Carlos Marín Valencia.

1 9 8 9

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

INTRODUCCION	3
CAPITULO I	
GENERALIDADES	
I.1 Defectos Puntuales en Cristales	6
I.1.1. Defectos Puntuales en Halogenuros Alcalinos	7
I.1.2. Complejos Dipolares Impureza Vacante	12
I.2. Procesos de Difusión en Halogenuros Alcalinos	16
I.3. Propiedades Opticas de los Halogenuros Alcalinos	20
I.3.1. Absorción	20
I.3.2. Ecuación de Smakula	24
I.4. El Fenómeno de Fotoluminiscencia	29
I.4.1. Excitación y Emisión	30
I.4.2. Principio de Frank-Condon	31
I.4.3. Transiciones no radiativas	34
I.4.4. Mecanismos de Decaimiento	36
I.5. Proceso de Transferencia de Energía	40
I.5.1. Transferencia de Energía Resonante	43
I.5.2. Transferencia de Energía Asistida Fononicamente	50
I.5.3. Determinación del Mecanismo de Transferencia	52
I.6. Espectros Opticos de los Iones de Plomo, Europio y Manganeso en los Halogenuros Alcalinos	55
I.6.1. Absorción Optica y Luminiscencia del ion Pb^{2+} en NaCl y KCl	55
I.6.2. Espectros Opticos del ion Eu^{2+} en NaCl y KCl	61

I.6.3. Espectro Optico del Manganeso en NaCl y KCl	62
--	----

CAPITULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES	64
II.1. Técnicas del ITC (Termocorrientes iónicas)	64
II.1.1. Cinética de Despolarización	67
II.1.2. Métodos de Análisis	69
II.1.3. Descripción del Sistema de ITC	70
II.2. Absorción Optica	73
II.3. Luminiscencia	76

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES	79
III.1. Introducción	79
III.2. Desarrollo Experimental	82
III.3. Resultados	83
III.3.1. Cristales de NaCl:Eu:Mn:Pb	83
III.3.2. El Mecanismo de Transferencia de Energía en los Cristales de NaCl:Eu:Mn:Pb	95
III.3.3. Cristales de KCl:Mn:Pb	103
CONCLUSIONES	107
BIBLIOGRAFIA	109

INTRODUCCION

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales sólidos ha generado en las últimas décadas, uno de los campos de investigación de más intensa actividad. En este periodo se han producido cambios verdaderamente revolucionarios, en el diseño de nuevos materiales, en los métodos y en las técnicas experimentales usadas.

Dentro de estos materiales, los halogenuros alcalinos han sido algunos de los sistemas más ampliamente estudiados. La gran popularidad de estos materiales reside en la simplicidad de su estructura, su simetría y su facilidad de crecimiento y manejo, pudiéndose considerarse como sólidos ideales sobre los cuales se pueden desarrollar teorías y modelos que posteriormente constituyan la base para el entendimiento de materiales más complejos y sofisticados.

Entre las propiedades ópticas de los sólidos cristalinos, el fenómeno de luminiscencia es uno de los que han captado la mayor atención de los investigadores. La importancia del estudio de los materiales luminiscentes se debe indudablemente a su gran aplicación tecnológica y comercial. Los materiales luminiscentes son ampliamente utilizados en los tubos de rayos catódicos, para radar y televisión, así como en una gran variedad de lámparas electroluminiscentes, en el desarrollo de láseres entonables de estado sólido, utilizando los cristales luminiscentes como con-

vertidores de luz.

La luminiscencia producida por un sólido consiste en la emisión de radiación, en exceso de la radiación térmica, en la región del ultravioleta al visible del espectro electromagnético como consecuencia de una excitación previa por algún tipo de radiación. Si la excitación es por medio de fotones el proceso se designa como fotoluminiscencia.

Los procesos fotoluminiscentes se pueden dividir en tres grandes categorías: I) Procesos en los cuales la absorción y la emisión de la energía ocurren en el mismo centro; II) Procesos en los cuales la absorción de energía ocurre en un centro y la emisión ocurre en otro; y III) sistemas en los cuales el proceso anterior puede ocurrir mediante el movimiento de portadores de carga.

El objetivo principal del presente trabajo es estudiar el caso II. A este proceso se le conoce con el nombre de "transferencia de energía". Este fenómeno ocurre en un gran número de materiales diferentes bajo condiciones físicas diversas y ha constituido un tópico de investigación importante durante los últimos años. Así en el presente trabajo se estudia el proceso de transferencia de energía que ocurre entre los iones de plomo y de manganeso en monocristales de cloruro de sodio. Mediante este proceso es posible excitar la muestra con radiación ultravioleta y recibir una emisión en la región del rojo del espectro electromagnético. Para estudiar las características del proceso se utilizan muestras en donde la concentración de los iones de plomo

que funcionan como los sensores del sistema se varía en forma continua manteniendo constante la concentración de los iones de manganeso, que figuran como los activadores del sistema. Los resultados experimentales indican que el proceso de transferencia de energía es altamente eficiente y que este ocurre entre las parejas de Pb-Mn que se forman preferentemente en la red del NaCl. Se discute el mecanismo de interacción responsable del proceso de transferencia de energía.

El trabajo se encuentra dividido en tres capítulos; en el capítulo I se presentan algunas generalidades teóricas sobre: a) defectos puntuales, b) procesos de difusión en halogenuros alcalinos, c) propiedades ópticas, d) el fenómeno fotoluminiscente, e) los procesos de transferencia de energía, f) absorción óptica y g) los espectros de emisión de los iones de plomo, así como de los iones de europio y manganeso en la red de NaCl. En el capítulo II se presentan las técnicas experimentales usadas, como son las de ITC (termocorrientes iónicas), absorción óptica y luminiscencia. En el capítulo III se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos. Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1.- DEFECTOS PUNTUALES EN CRISTALES

Los sólidos están formados de átomos, moléculas o iones ocupando sitios idénticos a través de un patrón tridimensional repetido un sinnúmero de veces formando, lo que se ha llamado, un cristal. Generalmente, los cristales no son perfectos, ellos contienen imperfecciones o defectos. Muchas de las propiedades físicas de un cristal están determinadas por las imperfecciones en ellos. Tales imperfecciones se caracterizan geoméricamente, de acuerdo al tipo de discontinuidad o interrupción de la red cristalina, como puntuales, lineales y superficiales.

El objetivo del presente trabajo está estrechamente relacionado con los defectos puntuales, razón por la cual se tratará únicamente con este tipo de defectos. Los diferentes tipos de defectos puntuales los podemos clasificar de una forma muy general en, vacancias, impurezas intersticiales, e impurezas substitutionales. El proceso de formación de un tipo particular de defecto en la red, requiere de una cierta cantidad de energía. Los defectos que aparecen con más frecuencia son, por razones de equilibrio termodinámico, aquellos que requieran de un mínimo de energía para su formación.

I.1.1.- DEFECTOS PUNTALES EN LOS HALOGENUROS ALCALINOS

Los halogenuros alcalinos han sido muy estudiados por la simplicidad de su estructura, su simetría, y la facilidad de su crecimiento. Esto permite, que a partir del conocimiento de sus propiedades podamos desarrollar teorías y modelos que podrán utilizarse en otros materiales más complejos. La presencia de impurezas o defectos en la red modifica notablemente las propiedades físicas del material. Por ejemplo, la concentración de vacancias o impurezas, son determinantes en los procesos de difusión o de conducción de carga y de calor.

Los posibles tipos de defectos puntuales que pueden existir en un cristal iónico diatómico, como los halogenuros alcalinos son los siguientes.

- a) vacancia de un ión negativo
- b) vacancia de un ión positivo
- c) ión positivo intersticial
- d) ión negativo intersticial
- e) impurezas intersticiales (negativas y positivas)
- f) impurezas sustitucionales (negativas y positivas).
- g) defectos generados por cambios en la estructura electrónica.

En el caso de compuestos binarios, como el NaCl^1 , los defectos tienden a ocurrir en pares, porque se trata de preservar la neutralidad eléctrica y estequiométrica del cristal; por lo cual el número de vacancias positivas y negativas será el mismo.

Un par de tales vacancias es un defecto Schottky como se muestra en la figura 1.1. En equilibrio, una fracción de las vacancias se combinan en divacancias. Una divacancia es eléctricamente neutra y se puede pensar como un defecto Schottky degenerado. Vacancias del mismo signo se repelen y no forman divacancias. La carga incluida por una vacancia positiva, puede ser neutralizada por un ión intersticial positivo. A este tipo de defecto se le llama defecto Frenkel, como se muestra en la figura 1.2. Un defecto Frenkel también puede ocurrir en una subred de iones negativos. En general se pueden formar cristales con intersticiales aniónicos y catiónicos en proporciones estequiométricas.

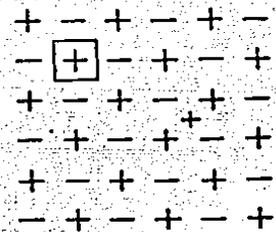
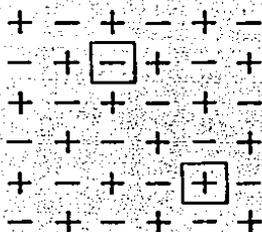


Fig. 1.1 Defecto Schottky

Fig. 1.2 Defecto Frenkel

En un cristal ambos defectos, Schottky y Frenkel son esperados por causas puramente termodinámicas. La energía libre debe de ser mínima para un cristal en equilibrio termodinámico a una temperatura dada, aún cuando su entropía aumente debido a los defectos.

DEFECTOS SCHOTTKY: En ausencia de agentes externos el número de vacancias (negativas y positivas) dentro del cristal tiende a ser igual². Suponiendo que el cristal contiene un total de N átomos y n^- vacancias catiónicas y n^+ vacancias aniónicas son producidas en el interior del cristal, con $n^- = n^+ = n$, las diferentes formas en las cuales se pueden distribuir n^- vacancias negativas y n^+ vacancias positivas en los N lugares posibles, estarán dadas por W :

$$W = \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right]^2 \quad 1.1$$

La formación de defectos Schottky aumenta la entropía del cristal. De acuerdo con la relación de Boltzmann, la entropía estará dada por:

$$S = k \ln W \quad 1.2$$

produciendo un cambio en la energía libre de Hemholtz dada por:

$$F = E - TS$$

$$F = nE_p - kT \ln W \quad 1.3$$

donde E_p es la energía necesaria para formar un defecto Schottky, por lo cual nE_p representa el cambio total de su energía interna.

En condiciones de equilibrio a una temperatura T , la energía libre es constante y su primera derivada será igual a cero.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial n} \Big|_T &= 0 = E_p - 2kT \left[\ln(N-n) - \ln n \right] \\ &= E_p - 2kT \ln \frac{N-n}{n} \end{aligned} \quad 1.4$$

Despejando a E_p de la relación anterior obtenemos:

$$E_p = 2kT \ln \frac{N-n}{n} \quad 1.5$$

$$\frac{N-n}{n} = e^{E_p/2kT} \quad 1.6$$

La ecuación 1.6 nos da la concentración de defectos. El número de defectos Schottky es mucho más pequeño que el número de átomos, esto es $n \ll N$; por lo tanto, $N-n \approx N$ y podemos usar la ecuación 1.6 para determinar el número aproximado de defectos para cualquier temperatura.

$$n \approx Ne^{-E_p/2kT} \quad 1.7$$

DEFECTOS FRENKEL. En un cristal perfecto la energía requerida para desplazar un átomo de su posición normal a una posición intersticial es E_i . Si hay N átomos en el cristal y N_i posiciones intersticiales en la estructura, habrá W formas de distribuir n defectos Frenkel en cristal, con W dado por:

$$W = \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right] \left[\frac{N_i!}{(N_i-n)!n!} \right] \quad 1.8$$

Usando la fórmula de Stirling y derivando con respecto a n en condiciones de equilibrio a una temperatura dada, obtenemos:

$$\frac{\partial F}{\partial n} \Big|_T = E_i - kT \ln \frac{(N-n)(N_i-n)}{n^2} = 0 \quad 1.9$$

para $N \gg n$ y $N_i \gg n$

$$\frac{E_i}{kT} \approx \ln \frac{NN_i}{n^2} = \ln(NN_i) - 2 \ln n \quad 1.10$$

$$\ln n = \frac{1}{2} \ln(NN_i) - E_i/2kT \quad 1.11$$

de donde

$$n = (NN_i)^{1/2} e^{-E_i/2kT} \quad 1.12$$

Si el cristal es cúbico $N_i = N$ y la concentración de defectos Frenkel será

$$\frac{n}{N} = e^{-E_i/2kT} \quad 1.13$$

Si el radio iónico de los aniones es mayor, la energía requerida para ponerlo en una posición intersticial es considerablemente mayor que la requerida para poner un catión intersticial. Generalmente se espera que los defectos Frenkel catiónicos sean más fácil de formar que los aniónicos. De estudios de conductividad iónica y de medidas de densidad en los halogenuros alcalinos puros, se ha determinado que los defectos más comunes son los Schottky². Sin embargo, en los halogenuros de plata el defecto más común es de tipo Frenkel⁴. La producción de defectos Schottky hace que disminuya la densidad del cristal porque su volumen aumenta sin aumentar la masa. La producción de defectos Frenkel no cambia el volumen del cristal, y por lo tanto la densidad se mantiene constante.

De manera semejante, para un cristal dado habrá una diferencia entre la energía para formar un defecto Frenkel y la de un defecto Schottky. El tipo de defecto que predomina en un cristal es aquel que tiene la mínima energía de formación. Los cálculos de la energía de formación de defectos Frenkel y Schottky indican que tipo de defecto es formado de manera favorable si hay

aproximadamente, igualdad en el tamaño de los cationes y de los aniones.

I.1.2.- COMPLEJOS DIPOLARES IMPUREZA-VACANTE

Las vacancias e intersticiales pueden también ser producidos por la incorporación de impurezas. Estas pueden ser monovalentes o divalentes y generalmente se introducen en la red sustitucionalmente.⁵ Si su radio iónico es pequeño en comparación con los de la red, podrán introducirse intersticialmente. Si se introduce una impureza positiva divalente sustitucionalmente, en un sitio monovalente, esto genera una carga positiva extra en el cristal, provocando un desequilibrio electrostático. Para mantener la neutralidad eléctrica en el cristal se puede crear una vacancia de un ión positivo o incorporar intersticialmente un ión extra negativo. Generalmente, en los halogenuros alcalinos se da este tipo de compensación de carga, de tal forma que para diferentes cargas de un ión impureza, ésta va acompañada por la formación de vacancias o con la incorporación de intersticiales de alguno de los componentes iónicos del cristal.

Si la compensación de carga ocurre por la generación de una vacancia catiónica, la cual se comporta como una carga negativa respecto a la red, la atracción coulombiana entre ellas provoca la formación de los complejos impureza-vacancia (dipolos). Se distinguen al menos dos tipos predominantes de dipolos según la posición que ocupe la vacante respecto a la impureza: los dipolos a primer vecino o dipolos nn (pv) y los dipolos a segundo vecino o dipolos nnn (sv), como se muestra en la figura 1.3. Las ener-

gías de asociación de estos complejos dependen del sistema considerado (matriz e impureza) y del tipo de complejo (nn ó nnn). El número de cada uno de los complejos anteriores, así como su disposición, están determinados por la temperatura a la que se somete el cristal, como por la energía de enlace de los complejos a través de una ley de acción de masas⁵

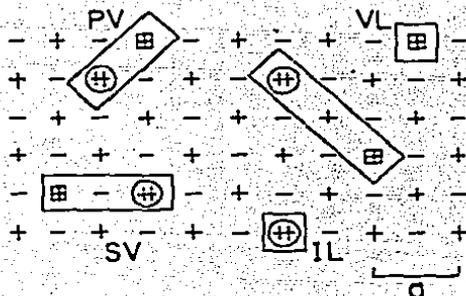


Fig. 1.3 Posibles asociaciones impureza-vacante en un halogenuro alcalino

El proceso de formación de agregados se desarrolla a partir de los defectos más simples, en este caso los dipolos, los cuales forman aglomerados de diferente naturaleza y con un momento dipolar dependiente del arreglo. A la unión de dos dipolos se le llama dímero, a tres trímero, a cinco pentámero, etc. (ver Fig. 1.4). Los estados de agregación de impurezas en un cristal dependen en general del tratamiento sufrido por éste, aunque para condiciones externas constantes (temperatura, presión, ...) se tiende a estados de equilibrio bien definidos, (ver Fig. 1.5).

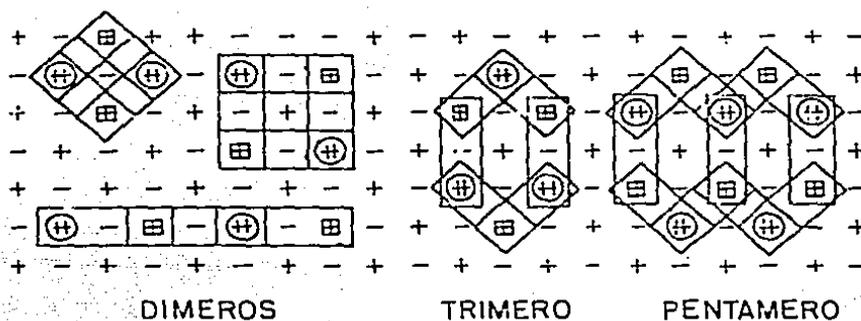


Fig. 1.4 Posibles primeros agregados en un halogenuro alcalino.

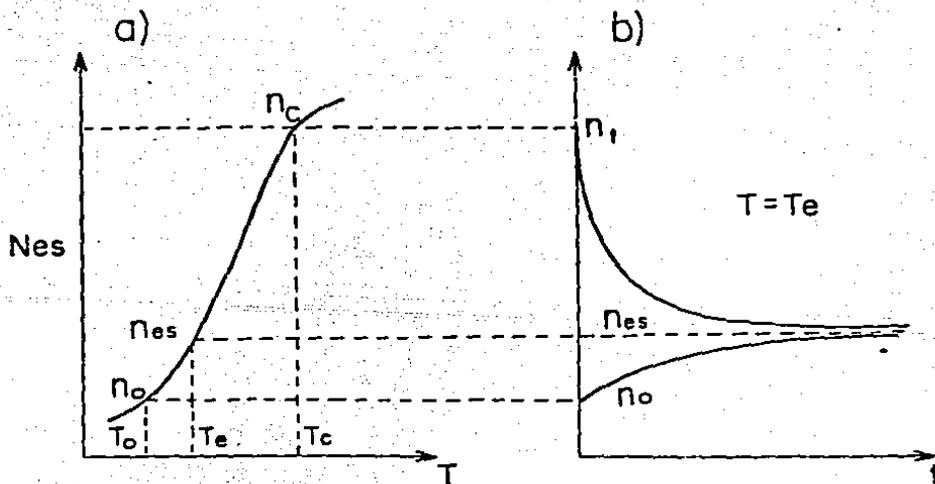


Fig. 1.5 a) Curva de solubilidad contra temperatura de envejecimiento b) Agregación contra tiempo de envejecimiento (curva superior). Disolución contra tiempo de envejecimiento (curva inferior).

Si el estado de agregación no es un estado de equilibrio, se producirán cambios en la estructura del cristal que hacen tender al sistema hacia configuraciones más estables. La rapidez con la que se alcanzan los estados de equilibrio está determinada por la solubilidad de las impurezas dentro del sólido y ésta a su vez, es función de la temperatura.⁶

Cuando la concentración de impurezas sobrepasa el límite de solubilidad, aparecen en el cristal precipitados. Generalmente, en una solución sólida sobresaturada la concentración de equilibrio termodinámico de dipolos se alcanza mediante la formación de agregados de una complejidad mayor que la de los dímeros y los trímeros. Por ejemplo, en algunos halogenuros alcalinos muy dopados se han obtenido fases como la de Suzuki. Dicha fase consiste en una superestructura, que se puede ver como una distribución ordenada de dipolos como los de la fig. 1.6.

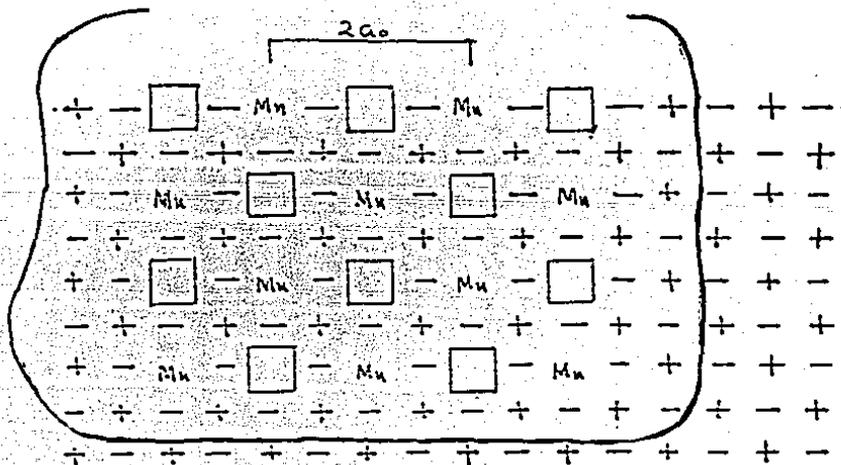


Fig. 1.6. Fase de Suzuki

Existen otros tipos de defectos puntuales en los halogenuros alcalinos debidos a electrones y hoyos atrapados en la red, los cuales producen diferentes tipos de centros de color, pero aquí no serán tratados por no ser de importancia en el presente trabajo.

I.2.- PROCESOS DE DIFUSION EN HALOGENUROS ALCALINOS

La existencia del fenómeno de difusión en los sólidos, indica que los átomos que se difunden se mueven grandes distancias a través de los cristales. Uno de los aspectos más interesantes de la difusión es el estudio de los mecanismos de estos movimientos atómicos.⁷ Lo que se desea es una descripción clara de la trayectoria del átomo, en su movimiento a través del cristal junto con el movimiento de los otros átomos cercanos a éste. Frenkel, Wagner y Schottky⁸, propusieron tres mecanismos básicos de difusión en sólidos.

1.- Los átomos pueden intercambiar posiciones directamente ya sea por el intercambio de dos átomos adyacentes, movimiento que requiere de una gran distorsión de sus alrededores en la estructura cristalina, o, por el mecanismo de anillo, en el cual cierto número de átomos, formando un anillo producen un desplazamiento atómico. Este movimiento cooperativo tiene una probabilidad más alta de ocurrir que el anterior.

2.- Átomos que dejan su posición normal y migran a través de sitios intersticiales o impurezas intersticiales que pasan de una posición intersticial a otra.

3.- La presencia de vacancias también nos genera un mecanismo de difusión. Los átomos pueden difundirse por saltos a estos sitios vacantes. Y podemos considerar también una difusión de vacancias. Los defectos Schottky no contribuyen a la conductividad eléctrica aunque pueden moverse dentro del cristal contribuyendo así a los procesos de difusión.

En el caso de que los defectos Frenkel predominen, es claro que todos los mecanismos de difusión son posibles. El tercer mecanismo es característico de redes cristalinas con defectos Schottky predominantes, como son los halogenuros alcalinos.

Los primeros trabajos experimentales sobre la difusión fueron realizados en gases por Adolfo Fick (1855). De hecho la primera ley de Fick es la formulación matemática más simple del proceso de difusión. Esta es aplicable también a sólidos y está basada en la consideración de que el flujo de átomos es proporcional al gradiente de la concentración

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad 1.14$$

donde D es el coeficiente de difusión.

La segunda ley de Fick relaciona el cambio en la concentración de la especie difundida por un estado no estacionario, y está dada por la ecuación.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad 1.15$$

En muchos sistemas de interés, el coeficiente de difusión D es

independiente de la concentración. Si D es función de la concentración y ambas son función de $x/\sqrt{t} = \lambda$ se obtiene la siguiente relación:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad 1.16$$

El coeficiente de difusión D está determinado por el mecanismo con el que se lleve a cabo la difusión, por ejemplo, para el mecanismo de saltos entre vacancias.

$$D = \frac{nD_0}{N} = \left(n\gamma a^2 / N \right) e^{-U/kT} \quad 1.17$$

Usando la ecuación 1.7 para el número de vacancias

$$D = \gamma a^2 e^{-\left(\frac{1}{2}E_p + U\right)/kT} \quad 1.18$$

$$D = D_0 e^{-E/kT} \quad 1.19$$

donde

$$D_0 = \gamma a^2 \quad 1.20$$

a es un parámetro de la red

γ es la frecuencia de saltos

N es el número de átomos

E es la energía de activación = $\left(\frac{1}{2} E_p + U\right)$

Los procesos de difusión y de conducción eléctrica están íntimamente relacionados en los halogenuros alcalinos. La relación de Nernst-Einstein forma la base de dicha interrelación. La conductividad eléctrica en un material está dada aproximadamente por la ecuación

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT} \quad 1.21$$

que relacionada con la expresión de la difusión y la ecuación de Nernst-Einstein (en el caso de saltos intersticiales).

$$\frac{\mu_i}{D_i} = \frac{e}{kT} \quad 1.22$$

si $\sigma = n_i e \mu_i$; $\mu_i = \frac{\sigma}{n_i e}$ para iones intersticiales.

entonces

$$\frac{\sigma}{D_i} = \frac{n_i e^2}{kT} \quad 1.23$$

y relacionando D_i a través de la concentración de defectos intersticiales n_i , junto con N (número de átomos por cm^3) podemos encontrar el coeficiente de difusión D dado por:

$$D = \frac{n_i}{N} D_i \quad 1.24$$

Substituyendo el valor de D_i en la ecuación 1.23 obtenemos.

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{Ne^2}{kT} \quad 1.25$$

Puesto que la movilidad de los defectos puntuales es mucho menor que la de los electrones libres, y puesto que la concentración de los defectos puntuales es baja, la conductividad en los halogenuros alcalinos es mucho menor que en los metales. La movilidad y la concentración de defectos aumenta con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Boltzmann. De aquí que la conductividad iónica aumente rápidamente con la temperatura. De hecho la conducción eléctrica en los halogenuros alcalinos no puede entenderse sin un conocimiento de la difusión.

I.3.- PROPIEDADES OPTICAS DE LOS HALOGENUROS ALCALINOS

I.3.1.- ABSORCION

La interacción de un sistema de partículas cargadas con la radiación electromagnética está descrita por el Hamiltoniano⁹:

$$H = V_0 + \sum_{i=1}^N \left[q_i \phi + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{(P_{i\alpha} - q_i A_{i\alpha})^2}{2m_i} \right] \quad 1.26$$

donde ϕ y \bar{A} son los potenciales escalar y vectorial del campo aplicado, q_i y m_i son la carga y la masa de la i ésima partícula, y $(P_{i\alpha} - q_i A_{i\alpha})/m_i$ son las componentes de la velocidad en coordenadas ortogonales. V_0 es la energía potencial del sistema cuando no hay campos externos. La relación entre \bar{E} y \bar{B} y los potenciales está dada por:

$$\bar{B}(\bar{r}, t) = \nabla \times \bar{A}(\bar{r}, t) \quad , \quad \bar{E}(\bar{r}, t) = -\nabla \phi(\bar{r}, t) - \dot{\bar{A}}(\bar{r}, t) \quad 1.27$$

$$\bar{B}(\bar{k}, \omega) = i\bar{k} \times \bar{A}(\bar{k}, \omega) \quad , \quad \bar{E}(\bar{k}, \omega) = -i\bar{k} \phi(\bar{k}, \omega) + i\omega \bar{A}(\bar{k}, \omega)$$

Si consideramos que la onda incidente es una onda plana con $\phi = 0$ entonces:

$$\bar{A} = \text{Re} \left[\bar{A}_0 \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r} - i\omega t) \right] = \text{Re} \bar{A} \quad 1.28$$

$$\text{Re} \bar{A} = \frac{1}{2} (\bar{A} + \bar{A}^*)$$

Restringiéndonos ahora al caso de una onda transversal, de la ecuación de \bar{A} y de la relación $\bar{p} = -i\hbar \nabla$, encontramos:

$$\bar{A} \cdot \bar{p} + \bar{p} \cdot \bar{A} = 2\bar{A} \cdot \left(\bar{p} + \frac{1}{2}\hbar \bar{k} \right) = 2\bar{A} \cdot \bar{p}^+ \quad 1.29$$

El término adicional $\frac{1}{2}\hbar\bar{k}$ en p^+ no tiene efecto para campos transversales, en los cuales $\bar{k}\cdot\bar{A} = 0$.

La interacción entre el campo y las cargas estará dada por⁹:

$$H_1 = Q \exp(-i\omega t) + Q^* \exp(i\omega t) \quad 1.30$$

donde

$$Q = - \sum_{i=1} (q_i/2m_i) \bar{A} \exp(i\bar{k}\cdot\bar{r}) \bar{p}_i^+ \quad 1.31$$

Para obtener Q^* de Q sólo se substituye \bar{A} por \bar{A}^* , \bar{k} por $-\bar{k}$ y \bar{p}_i^+ por $\bar{p}_i - \frac{1}{2}\hbar\bar{k}$.

Uno de estos términos induce una transición a un nivel superior y el otro la induce a un nivel inferior. Considerando solamente uno de estos términos, encontramos que si el sistema estaba inicialmente en el estado ψ_j , la probabilidad de encontrarlo en el estado ψ_m en un tiempo t posterior, estará dada por¹⁰

$$|\langle \psi_m | \bar{Q} | \psi_j \rangle|^2 \text{sen}^2 \left[\left(\frac{1}{2} \omega_{mj} - \omega \right) t \right] / \left[\hbar(\omega_{mj} - \omega) \right]^2 \quad 1.32$$

donde $\hbar \omega_{mj} = \epsilon_m - \epsilon_j$, es el aumento de energía de la partícula en una transición a un nivel superior, y está asociada a la absorción de radiación electromagnética o a la diferencia de energía entre el nivel superior y el inferior. Si el número de estados, para los cuales $\epsilon_m - \epsilon_j$ está en el intervalo $\hbar\omega$ y $\hbar\omega + d\epsilon$, es $\rho(\epsilon)d\epsilon$ entonces integrando la ecuación 1.32 sobre esos estados obtenemos la razón de transición:

$$P_0 = (2\pi/\hbar) |\langle \psi_m | \bar{Q} | \psi_j \rangle|^2 \rho(\epsilon) \quad 1.33$$

Si el estado inicial y el final son discretos, solamente se puede obtener la razón de transición si la perturbación H_1 contiene una banda de frecuencias que incluyan a ω_{mj} ¹⁰.

La razón con la cual se inducen transiciones está dada por:

$$P_0 = \left[\frac{\pi e^2 |\bar{A}|^2}{2m^2 \hbar} \right] \left| \langle \psi_m | \bar{a}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{r}}) \cdot \sum_{i=1}^N \bar{p}_i^+ | \psi_j \rangle \right|^2 \rho(\epsilon) \quad 1.34$$

Donde se ha considerado el caso electrónico $(q_i/m_i) = -e/m$, y se ha introducido un vector unitario de polarización \bar{a}_0 . La razón de transición inducida de un estado m a uno j estará dada por⁹:

$$P_{ind} = P_0 \left[f(\epsilon_m) - f(\epsilon_j) \right] \quad 1.35$$

donde $f(\epsilon)$ es la probabilidad de que el estado de energía ϵ esté ocupado. Si el estado más bajo con energía ϵ_j es más probable que sea ocupado, como en el caso del equilibrio-térmico, entonces el signo de P_{ind} nos da una razón neta negativa y corresponde a la absorción. Si el nivel superior puede ser poblado, se induce una emisión y P_{ind} es positiva.

En la mayoría de los casos, la aproximación de un electrón es adecuada y se puede describir la transición como un cambio en el estado de un simple electrón. Si la función de onda total puede ser tomada como un determinante de una función de onda electrónica ψ_i , entonces la razón de transición inducida quedará dada por:

$$P_{ind} = \left[\frac{\pi e^2 |\bar{A}|^2}{2m\hbar} \right] |M|^2 \rho(\epsilon) \left[f(\epsilon_m) - f(\epsilon_j) \right] \quad 1.36a$$

$$M = \langle \psi_m | \bar{a}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{r}}) \cdot \bar{p}^+ | \psi_j \rangle \quad 1.36b$$

donde $\rho(\epsilon)$ se refiere ahora a la densidad de estados electrónicos por unidad de energía y ϵ_j y ϵ_m son energías electrónicas.

En las consideraciones anteriores se ha asumido que \bar{K} es real, aunque para algunos casos se considera a \bar{K} compleja, dada por $\bar{K} = \bar{K}_1 + i\bar{K}_2$. Cuando la parte imaginaria de \bar{K} es pequeña se puede factorizar el exponencial en $|M|^2$ de la ecuación 1.36a, obteniéndose $\exp(-2\bar{K}_2 \cdot \bar{r})$, lo cual muestra que la razón de transición es proporcional a la intensidad de campo local; en tal caso el elemento de matriz de 1.36b involucra solamente a \bar{K}_1 , la parte real de \bar{K} .

El coeficiente de absorción es la potencia absorbida por unidad de volumen dividida por el flujo incidente (s); la potencia absorbida por unidad del volumen está dada por $\hbar\omega P_{ind}$.

El flujo incidente es:

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \frac{1}{2} \text{Re}(\bar{E}^* \times \bar{H}) = \frac{1}{2} \text{Re} \left[(-i\omega \bar{A}^*) \times (i\bar{K} \times \bar{A}) / \mu \right] \\ &= (\omega/2\mu) \text{Re} \left[(\bar{A}^* \cdot \bar{A}) \bar{K} - (\bar{A}^* \cdot \bar{K}) \bar{A} \right] \quad 1.37 \\ &= [n\omega^2/2c\mu] |\bar{A}|^2 \hat{k}_1 \end{aligned}$$

donde μ es la permeabilidad magnética, n es el índice de refracción y a $\bar{K} \cdot \bar{A}^*$ se le considera igual a cero (por tener una onda transversal homogénea), y de $|\bar{K}_1| = n\omega/c$ se puede usar a \hat{k}_1 como un vector unitario en la dirección de propagación. El coeficiente de absorción de la luz polarizada a lo largo de \bar{a}_0 estará dado por:

$$\alpha(\omega) = [(\hbar c \mu \epsilon^2 / n \omega m^2)] |M|^2 \rho(\epsilon) [f(\epsilon_j) - f(\epsilon_m)] \quad 1.38$$

También se puede expresar la potencia absorbida por unidad de volumen, $k\omega P_{ind}$, como

$$\frac{1}{2} \omega \epsilon_2 \bar{E} \cdot \bar{E}^* = \frac{1}{2} \omega^3 \epsilon_0 \bar{A} \cdot \bar{A}^* \quad \text{para } \phi = 0 \text{ entonces } k_2 = \frac{2k\omega P_{ind}}{\omega^2 \epsilon_0 |A|^2}$$

y usando la ecuación 1.36a, encontramos

$$k_2 = \left[\frac{\pi e^2}{m^2 \epsilon_0 \omega^2} \right] |M|^2 \rho(\epsilon) \left[f(\epsilon_j) - f(\epsilon_m) \right] \quad 1.39$$

La función de onda de un electrón en una red periódica tiene la forma de Bloch: $|\psi_j\rangle = |U_j\rangle \exp(i\bar{k}_j \cdot \bar{r})$ donde \bar{k}_j es el vector de onda del estado y $U_j(\bar{r})$ tiene la periodicidad de la red; entonces los elementos de matriz M , definidos en la ecuación 1.39b se anularán al menos que $\bar{k}_m = \bar{k}_j + \bar{k}$. Para la radiación visible o infrarroja el vector \bar{k} es despreciable comparado con el tamaño de las zonas de Brillouin y puede ser ignorado, por lo que las transiciones radiativas directas en un sólido son descritas por líneas verticales sobre un diagrama vs. k y se puede escribir $M = \langle \psi_m | \bar{p} | \psi_j \rangle$. Para cristales cúbicos el coeficiente de absorción no depende de la dirección del vector polarización \bar{a}_0 , y se puede escribir la ecuación 1.38 como:

$$\alpha(\omega) = \left[\frac{\pi c \mu e^2}{3n\omega m^2} \right] |\langle \psi_m | \bar{p} | \psi_j \rangle|^2 \rho(\epsilon) \left[f(\epsilon_j) - f(\epsilon_m) \right] \quad 1.40$$

I.3.2.- ECUACION DE SMAKULA

Smakula desarrolló una relación entre el coeficiente de absorción (α) y la concentración de defectos (N), la cual es de gran importancia y puede usarse en la descripción de las propie-

dades ópticas de los sólidos.

Considerando que se tiene un átomo que posee al menos dos estados electrónicos ϵ_j y ϵ_i , es frecuente utilizar la constante de oscilador para la transición $j \rightarrow i$, la cual está definida como;

$$f_{ji} = \frac{2}{3m\hbar\omega_{ji}} |\langle \psi_j | \bar{p} | \psi_i \rangle|^2 \quad 1.41$$

donde \bar{p} es la cantidad de movimiento de los electrones, ψ_j y ψ_i son las funciones de onda de los estados atómicos y $\hbar\omega_{ji}$ es la diferencia de sus energías ($\epsilon_j - \epsilon_i$). También puede expresarse^{9,10} la constante de oscilador en función del vector \bar{r} , utilizando la igualdad $|\langle \psi_j | \bar{p} | \psi_i \rangle|^2 = m^2 \omega_{ji}^2 |\langle \psi_j | \bar{r} | \psi_i \rangle|^2$:

$$f_{ji} = \frac{2m\omega_{ji}}{3\hbar} |\langle \psi_j | \bar{r} | \psi_i \rangle|^2 \quad 1.42$$

Cuando las transiciones ocurren entre estados energéticos que se encuentran con una distribución continua, se define, $f_{ji}(\omega)d\omega$, como la suma de todas las constantes de oscilador (por unidad de volumen), para ω_{ji} dentro del intervalo de ω a $\omega+d\omega$. La condición inicial del sistema está especificada por la función de distribución $f(\epsilon)$, la cual da la probabilidad de que un estado electrónico de energía ϵ esté ocupado. La suma de todas las constantes de oscilador para un intervalo de frecuencia dado, se encuentra multiplicando la constante de oscilador de una transición simple por $\rho(\omega)$, la densidad de estados finales por unidad de intervalo de frecuencia y por $(f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j))$, la cual es la probabilidad de que un estado inicial esté ocupado y el estado final esté vacío, como en la ecuación 1.35. Si expresamos $\rho(\omega) = \hbar\rho(\epsilon)$, se puede encontrar que:

$$f_{ji}(\omega) = \left[\frac{2}{3m\omega_{ji}} \right] |\langle \psi_j | \bar{p} | \psi_i \rangle|^2 \rho(\epsilon) [f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j)] \quad 1.43$$

La constante de oscilador es positiva para el caso de una absorción. Si el estado j tiene energía más alta que el estado i la frecuencia angular será positiva.

Para los sólidos los subíndices de $f_{ji}(\omega)$ pueden ponerse como los niveles de varias bandas que contribuyen a transiciones de frecuencia angular ω . Cuando más de un par de bandas contribuyen a la constante de oscilador $f_{ji}(\omega)$, la suma sobre todas las contribuciones es $f_{tot}(\omega)$. La parte imaginaria de la constante dieléctrica en términos de f_{tot} está dada por:

$$k_2(\omega) = \left[\frac{3\pi e^2}{2m\omega\epsilon_0} \right] f_{tot}(\omega) \quad 1.44$$

la cual se obtiene de las ecuaciones 1.39 y 1.43.

La regla de la suma dada por la ecuación siguiente⁹:

$$\int_0^{\infty} \omega' k_2(\omega') d\omega' = \frac{3\pi}{2} \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \quad 1.45$$

se puede utilizar para la parte imaginaria de la constante dieléctrica, usando la ecuación 1.44, para expresar a $k_2(\omega)$ en términos de la constante de oscilador, la cual toma una forma muy simple.

$$\int_0^{\infty} f_{tot}(\omega) d\omega = N \quad 1.46$$

donde N es el número total de electrones por unidad de volumen.

De las ecuaciones 1.40 y 1.43 se puede encontrar que la

absorción se puede representar por:

$$\int \alpha(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{nmc} N f_{ji} \quad 1.47$$

donde n es el índice de refracción y f_{ji} es la constante de oscilador integrada por defecto.

Además en el desarrollo de la ecuación 1.47 se considera que el campo actuando en el sitio del defecto es el campo promedio. Debemos entonces hacer una corrección para tomar en cuenta el campo local usando una simple consideración de Lorentz, de que las inhomogeneidades locales están dadas por la relación siguiente (fórmula de Mossotti);

$$\bar{E}_L = \bar{E} + \bar{P}/3\epsilon_0 = \frac{1}{3}(n^2 + 2)\bar{E} \quad 1.48$$

donde se ha considerado que $k \approx n^2$. Como el campo entra como el cuadrado en la absorción la ecuación 1.47 quedará de la manera siguiente:

$$\int \alpha(\omega) d\omega = \left[\frac{2\pi^2 e^2}{9nmc} \right] (n^2 + 2) N f_{ji} \quad 1.49$$

ó

$$N f_{ji} = \frac{9nmc}{2\pi^2 e^2 \hbar} \frac{1}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha(\omega) d(\hbar\omega) \quad 1.50$$

Esta expresión representa una forma generalizada de la ecuación de Smakula y relaciona propiedades de los estados electrónicos de la impureza entre los que ocurre la transición (f_{ji}), propiedades del medio n , N , $\alpha(\omega)$ y la frecuencia de la radiación incidente.

La constante $9mc/2\pi^2 e^2 \hbar$ tiene el valor $8.21 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ si α

es medida en cm^{-1} y \hbar está dada en eV.

En un experimento de absorción generalmente se obtiene una curva de α vs. $\hbar\omega$ de tal manera que para la banda de absorción de alguna impureza requerimos calcular el área bajo esta curva; si la curva es una Lorentziana entonces el área bajo la curva puede calcularse por $\pi/2 \alpha_{\text{máx}} H$, donde $\alpha_{\text{máx}}$ es el máximo coeficiente de absorción y H es el ancho de la banda a la mitad del máximo, luego:

$$Nf_{ji} = 1.29 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{\text{máx}} (\text{cm}^{-1}) H (\text{eV}) \quad 1.51$$

que es la expresión que obtuvo Smakula.

Si la curva es gaussiana el área bajo la curva es $\frac{1}{2} \frac{\pi}{(\ln 2)^{1/2}} \alpha_{\text{máx}} H$ por lo que entonces la relación 1.50 puede escribirse como:

$$Nf_{ji} = 0.87 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{\text{máx}} (\text{cm}^{-1}) H (\text{eV}) \quad 1.52$$

Midiendo la concentración de centros N por unidad de volumen, el índice de refracción n' , α_{max} y $W_{1/2}$, obtendremos el valor de f , o si f es conocida, entonces podemos determinar N , generalmente el valor de f es obtenido experimentalmente.

El coeficiente de absorción de un sistema de N átomos por unidad de volumen, está definido por la relación

$$dI = -\alpha I dx \quad 1.53$$

donde I es la intensidad de radiación, y dI es la disminución de

la intensidad al atravesar un medio de anchura dx . La intensidad del haz disminuye como:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad 1.54$$

donde I_0 es la intensidad del haz incidente. Por lo tanto, es la energía absorbida por unidad de tiempo y por unidad de volumen. El coeficiente puede obtenerse directamente de una medida de las intensidades del haz incidente y del haz transmitido a través de un medio de espesor x

$$I_{\text{tras}} = I_{\text{inc.}} e^{-\alpha x} \quad 1.55$$

Una cantidad proporcional a α es la llamada densidad óptica, definida por:

$$\text{O.D.} = \log_{10} \frac{I_{\text{inc}}}{I_{\text{tras}}} = \alpha \log_{10} e \quad 1.56$$

De aquí vemos que una medida de la O.D. para un cristal de espesor d nos proporciona directamente el valor de α .

I.4.- EL FENOMENO DE FOTOLUMINISCENCIA

Cuando una substancia absorbe energía de alguna forma, una fracción de la energía absorbida puede ser reemitida en radiación electromagnética en regiones del espectro dentro del visible o cercanas al visible. Este fenómeno es llamado luminiscencia, con el entendimiento de que éste término no incluye la emisión del cuerpo negro. Los sólidos luminiscentes generalmente son referidos como fósforos.

La luminiscencia es un proceso que involucra al menos dos

pasos: la excitación del sistema electrónico del sólido y la subsecuente emisión de fotones. Estos pasos pueden o no, ser separados por procesos intermedios. La excitación puede ser obtenida por bombardeo con fotones, electrones o con otras partículas. También puede ser inducida como resultado de una reacción química o por aplicación de campos eléctricos.

Algunos materiales presentan luminiscencia con la presencia de impurezas o activadores en pequeñas concentraciones, o un exceso pequeño de algunos de los constituyentes del material.

Algunas veces la presencia de ciertas impurezas pueden inhibir la luminiscencia de otros centros. Ya que un aumento en las impurezas juega un papel importante en la determinación de las propiedades luminiscentes de un sólido, se pueden hacer estudios para entender mejor el mecanismo de la luminiscencia preparando materiales con condiciones controladas. En los halogenuros alcalinos se han desarrollado una gran cantidad de experimentos en luminiscencia.

I.4.1.- EXCITACION Y EMISION

Considerando un cristal con un activador luminiscente, éste nos dará generalmente estados energéticos localizados dentro de las bandas normalmente prohibidas. En términos de las bandas de energía, ver fig. 1.7, sean G y A dos niveles correspondientes a compuestos luminiscentes en estado puro, o a un halogenuro alcalino activado con algún metal pesado. En el estado base, el nivel G está ocupado por un electrón y A está vacío: En el estado

excitado el electrón estará en A.

La excitaci3n de G a A puede realizarse de dos formas:

a) Es posible que un fot3n incidente de frecuencia apro-

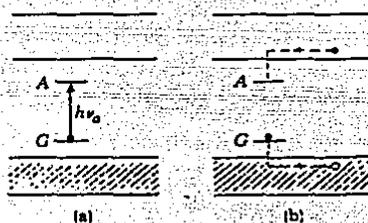


Fig. 1.7.-

piada sea absorbido directamente por un electr3n en el nivel G, llegando a A. Como resultado de la vibraci3n de la red la absorpci3n corresponde a una banda centrada con respecto a una cierta frecuencia γ_a .

b) El proceso de excitaci3n puede tambi3n involucrar el movimiento de electrones libres y hoyos. Por ejemplo, puede ser creado un par electr3n-hoyo. Si el centro A-G est  en el estado base, el nivel G puede capturar un hoyo de la banda de valencia y A puede atrapar un electr3n de la banda de conducci3n. Se tendría el caso de la fig. 1.7(b). Este proceso de excitaci3n está asociado con la conductividad del sistema.

1.4.2.- PRINCIPIO DE FRANCK-CONDON

Este principio establece que cuando un electr3n es excitado 3pticamente, puede considerarse que el núcleo de los iones se

mantiene en reposo durante el proceso. En otras palabras los procesos de excitación óptica tienen lugar en intervalos de tiempo muy pequeños comparados con los períodos de vibración de la red.

Del diagrama de los niveles de energía ilustrado en la fig. 1.6, se puede tener la impresión de que el retorno del electrón del estado excitado A al estado base G puede estar acompañado de la emisión de un fotón de frecuencia igual a la absorbida.

En la fig. 1.8 se representan los niveles A y G como función de la coordenada configuracional q ; cada valor de q corresponde generalmente a una configuración particular de los núcleos en la vecindad de un centro luminiscente. Durante la excitación óptica de G a A los núcleos se mantienen esencialmente en reposo, conduciéndonos a una energía de absorción $h\nu_a$. Después de la absorción el núcleo no ocupa la posición de equilibrio del estado excitado, y el sistema llegará gradualmente al mínimo de la curva A con la emisión de uno ó más fonones. Este proceso se realiza con una vida media del estado excitado del orden de 10^{-8} seg.

Después de haber alcanzado la posición de equilibrio A' en el estado excitado, entonces puede regresar al estado base en la posición G' por medio de la emisión de energía electromagnética (emisión de luz). Del estado G' se relaja hacia la posición de equilibrio G cediendo nuevamente esta energía en exceso en forma fonónica.

La emisión como la absorción toman lugar verticalmente en la figura 1.8, así que $\gamma_e < \gamma_a$. La diferencia de energía absorbida, y energía emitida por el centro luminiscente se le conoce comúnmente con el nombre de "Corrimiento de Stokes". La existencia de este corrimiento es de gran ayuda en el estudio de los procesos luminiscentes ya que una medida de él puede proporcionar información de la interacción del centro luminiscente y los iones vecinos. De hecho la naturaleza de esta interacción determina en buena medida la curvatura de los diagramas configuracionales del estado base y el estado excitado del centro luminiscente. Si se considera por simplicidad que las parábolas de la figura 1.8 son de la misma forma y la misma frecuencia de vibración, el desplazamiento entre las dos parábolas es $\Delta Q = (Q'_0 - Q_0)$. Se define $S\hbar\omega = 1/2M\omega^2 (\Delta Q)^2$, donde S es el llamado parámetro de Huang-Rhys, que es una medida del desplazamiento entre las parábolas y no tiene dimensiones. De la figura 1.8 se puede decir que el desplazamiento de Stokes, ΔE está dado por:

$$\Delta E = M\omega^2 (\Delta Q)^2 - \hbar\omega = (2S - 1) \hbar\omega \quad 1.57$$

Con $E_a > E_e$, siendo E_a la energía de absorción y E_e la energía de emisión con longitudes de onda λ_a y λ_e respectivamente, donde $\lambda_e > \lambda_a$, lo anterior da una explicación al hecho experimental, de que la eficiencia de emisión de un material luminiscente puede decrecer violentamente al aumentar la temperatura.

DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA:

Si hay N_0 centros luminiscentes en un estado excitado, el cual tiene transiciones al estado base por la emisión de radiación luminiscente, el número N de estados excitados para cualquier tiempo t , está dado por

$$N = N_0 \exp(-t/\tau_L) \quad 1.58$$

Si definimos la probabilidad P_e para la luminiscencia de un centro como el recíproco del tiempo de decaimiento τ_L :

$$P_e = 1/\tau_L \quad 1.59$$

La transición de luminiscencia puede ser un proceso térmicamente activado. La probabilidad, P_h , de este proceso está dado por:

$$P_h = \gamma \exp(-E_Q/kT) \quad 1.60$$

Donde E_Q es la diferencia de energía del mínimo del estado excitado E_c y E_e ilustrados en la figura 1.8 (a), y γ es un factor de frecuencia.

La eficiencia del proceso luminiscente, está dada por:

$$\eta = P_e / (P_e + P_h) = \left[1 + (P_h/P_e) \right]^{-1} \quad 1.61$$

Usando la ec. 1.60 se puede escribir:

$$\eta = \left[1 + (\gamma/P_e) \exp(-E_Q/kT) \right]^{-1} \quad 1.62$$

El decaimiento total τ está dado por:

$$\tau = P^{-1} = (P_e + P_h)^{-1} \quad 1.63$$

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_e} = \gamma \exp(-E_Q/kT) \quad 1.64$$

De aquí podemos determinar a γ y E_Q .

I.4.4.- MECANISMOS DE DECAIMIENTO:

a) DECAIMIENTO EXPONENCIAL INDEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA:

Consideremos un modelo luminiscente exhibiendo un decaimiento exponencial de la intensidad de luminiscencia independiente de la temperatura, después de que la excitación ha cesado. Denotamos por $t = 0$, el instante en el cual la fuente ha sido quitada. En cualquier instante t el número de electrones en estado excitado, como A en la figura 1.6 está dado por $n(t)$. Consideramos que la probabilidad para que un electrón en A regrese al estado G es $1/\tau$ por segundo y que tal transición está asociada con la emisión de un fotón. Si el centro está bien resguardado de sus alrededores, la vida media del estado excitado es independiente de la temperatura y del número de los otros centros excitados.⁴

De aquí, la intensidad luminiscente $I(t)$ (número de fotones por unidad de tiempo) será:

$$I(t) = -(dn/dt) = n/\tau \quad 1.65$$

donde $n(t) = n_0 \exp(-t/\tau)$

$$\text{por lo tanto } I(t) = (n_0/\tau) e^{-t/\tau} = I_0 e^{-t/\tau} \quad 1.66$$

con I_0 la intensidad en $t = 0$.

b) DECAIMIENTO EXPONENCIAL DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA:

Un modelo luminiscente que exhibe dependencia con respecto a la temperatura, involucra por ejemplo la existencia de un estado metaestable, como se ilustra en la figura 1.9. Suponiendo que la excitación involucra una transición de un electrón de G a A y que de A retorna a G mediante la emisión de un fotón, o bien cae en un estado metaestable M. Considerando que la transición directa de M a G es prohibida, los electrones pueden retornar al estado base por la vía del nivel A. Si la diferencia de energía entre el nivel M y A es E, la probabilidad por unidad de tiempo para que un electrón en M se excite a A, está dada por una expresión del tipo:

$$1/\tau = (1/\tau_0)e^{-E/kT} \quad 1.67$$

donde $1/\tau_0$ representa una frecuencia. Si asumimos que por lo menos un electrón llega a A, la probabilidad de retornar a G, el estado base, con la emisión de un fotón, es mayor que la probabilidad de volver a caer en M. En este caso la intensidad de luminiscencia en cualquier instante queda determinada por la relación

$$I(t) = (n_0/\tau_0)e^{-E/kT} \exp \left[-(t/\tau_0)e^{-E/kT} \right] \quad 1.68$$

c) DECAIMIENTO POTENCIAL: El modelo más simple para un decaimiento de este tipo es el siguiente: supongamos que en un tipo particular de centro luminiscente un electrón llega a la banda de conducción. La emisión de un fotón requerirá de la recombinación de un electrón libre y de un hoyo. Si hay n electrones libres y n hoyos la intensidad estará dada por la expresión:

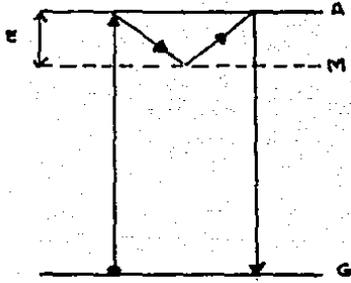


Fig. 1.9

$$I(t) = -(\frac{dn}{dt}) = \alpha n^2 \quad 1.69$$

que es una ecuación con solución del tipo $n(t) = n_0 / (n_0 \alpha t + 1)$

por lo tanto
$$I(t) = \alpha n_0^2 / (n_0 \alpha t + 1)^2 \quad 1.70$$

Para valores grandes de t , la intensidad decae como t^{-2} . La probabilidad P de que en el tiempo dt , un electrón de la banda de conducción regrese a un centro desocupado con emisión de radiación, dependerá del número de centros vacíos disponibles.

De hecho podemos suponer que P es proporcional a n

$$P = A n dt \quad 1.71$$

donde A es la constante de proporcionalidad¹³, recordando que también hemos llamado a $P = 1/\tau$.

La ecuación de $I(t)$, nos da el número de fotones emitidos por unidad de tiempo, por unidad de volumen.

En un modelo más real debe tomarse en cuenta el hecho de que

la densidad electrónica, no es la misma en diferentes partes del cristal. Introducimos v_i para representar la fracción del cristal en la que la densidad es r_i . Por lo tanto la ecuación 1.80 quedará como:

$$I(t) = \sum_i \frac{v_i \alpha n_i^2}{(n_i \alpha t + 1)^2} \quad 1.72$$

Para poder tener una ecuación general se necesita también considerar la dependencia de la luminiscencia con la temperatura, como es el caso de las trampas para los electrones en el cristal, las cuales son estables a bajas temperaturas, pero cambian al aumentar la temperatura.

Si la temperatura del cristal se aumenta proporcionalmente con el tiempo¹³ se producirá entonces un proceso de termoluminiscencia:

$$\frac{dT}{dt} = \text{cte.} = c \quad 1.73$$

(razón a la cual se calienta el cristal)

Cabe esperar que cuando el valor de kT sea el orden de E la intensidad de la luminiscencia será máxima y finalmente decaerá a cero a medida de que se agoten los electrones disponibles.

En este caso la relación para la intensidad tiene la forma

$$I(t) = -(dn/dt) = (n/\tau_0) e^{-E/kT} \quad 1.74$$

y como $dt = dT/c$

$$\log(n/n_0) = -\frac{1}{\theta \tau_0} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \quad 1.75$$

integrando

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{1}{\theta\tau} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT\right) \quad 1.76$$

Puesto que la temperatura T_0 se ha tomado tal que $kT_0 \ll E$, el límite inferior de la integral puede tomarse como cero. Por lo tanto obtenemos,

$$I(t) = (n_0/\tau_0) e^{-E/kT} \exp\left[-\frac{1}{\theta\tau} \int_0^T e^{-E/kT} dT\right] \quad 1.87$$

donde E y τ_0 son independientes de T .

Esta ecuación nos da el caso general del fenómeno de termoluminiscencia, que corresponde a estados metaestables. Si los centros son excitados a bajas temperaturas y posteriormente se les deja aumentar su temperatura hasta la temperatura ambiente, se observa una emisión luminosa, la cual será máxima para $kT \ll E$, tendiendo a cero a medida que aumenta la temperatura.

1.5.- PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA

Cuando un material es expuesto a una fuente de radiación parte de esa energía puede ser absorbida por la creación de estados electrónicos excitados. Esta energía posteriormente es disipada a través de la emisión de luz o calor. Entre el tiempo en que los estados electrónicos excitados son creados y el tiempo en que la energía es disipada, la energía puede transferirse de un átomo o molécula a otro dentro del material, y a este proceso es al que llamaremos transferencia de energía. Este es un fenó-

meno que puede ocurrir en diferentes tipos de materiales bajo una gran variedad de condiciones físicas. Estas generalidades han hecho de la transferencia de energía un tópico importante para su estudio.

La terminología utilizada aquí es la siguiente: cuando el átomo o molécula absorbe la energía de excitación, se llama absorbedor y el átomo o molécula que emite la energía será llamado activador o emisor. Si el absorbedor es un átomo del cristal matriz, se llama absorbedor de la red, si es una impureza se le llama absorbedor impureza y si la transmisión de energía ocurre entre átomos o moléculas del mismo tipo, se habla de migración de energía. Generalmente reservamos el término transferencia de energía cuando ocurre entre diferentes tipos de átomos y moléculas.

Hay tres mecanismos básicos mediante los cuales ocurre transferencia de energía en un sólido. La primera es fotoconductividad en la cual la radiación incidente crea pares electrón-hoyo libres, donde uno o ambos pueden migrar en el sólido llevando con ellos energía y carga. Este mecanismo se asocia generalmente con estudios de conductividad eléctrica y no será considerado por estar fuera del interés del presente trabajo.

El segundo mecanismo de transferencia de energía es el de reabsorción radiativa en el cual el absorbedor, emite un fotón real el cual es eventualmente absorbido ya sea por un absorbedor o por un activador. La absorción y emisión de fotones son procesos físicos bien caracterizados los cuales ya hemos discutido.

Sólo se hará notar que ambas, migración radiativa y transferencia radiativa, producen efectos observables que influyen en muchos resultados experimentales, y es importante reconocerlos y entenderlos. Los procesos radiativos dependen críticamente del tamaño de la muestra y de la configuración experimental.

En el tercer mecanismo, la transferencia de energía entre átomos o moléculas individuales puede entenderse como un proceso cuántico resonante que involucra el intercambio de un fotón virtual. Es un mecanismo de transferencia no radiativa en el cual no hay migración de carga. Este proceso ocurre por interacción electromagnética multipolo-multipolo o por un mecanismo de intercambio electrónico. Para que este proceso de interacción sea posible es necesario que las distancias entre absorbedor y emisor sean en general menores a 25\AA . En algunos casos es posible que la transferencia de energía no radiativa ocurra varias veces entre absorbedores antes de ser transferida a un activador. La energía de excitación del absorbedor puede ser representado como un par acoplado electrón-hoyo el cual migra de sitio en sitio sin que le acompañe migración de carga. Esta cuasipartícula en este proceso de transporte es llamada un excitón. Hay dos modelos de excitones dependiendo de la fuerza de acoplamiento del par electrón-hoyo. El caso de acoplamiento débil es llamado un excitón Mott o Wannier, y su función de onda está dispersa en muchos sitios de la red. El caso de acoplamiento fuerte es llamado excitón de Frenkel o de Davydov y su función de onda está muy localizada alrededor de un sitio de la red¹⁷.

El fenómeno se presenta de dos maneras posibles, que son:

transferencia de energía resonante o transferencia de energía asistida fonónicamente. En el caso en que los niveles de energía involucrados en el proceso coinciden, el proceso de transferencia es un proceso resonante que puede ser radiativo o no radiativo y en el caso en que no coincidan los niveles será un proceso de transferencia de energía asistida fonónicamente.

I.5.1.- TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RESONANTE

Las primeras estimaciones de la distancia de transferencia entre un emisor y un absorbedor fueron realizadas por Dexter¹⁴, quien generalizó las primeras teorías de transferencia de energía. A Förster¹⁵ se deben los primeros modelos de transferencia de energía considerando osciladores acoplados, desde el punto de vista clásico y posteriormente con argumentos más rigurosos desde el punto de vista cuántico.

En los procesos de transferencia de energía se puede hacer la siguiente aproximación que es esencialmente clásica pero hace uso de la relación $E = \hbar\omega$. Consideremos dos moléculas de la misma especie las cuales son tratadas como dipolos eléctricos oscilantes con momentos dipolares p y frecuencia angular ω , los cuales son capaces de absorber o emitir radiación de longitud de onda $\lambda = 2\pi c/\omega$. La energía de un oscilador está dada por $E = \hbar\omega$. Supongamos que las moléculas están muy separadas y una de ellas es excitada; entonces la molécula excitada emitirá radiación de longitud de onda λ dentro de un tiempo promedio.

$$\tau_E = \frac{\hbar c^3}{p\omega^3}$$

1.78

Si la molécula excitada y la no excitada están bastante cerca, la interacción de sus campos dipolares permite la transferencia de energía entre ellas. Se puede definir a R_0 como la distancia crítica para la cual la probabilidad por unidad de tiempo de la transferencia de energía entre las dos moléculas τ_T , es igual a τ_E . La distancia crítica se puede estimar obteniendo una relación del tiempo de transferencia y de la separación intermolecular R . La interacción de energía entre los dos osciladores, es del orden de magnitud de la energía electrostática U de los dos dipolos¹⁶.

$$U \sim \frac{p^2}{R^3} \quad 1.79$$

Como resultado del acoplamiento entre las moléculas se transfiere una cantidad de energía U en un tiempo $1/\omega$. Por lo tanto τ_T , será el tiempo requerido para transferir la energía total E en el caso de una resonancia perfecta, y es del orden de,

$$\tau_T \sim \frac{E}{U\omega} \sim \frac{\hbar}{U} \sim \frac{\hbar R^3}{p^2} \quad 1.80$$

Generalmente no se realiza una resonancia perfecta entre las moléculas. En lugar de caracterizar las moléculas con una frecuencia correspondiente a una línea de absorción o emisión, se considera que ellas pueden oscilar en un rango de frecuencias correspondientes a un ancho en el espectro de absorción o de emisión. Este ensanchamiento es debido a la interacción entre las vibraciones atómicas y las electrónicas en la molécula. Las condiciones de resonancia solamente son válidas para pequeñas porciones de tiempo, en el cual las frecuencias características

de las dos moléculas no difieran más de U/h .

En la figura 1.10 se representan esquemáticamente los espectros de emisión y de absorción en función de ω , donde su anchura está dada por Ω , y el intervalo de frecuencias donde se traslapan los espectros por Ω' .

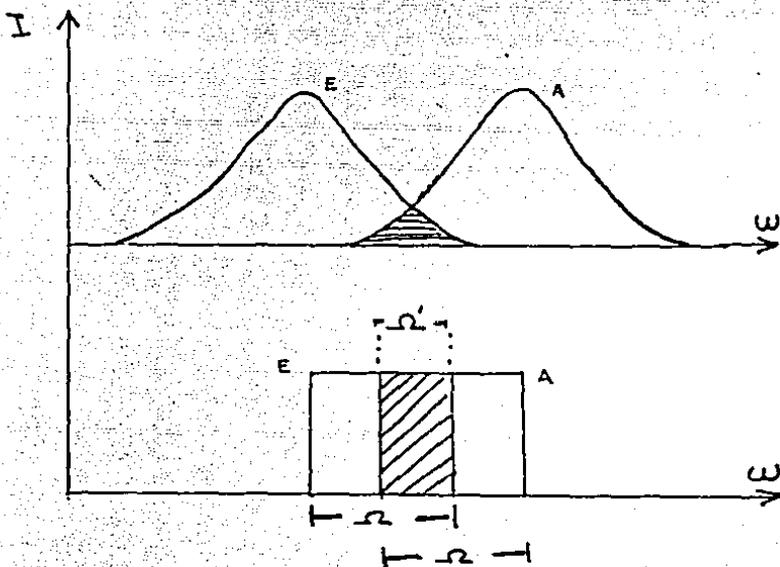


Fig. 1.10.- Espectros de emisión y absorción de una molécula.

La probabilidad de que una molécula oscile en el intervalo de frecuencia Ω' y de que la segunda tenga una frecuencia dentro de U/h estará dada por

$$p = \frac{\Omega'}{\Omega} \frac{U}{h\Omega} \tag{1.81}$$

Para obtener el tiempo de transferencia en el caso de resonancia imperfecta, se divide τ' por la fracción anterior, lo cual

da

$$\tau_T \sim \frac{\tau_T \Omega^2 \hbar}{\Omega' U} \sim \frac{\Omega^2 \hbar^2}{\Omega' U^2} \sim \frac{\Omega^2 \hbar R^6}{\Omega' p^4} \quad 1.82$$

Haciendo $\tau_E = \tau_T$ cuando $R = R_0$, eliminando a p usando la ecuación 1.78 y despejando a R_0 , obtenemos

$$R_0 \sim \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{\Omega'}{\tau_E \Omega^2}} \sim \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\Omega'}{\tau_E \Omega^2}} \quad 1.83$$

donde λ es la longitud de onda promedio con respecto al centro del espectro de absorción y emisión.

En el caso anterior se ha analizado la interacción entre dos moléculas. Este modelo puede ser aplicado a un sólido con cierto tipo de impurezas iónicas, las cuales actúan como absorbentes y emisores de una manera similar a el caso molecular. La transferencia de energía ocurre en este caso, si existe traslape de las bandas de emisión y de absorción de los iones correspondientes al emisor E y al absorbedor A (ver figura 1.11)

Para el caso de la transferencia de energía con una formulación cuántica, utilizando la teoría de perturbaciones, se encuentra que la probabilidad de que la energía se transfiera de A a E viene dada por la ecuación:

$$P_{AE} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_I | H_I | \psi_F \rangle| \quad 1.84$$

donde H_I es el Hamiltoniano de la interacción y ψ_I , ψ_F son los estados inicial y final del sistema compuesto. Proceso que se representa esquemáticamente en la figura 1.12, donde el ión absorbedor se encuentra inicialmente en un estado excitado ψ_A^* ,

mientras que el ión emisor se encuentra en el estado base ψ_E ,

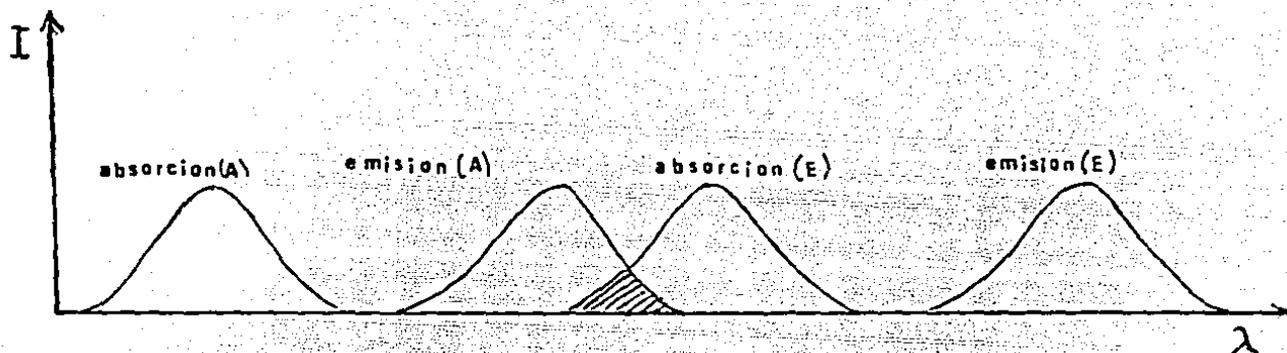


Fig. 1.11.-

configuración que nos da el estado inicial ψ_I ; después de que se ha producido la transferencia de energía el absorbedor se encuentra en el estado base ψ_A y el emisor en el estado excitado ψ_E^* dándonos el estado final ψ_F .

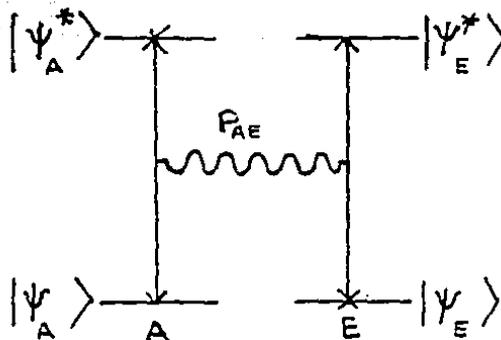


Fig. 1.12

El Hamiltoniano de interacción se desarrolla en términos multipolares con lo que se obtienen las distintas probabilidades de transferencia para una interacción dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo etc. La probabilidad para transiciones dipolo-dipolo estará dada por la relación.¹⁴

$$P_{AE}(dd) = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_E}{4\pi R_{AE}^6 n^4 \tau_A} \int \frac{g_A(E) F_E(E)}{E^4} dE \quad 1.85$$

Donde τ_A es la vida media radiativa del absorbedor en ausencia de transferencia de energía, R_{AE} es la distancia de interacción entre el absorbedor y el emisor y Q_E es la absorbancia del emisor dada por;

$$Q_E = \int \sigma_E(E) c E \quad 1.86$$

donde σ_E es la sección eficaz de absorción del emisor. Por otro lado $F_E(E)$ es la función de forma normalizada de la banda de absorción del emisor y $g_A(E)$ es la función de forma normalizada de la banda de emisión del absorbedor.

Si definimos $\Omega = \int \frac{g_A(E) F_E(E)}{E^4} dE$, como es la integral de traslape espectral entre las bandas normalizadas de emisión del absorbedor y de absorción del emisor, entonces la ecuación (1.85) puede expresarse como:

$$P_{AE}(dd) = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_E}{4\pi R_{AE}^6 n^4 \tau_A} \Omega \quad 1.87$$

En el caso en que $P_{AE}(dd)\tau_A = 1$ se encuentra lo que se llama la distancia de interacción crítica dada por;

$$R_0^6 = \frac{3\hbar^4 c^4 C_E}{4\pi n^4} \Omega \quad 1.88$$

donde los valores de C_E y Ω son obtenidos experimentalmente; por lo tanto:

$$P_{AE}(dd) = \frac{1}{\tau_A} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \quad 1.89$$

Para el caso de interacciones dipolo-cuadrupolo, la probabilidad de transferencia de energía está dada por la ecuación:

$$P_{AE}(dq) = \left(\frac{\lambda}{R_{AE}}\right)^2 \left(\frac{f_q}{f_d}\right) P_{AE}(dd) \quad 1.90$$

donde λ es la longitud de onda de la emisión del absorbedor, R_{AE} es la distancia entre los iones y f_q , f_d son las constantes de oscilador de las transiciones dipolares y cuadrupolares para las absorciones del emisor respectivamente; substituyendo P_{AE} dado por 1.87 se obtiene

$$P_{AE}(dq) = \left(\frac{\lambda}{R_{AE}}\right)^2 \left(\frac{f_q}{f_d}\right) \frac{3\hbar^4 c^4 C_E}{4\pi^6 R_{AE}^6 n^4 \tau_A} \Omega \quad 1.91$$

Para $P_{AE}(dq)\tau_A = 1$, la distancia de interacción crítica para la transferencia de energía inducida por una interacción de tipo dipolo-cuadrupolo está dada por:

$$R_0^6 = \frac{3\hbar^4 c^4 C_E}{4\pi n^4} \Omega \lambda^2 \left(\frac{f_q}{f_d}\right) \quad 1.92$$

con: $R_0 = R_{AE}$, por lo tanto la ecuación 1.91 quedará;

$$P_{AE}(dq) = \frac{1}{\tau_A} \left(\frac{R_0}{R_{AE}}\right)^8 \quad 1.93$$

En el caso de una interacción de intercambio la probabilidad de transferencia esta dada por la ecuación¹⁴

$$P_{AE}(ex) = \frac{1}{T} e^{\left[(2R_0/L)(1-R/R_0) \right]} \quad 1.94$$

I.5.2.- TRANSFERENCIA DE ENERGIA ASISTIDA FONONICAMENTE

La razón de transferencia de energía resonante descrita en la sección anterior depende críticamente del apareamiento energético entre las transiciones del absorbedor y el emisor. Esto se refleja en la dependencia de $P_{AE}(dd)$ con la integral de traslape espectral dado por Ω . Las vibraciones de la red afectan el ancho y la posición de las transiciones espectrales y por lo tanto la forma de la función de apareamiento en la integral de traslape. De hecho la dependencia de la razón de transferencia de energía resonante con la temperatura está contenida casi completamente en la integral de traslape. Si hay una diferencia significativa de energía ΔE_{AE} entre los niveles del absorbedor y el emisor como se muestra en la figura 1.13, el valor de $\Omega \approx 0$, esto es, la razón de energía resonante transferida puede ser despreciable. En este caso la transferencia de energía puede ocurrir a través de un proceso asistido fonónicamente.

Para tratar procesos de transferencia de energía que incluyan la absorción o la emisión de un fonón, se usa la ecuación 1.84, donde el Hamiltoniano consiste de dos partes, la interacción ión-ión y la interacción electrón-fonón. Las funciones de onda de los estados final e inicial incluyen para esta última interacción un factor para el fonón que es emitido o absorbido. Esto puede expresarse en términos de los números de ocupación n_{jk} para fonones de polarización j y vector de onda k .

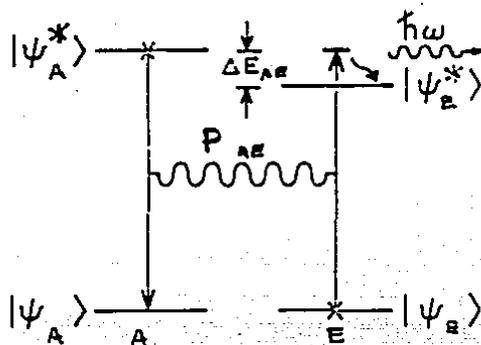


Fig. 1.13

$$|\psi_i\rangle = |\psi_A^* \psi_E^{n_{jk}}\rangle \quad 1.95$$

$$|\psi_f\rangle = |\psi_A \psi_E^* n_{jk} + 1\rangle \quad 1.96$$

Los elementos de matriz, para la transferencia de energía asistida fonónicamente ya simplificados, estarán dados por:

$$M_{if} = J \frac{\langle n_{jn-1} | \epsilon | n_{jk} \rangle}{-\Delta E_{AE}} (f-g) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_a} \left[e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{AE-1}} \right] \quad 1.97$$

Donde J es el elemento de matriz ión-ión independiente del estado fonónico, y la interacción electrón-fonón está expresada en términos de un parámetro de deformación ϵ^{17} , del factor de fase $e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$ para el ión en la posición \vec{R}_m , y de las intensidades de acoplamiento g y f en el estado base y excitado respectivamente. La diferencia entre las intensidades de acoplamiento $(f-g)$ han sido consideradas iguales para el absorbedor y el emisor y se ha hecho a $_{-}^+ h\omega_{jk}$ igual ΔE_{AE} por la conservación de la energía. La expresión para la transferencia de energía asistida fonónicamente

será:

$$P_{AE}' = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{J^2 (f-g)^2}{\Delta E_{AE}^2} \sum_{jk} |\langle n_{jk} + 1 | \epsilon | n_{jk} \rangle|^2 h(\bar{k}, \bar{R}_{AE}) \quad 1.98$$

donde $h(\bar{k}, \bar{R}_{AE}) = |e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}_{AE}} - 1|^2$ es llamado factor de coherencia y mide el grado en el que el modo fonónico causa que el absorbedor y el emisor se muevan fuera de fase uno con respecto al otro.

I.5.3.- DETERMINACION DEL MECANISMO DE TRANSFERENCIA

Los mecanismos de transferencia de energía para un sistema dado se pueden determinar generalmente de mediciones de las intensidades luminiscentes y de las vidas medias. De estas mediciones se puede obtener la razón de transferencia de energía P_{AE} aplicando un modelo fenomenológico que describa los niveles de energía y las razones de transición del sistema. Considerando un sistema sencillo de dos niveles como el de la figura 1.14 en el que tanto el absorbedor como el emisor están descritos por un sistema de dos niveles, se tiene que las ecuaciones de razón para las poblaciones de los estados excitados son:

$$\frac{dn_A}{dt} = W_A - P_A n_A - P_{AE} n_A \quad 1.99$$

$$\frac{dn_E}{dt} = -P_E n_E + P_{AE} n_A \quad 1.100$$

donde n_A y n_E son las concentraciones de los estados excitados del absorbedor y del emisor, P_A y P_E son las razones de decaimiento respectivamente, W_A es la razón de excitación y P_{AE} es la razón de transferencia de energía¹⁷.

En experimentos en donde se tiene una excitación continua,

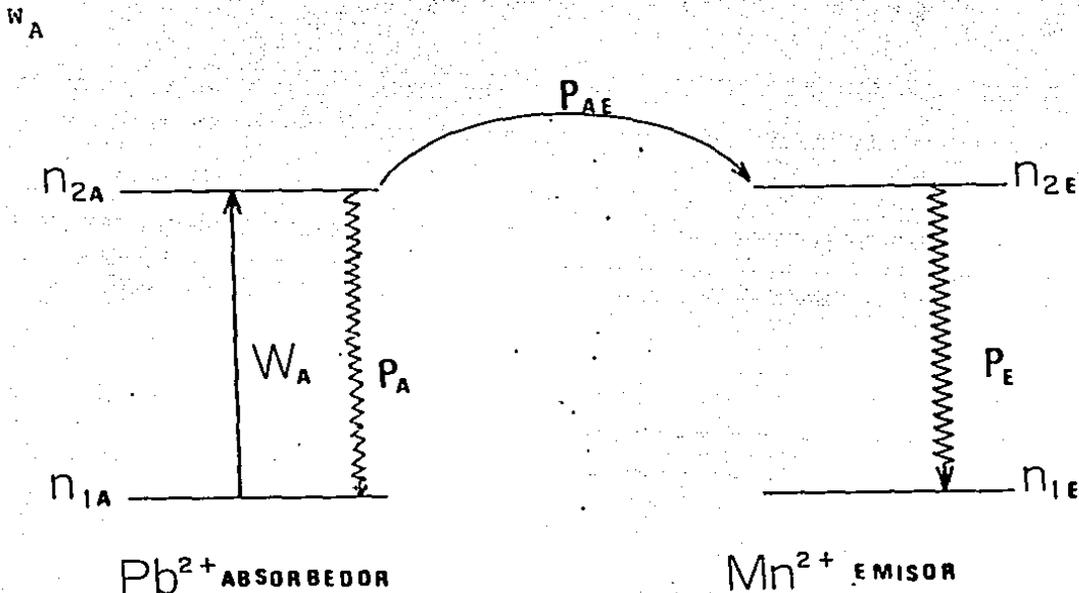


Fig. 1.14

es una constante y las derivadas dn_A/dt y dn_E/dt son igual a cero. En estas condiciones las soluciones de las ecuaciones 1.99 y 1.100 están dadas por:

$$n_A = W_A / (P_A + P_{AE}) \quad 1.101$$

$$n_E = P_{AE} W_A / (P_A + P_{AE}) P_E \quad 1.102$$

Para una excitación pulsada las derivadas dejan de ser cero y W_A se puede expresar como una función delta y tendremos soluciones del tipo:

$$n_A(t) = n_A(0) \exp \left[-P_A t - \int_0^t P_{AE}(t') dt' \right] \quad 1.103$$

$$n_E(t) = \exp(-P_E t) \int_0^t P_{AE}(t') \exp(P_E t') n_A(t') dt' \quad 1.104$$

Para el caso más simple de una P_{AE} independiente del tiempo se tiene

$$n_A(t) = n_A(0) \exp[-(P_A - P_{AE})t] \quad 1.105$$

$$n_E(t) = \frac{P_{AE} n_A(0)}{(P_E - P_A - P_{AE})} \left\{ \exp[-(P_A + P_{AE})t] - \exp(-P_E t) \right\} \quad 1.106$$

En estas ecuaciones $n_A(0)$ representa la población inicial del estado excitado del ión absorbedor inmediatamente después del pulso de excitación.

El tiempo en el que la intensidad del emisor llega a un máximo se puede encontrar¹⁹ derivando la ecuación 1.104 con respecto de t , obteniendo el máximo para $dn_E/dt = 0$

$$\frac{dn_E(t)}{dt} = \frac{P_{AE} n_A(0)}{(P_E - P_A - P_{AE})} \left\{ -(P_A + P_{AE}) \exp[-(P_A + P_{AE})t] - P_E \exp(-P_E t) \right\} = 0 \quad 1.107$$

de donde

$$(P_A + P_{AE}) \exp[-(P_A + P_{AE})t^*] = P_E \exp(-P_E t^*) \quad 1.108$$

con t^* valuada en el máximo.

$$\frac{P_A + P_{AE}}{P_E} = \exp[(P_A + P_{AE} - P_E)t^*] \quad 1.109$$

tomando el logaritmo obtenemos

$$\tau_{\max} = \frac{1}{P_A + P_{AE} - P_E} \ln \left[\frac{P_A + P_{AE}}{P_E} \right] \quad 1.110$$

Una vez determinado el tiempo t_{\max} se obtiene P_{AE} de la expresión anterior. Este valor, comparado con los valores obtenidos por las ecuaciones 1.87 y 1.90 y 1.94 nos dará información sobre el mecanismo de transferencia de energía ocurrida; si es de tipo dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, o de intercambio.

I.6.- ESPECTROS OPTICOS DE LOS IONES DE PLOMO, EUROPIO Y MANGANESO EN LOS HALOGENUROS ALCALINOS

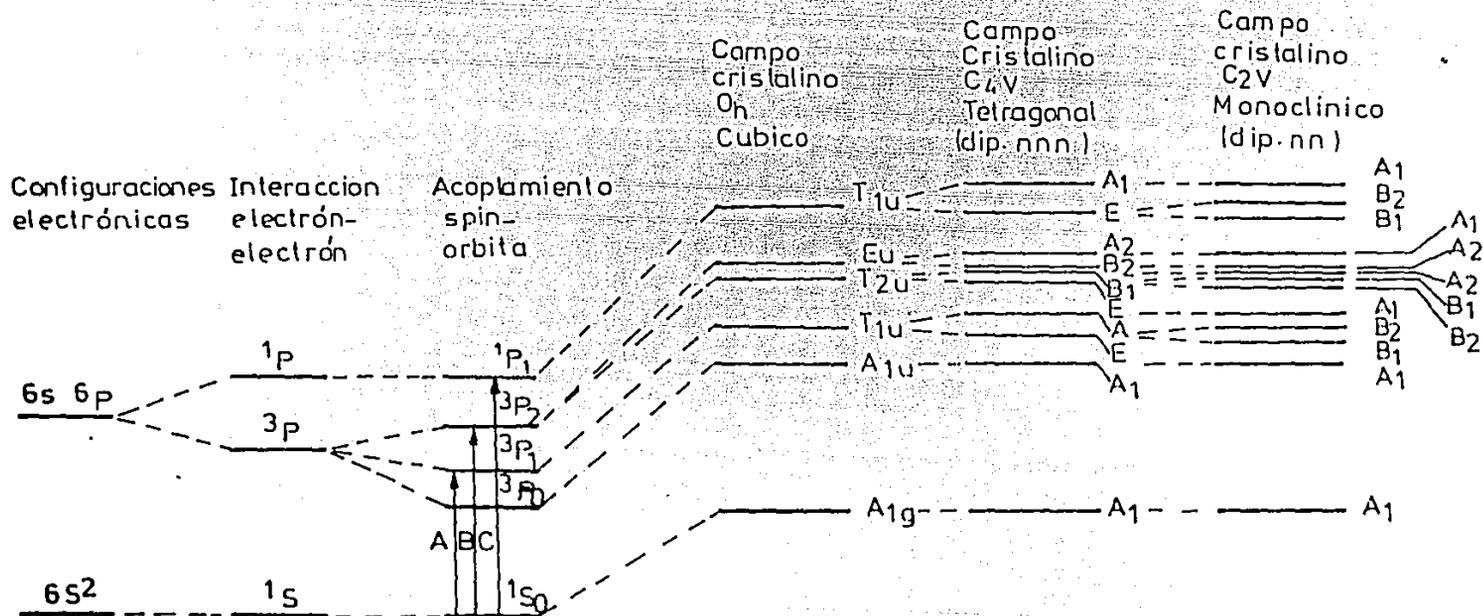
I.6.1.- ABSORCION OPTICA Y LUMINISCENCIA DE Pb^{2+} EN $NaCl$ y KCl

Los espectros de absorción óptica y de fotoluminiscencia en los halogenuros alcalinos con impurezas de plomo han sido ampliamente estudiados.²⁰ Aquí se presenta un resumen sobre las diferentes bandas observadas en los cristales de $NaCl:Pb$ y $KCl:Pb$.

El ión Pb^{2+} libre en el estado fundamental posee una configuración electrónica ns^2 ; sus estados excitados más bajos provienen de un electron en un orbital p. En la figura 1.15 se representa un esquema de los niveles de energía de los iones de este tipo al introducirlos en simetrías sucesivamente más bajas.

Cuando un ión de Pb^{2+} se introduce en un halogenuro alcalino pasa a ocupar la posición substitucional de un catión en la red. La presencia de este ión induce cuatro bandas de absorción en la matriz cristalina las cuales son clasificadas por orden creciente de energía como las bandas A, B, C y D y son ilustradas en la figura 1.13. Las tres primeras son generalmente observables: la denominada banda A se asigna a la transición permitida en la aproximación spin-órbita $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u} (^1S_0 \rightarrow ^3P_1)$; la B corresponde a

NIVELES DE ENERGIA DEL Pb^{2+} , $Z=80$, $Xe 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$



la transición ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u + {}^3T_{2u} ({}^1S_o \rightarrow {}^3P_2)$ inducida por vibraciones de la red, la C se asocia a la transición ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u} ({}^1S_o \rightarrow {}^1P_1)$ permitida en el orden dipolar eléctrico. La banda D se asocia con excitones en la matriz cristalina.²¹

Un espectro de absorción típico es mostrado en la figura 1.16 para Pb^{2+} en NaCl. Todas estas bandas, en los halogenuros alcalinos se sitúan en la región del ultravioleta. Su posición depende de la matriz en que se encuentra el ión así como de su estado de agregación. En el caso de la presencia de precipitados en la red se producen desdoblamientos y corrimientos así como la generación de otras bandas.²²

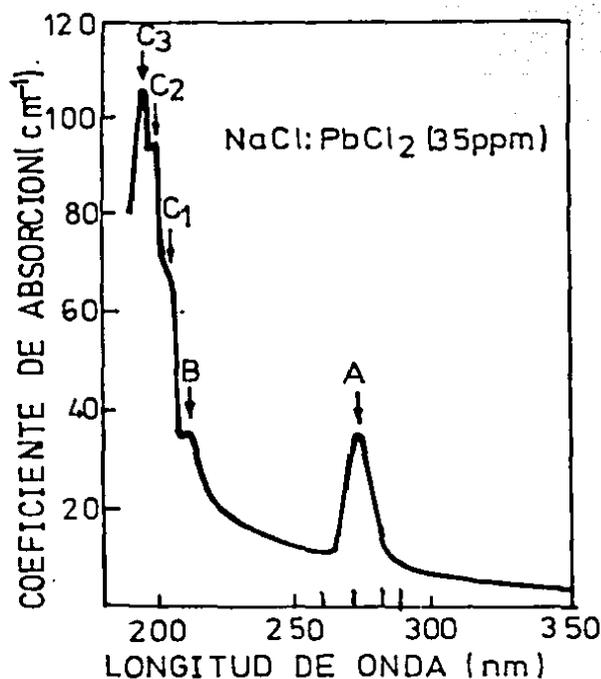


Fig. 1.16.- Espectro típico de absorción de Pb^{2+} en una matriz de NaCl.

La estructura de los espectros sufre cambios con los diferentes tratamientos térmicos dados a las muestras. El espectro de absorción en muestras sin tratamiento térmico (después de crecidas), nos muestra una banda ancha en la que no se puede apreciar claramente alguna estructura. La estructura de la banda se puede resolver si se grafica la segunda derivada de la absorción, donde aparece compuesta por tres picos o bandas situadas en 269, 273 y 287 nm. Por debajo de 260 nm, existen dos bandas una en 226 y la otra en 241 nm. Al someter la muestra a un recocido de 600° y templarla a temperatura ambiente, se obtiene un espectro de absorción formado por tres bandas que están asociadas con la estructura de los niveles electrónicos del plomo divalente. Es evidente que el templado produce varios cambios en el espectro de absorción original, desapareciendo las bandas situadas en 226 y 287 nm mientras que la banda de 273 nm crece. Las bandas situadas en 226 y 287 nm desaparecen a 300°C y las situadas en 241 y 269 nm lo hacen a 400°C.

Los cambios en la forma del espectro de absorción de NaCl dopado con plomo, han sido asociados con cambios en el estado de agregación de las impurezas. Se sabe que la banda de 273 nm corresponde a los iones de plomo en forma dipolar y formando pequeños agregados, las bandas de 269 y 241 nm al plomo en forma de precipitados, las bandas de 226 y 287 nm también se asocian a precipitados metaestables.

Si la muestra se deja envejecer a temperatura ambiente se observa que la banda centrada en 273 nm empieza a ensancharse

hasta recuperar la forma que tenía originalmente. El hecho de que a partir de la banda de 273 nm, estén creciendo las otras bandas, significa que dentro de la muestra los dipolos se están agregando. El espectro de absorción a temperatura de nitrógeno líquido en la región de la banda A nos muestra una banda bien definida en los 265 nm, además de la de 287 nm, que es asociada con estados intermedios de la agregación.

Los espectros de absorción de muestras de KCl dopados con plomo después de crecidos y con tratamiento térmico, muestran esencialmente la misma banda A. Aparentemente, ninguna otra característica está presente en el espectro, además de las bandas B y C que aparecen a altas energías.

El comportamiento de las muestras envejecidas, isotérmicamente, es tal que dos bandas de absorción centradas en 264 y 280 nm las cuales crecen a expensas de la banda de 273 nm y son asociadas a estados de agregación de los iones de Pb^{2+} en KCl. También aparecen para pequeños agregados bandas asociadas en 269 y 274nm.

El espectro de luminiscencia de NaCl dopado con plomo para una longitud de onda de excitación de 273 nm nos da un pico de emisión en 310 y otro en 380 nm cuando hay dipolos en la matriz. Para pequeños agregados tendremos las mismas bandas de emisión y para fases precipitadas tendremos picos en 500 y 550 nm. Algunos autores reportan también una emisión centrada en 430 nm que está asociada con la presencia de precipitados de $PbCl_2$ en la red de NaCl.

En el caso de cristales de KCl con impurezas de plomo, con una longitud de onda de excitación de 280 nm, obtenemos dos bandas en 340 y 420 nm para el caso de los dipolos, para pequeños agregados en 340, 355 y 420 nm y para fases precipitadas en 500 y 550 nm.

La tabla I resume la información reportada de las bandas de absorción y de emisión para cristales de NaCl:Pb y KCl:Pb.

TABLA I

Datos a 77°K.

	DIPOLOS		AGREGADOS Y PRECIPITADOS	
	Absorción (na)	Emisiones (na)	Abscr./Excit. (na)	Emisiones (na)
NaCl:Pb	272 (1,3)	310,380 (2,3)	265,290 (1) 280 (2) 268,278 (3)	430(Cl2Pb), 600 (1,2) 355,460(dimercs) (2) 310,380(agregados) (3)
KCl:Pb	273 (3,6-8)	340-420 (3,6-8)	269,278 (3) 280,290 (6-8)	340,420(agregados) (3) 420(complejos Pb ²⁺ -O ²⁻) (5) 380,600 (?) (6-8)
	271 (4)	338 (4)	267 (4) 277 (4) 265,280 (4)	362,350(agregados) (4) 358(agregados) (4) 588(agregados) (4)

- (1) J.L. Pascual, J.M. Cabrera and F. Agulló-López, Sol. Stat. C. 19, 917-920 (1976)
- (2) L. Marculescu, Phys. Stat. Sol. (b)80, 265 (1977).
- (3) J.L. Pascual, L. Arizmendi, F. Jaque and F. Agulló-López, J. of Lumin. 17, 325-343 (1978)
- (4) E. Mugenski and J.Z. Damm, Phys. Stat. Sol. (b) (1979)
- (5) E. Mugenski and J.Z. Damm, Phys. Stat. Sol. (b) 80, K59 (1977)
- (6) L. Marculescu, Phys. Stat. Sol. (b) 75, 375 (1976)
- (7) L. Marculescu and C. Ghita, Phys. Stat. Sol. (b) 75, 375 (1976)
- (8) L. Marculescu, M. Popescu, I. Baltog and C. Ghita, Phys. Stat. Sol. (b) 77, 701 (1976)

I.6.2.- ESPECTROS OPTICOS DEL ION Eu^{2+} EN NaCl Y KCl

Absorción: Los espectros de absorción óptica de los halogenuros alcalinos con impurezas de europio consisten generalmente de dos bandas muy anchas y con estructura en la región ultravioleta del espectro electromagnético. A temperatura ambiente la banda de baja energía ocurre en el intervalo de 320 a 400 nm, la de alta energía se encuentra entre los 220 y 280 nm²³. Cuando el ión Eu^{2+} es introducido en una matriz cristalina, generalmente entra como impureza sustitucional por los iones catiónicos.

Para el caso de los halogenuros alcalinos como el NaCl o KCl , Hernández y colaboradores²³, encontraron que los espectros de absorción consistían en todos los casos, de dos bandas anchas en la región U.V., que corresponde a las observadas en otros materiales²⁴, donde la banda de baja energía presenta una estructura escalonada típica a temperatura ambiente y la banda de alta energía se encuentra generalmente sin estructura definida. La estructura de esta banda puede ser resuelta a bajas temperaturas (77°K).

Emisión: El espectro de emisión de europio en los halogenuros alcalinos también fué investigado anteriormente²⁴. Este consiste solamente de una banda en 427 nm en cristales de NaCl templados rápidamente, pero si el cristal se somete a diversos tratamientos térmicos de envejecimiento se observa en el espectro de emisión bandas con picos en 410, 427, 439 y 485 nm para el caso de NaCl ²⁴.

Para el caso del KCl el espectro de absorción de los iones de Eu^{2+} no presenta una dependencia tan marcada con el proceso de envejecimiento de los iones tal como el observado en NaCl. Para muestras templadas rápidamente la banda de baja energía presenta una estructura escalonada con centro de gravedad en 343 nm²⁵ y para la banda de alta energía presenta una banda sin estructura centrada en 243 nm. En las muestras sujetas a envejecimiento la banda de baja energía presenta una estructura escalonada bien definida, pero ahora el centro de gravedad se encuentra en 349 nm, y la banda de alta energía presenta una estructura bien resuelta con centro de gravedad en 244 nm.

El espectro de emisión del ión Eu^{2+} en KCl a temperatura ambiente y con una de excitación de 350 nm, para muestras templadas rápidamente exhibe una banda de emisión con pico en 419 nm y para el caso de muestras envejecidas a temperatura ambiente, en contraste con el caso de NaCl, sólo se encuentra una banda con pico en las 427 nm.

I.6.3.- ESPECTRO OPTICO DE ABSORCION DE LOS IONES DE MANGANESO EN NaCl Y KCl

Las propiedades ópticas del ión Mn^{2+} en cristales de NaCl y KCl han sido estudiadas por Mehra²⁶ y por Rodríguez y colaboradores²⁷, reportando para el caso de $\text{NaCl}:\text{Mn}^{2+}$ un espectro de absorción muy rico en estructura. En la región visible del espectro electromagnético y a temperatura ambiente se tienen bandas con picos en 518, 460 y 421 nm y dos bandas en el ultravioleta con picos en 370 y 353 nm. A 77°K la banda de 370 nm

muestra una estructura de varios picos en cristales con alta concentración de manganeso. Para el caso de cristales de KCl:Mn^{2+} a temperatura ambiente se tienen tres bandas bien definidas en la región del visible correspondiendo a longitudes de onda de 521, 443 y 418 nm y tres bandas en la región del ultravioleta con picos en 370, 354 y 332 nm. A baja temperatura (77°K) se encuentra estructura fina únicamente en la banda de 370 nm correspondiendo a transiciones ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$. Los espectros de excitación reproducen las mismas bandas de absorción. Cuando el ión Mn^{2+} es excitado generalmente se obtiene una sola emisión correspondiente a la transición ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$. Esta ocurre en los halogenuros alcalinos en la región del naranja-rojo del espectro electromagnético en 590 nm. El ión Mn^{2+} es un muy mal absorbedor de radiación; todas las transiciones ópticas que pueden ocurrir entre el estado base y los estados excitados están fuertemente prohibidas²⁸ y la intensidad de oscilador medida para estas transiciones es del orden de 10^{-7} .

CAPITULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1.- TECNICA DE ITC (TERMOCORRIENTES IONICAS)

Uno de los métodos más eficientes para el estudio de las impurezas divalentes en los halogenuros alcalinos es el uso de la técnica de termocorrientes iónicas, la cual se ha convertido en útil y popular. Es una técnica relativamente sencilla que permite obtener información acerca del número de complejos dipolares contenidos en la muestra y los parámetros de relajación asociados a ella.

En un cristal iónico con impurezas divalentes, se forman complejos (impureza-vacancia) dipolares, que a temperatura ambiente se encuentran orientados al azar. Tales complejos se comportan como un dipolo eléctrico permanente. Si aplicamos un campo eléctrico externo, los dipolos se reorientan con respecto al campo aplicado. Si el campo es alterno, los momentos dipolares continuamente ajustan sus orientaciones a un valor de equilibrio consistente con el campo aplicado en cada instante y el resultado es una corriente alterna desfasada con respecto al campo.

El valor de la polarización, si el campo es suficientemente intenso alcanza un valor de saturación:

$$\bar{P}_s = \overline{np} \quad 2.1$$

donde $n = \frac{N}{V}$ - número de dipolos por unidad de volumen
y $\overline{P_c}$ - momento dipolar de cada complejo.

El valor de la saturación de la polarización depende de el campo eléctrico aplicado y de la temperatura de la muestra.

La energía potencial asociada a un dipolo permanente, alineado con respecto a un campo eléctrico externo está dado por:

$$W = -p_o \cdot E = -p_o E \cos\theta \quad 2.2$$

Como depende de la temperatura, el valor promedio $\langle p_o \cos\theta \rangle$ estará dado por:

$$\langle p_o \cos\theta \rangle = \frac{\int p_o \cos\theta \exp(p_o E \cos\theta / kT) d\Omega}{\int \exp(p_o E \cos\theta / kT) d\Omega} \quad 2.3$$

donde $\exp(-E \cdot p_o / kT)$ es el factor de Boltzman. El término $\langle p_o \cos\theta \rangle$ es el momento dipolar efectivo medio, de la ecuación 2.1). En la aproximación de campo débil, $p_o E \ll kT$, tenemos:

$$\langle p_o \cos\theta \rangle = \frac{1}{n} \bar{P}_s = \frac{\alpha p_o^2 E}{kT} \quad 2.4$$

$$\bar{P}_s = \frac{n \alpha p_o^2 E}{kT}$$

donde α es un factor geométrico que depende de las orientaciones permitidas por la red ($\alpha=1/3$ para un cristal cúbico).

Ya hemos visto, que si aplicamos un campo eléctrico, los dipolos se orientan con respecto a éste. Tal proceso es un

proceso térmicamente activado, dependiente fuertemente de la temperatura. Y es esta dependencia con la temperatura la que establece la diferencia de la polarización debida a defectos impureza-vacancia y de la polarización del cristal debida a relajaciones electrónicas e iónicas, con tiempos de relajación prácticamente independientes de la temperatura. Dichos tiempos son del orden de 10^{-15} seg. y 10^{-12} seg. respectivamente, mientras que los dipolos impureza-vacancia pueden variar entre 10^{-2} seg. a temperatura ambiente y 10^{10} años para temperaturas del nitrógeno líquido.

Esta diferencia nos permite separar dichas polarizaciones y detectar en forma aislada la polarización dipolar. Lo cual puede hacerse mediante la técnica de I.T.C. introducida por C. BUCCI y R. FIESCHI en 1964.²⁹

Para aplicar la técnica de ITC, se toma una muestra de un cristal de algún halogenuro alcalino contaminado con una impureza divalente, con dipolos impureza-vacancia. Se le aplica un campo eléctrico E_p a una temperatura T_p en el que el tiempo de relajación $\tau(T)$ sea bastante pequeño, durante un tiempo $t_p \gg \tau(T_p)$ provocando la orientación de los dipolos, según el campo aplicado.

Bajando la temperatura hasta un valor T_c , en que el tiempo de relajación sea muy grande y manteniendo el cristal a baja temperatura se suprime el campo eléctrico, por lo cual desaparece la polarización electrónica e iónica, permaneciendo la polarización dipolar.

Al aumentar de nuevo la temperatura aumenta la movilidad de los dipolos provocando una despolarización, con lo que se produce una corriente de despolarización $i(T)$. Al principio la corriente aumenta exponencialmente con el tiempo hasta alcanzar un máximo y después decae rápidamente a cero. Es a esta corriente a la que se le llama termocorriente iónica (ITC). El registro obtenido de la intensidad de corriente en función del tiempo y de la temperatura es la llamada curva CDTE, corriente de despolarización térmicamente estimulada,³⁰ o de ITC.

II.1.1. CINETICA DE DESPOLARIZACION

La variación de la polarización de la muestra como función del tiempo durante su calentamiento está descrita por un proceso de primer orden.

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau} \quad 2.5$$

con $\tau(T)$ único y una dependencia de la temperatura del tipo

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E/kT) \quad 2.6$$

donde E es la energía de activación para la reorientación de dipolos.

Si a $t = 0$ la polarización está dada por la ecuación (2.4) y la solución de la ecuación (2.5) estará dada por:

$$P(t) = P(0) \exp \left[- \int_0^t \frac{1}{\tau(t)} dt \right] \quad 2.7$$

Calentando la muestra, con una velocidad $b = dT/dt$, el tiempo de relajación se hace dependiente del tiempo.

La densidad de corriente de despolarización es

$$j(t) = - \frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(t)} = \frac{I(t)}{S} \quad 2.8$$

donde S es el área de la muestra.

Substituyendo en la ecuación 2.7 se obtiene

$$j(t) = \frac{P(o)}{\tau(t)} \exp \left[- \int_0^t \frac{1}{\tau(t)} dt \right] \quad 2.9$$

Si introducimos explícitamente la dependencia con la temperatura ($dT = bdt$) tendremos.

$$P(t) = P(o) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{1}{\tau(T)} \frac{1}{b} dT \right] \quad 2.10$$

y por lo tanto

$$j(T) = \frac{P(T)}{\tau(T)} = \frac{P(o)}{\tau_0} \exp(-E/kT) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{dT}{b\tau_0} \exp(-E/kT) \right] \quad 2.11$$

Para el caso de $b = \text{cte.}$, se tiene la forma de un pico asimétrico con un máximo para $T_{\max} = \left[Eb\tau(T_{\max})/k \right]^{1/2}$, donde T_{\max} es independiente de E_p como T_p (temperatura a la que se polariza).

En el límite de bajas temperaturas

$$j(T) \sim \frac{P(o)}{\tau_0} \exp(-E/kT) \quad 2.12$$

de donde se puede obtener la energía de activación E.

En los experimentos de ITC las cantidades medidas directamente son: la corriente, la temperatura y el tiempo de despolarización; también el área bajo el pico de ITC nos da la polarización a saturación de que partimos, $P(o)$:

$$A_{\infty}^{\infty} = \int_0^{\infty} I(t) dt = S \int_0^{\infty} j(t) dt = S \int_0^{\infty} \frac{dP}{dt} dt = SP(\infty) \quad 2.13$$

por ser $P_{\infty} = 0$

y de la ecuación 2.4, obtenemos

$$\frac{A_{\infty}^{\infty}}{S} = P(\infty) = \frac{np_0^2 Ep}{3kT} \quad 2.14$$

ecuación con la cual se puede obtener el número de dipolos n a partir del pico ITC si se conoce p_0 (válida en la aproximación de campo débil). En el caso de dipolos impureza-vacancia en un halogenuro alcalino $p_0 = \sqrt{2} a e/2$ donde a es el parámetro de la red.

II.1.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

De los métodos existentes para la estimación de los parámetros de relajación, el más conocido es el de pendiente inicial (Garlik y Gibscn)³¹, que consiste en tomar el límite para bajas temperaturas de la densidad de corriente de la ecuación (11) de donde se obtiene

$$j(T) = \frac{P(\infty)}{\tau_0} \exp(-E/kT) \quad 2.15$$

o como

$$\ln j(T) = \ln \left[\frac{P(\infty)}{\tau_0} \right] - E/kT \quad 2.16$$

en función de I

$$\ln I(t) = \ln \left[\frac{P(\infty)S}{\tau_0} \right] - E/kT \quad 2.17$$

De la gráfica del logaritmo natural de la corriente de despolarización en función de $1/T$, podemos obtener, en la zona de baja temperatura, como ya se vió, la energía de activación E y el tiempo de relajación τ_0 . Generalmente el análisis de los parámetros de relajación se hace mediante el método de áreas, el cual se basa en la evaluación de la polarización de la muestra considerando el área bajo el pico de ITC.

De la ecuación 2.13 para un cierto t tenemos que

$$A_t^\infty = SP(t) \quad 2.18$$

Substituyendo en 2.8 obtenemos

$$A_t^\infty = SP(t) = S_j(t)\tau(t) = I(t)\tau(t) \quad 2.19$$

esto es,

$$\frac{A_t^\infty}{I(t)} = \tau(t) \quad 2.20$$

Substituyendo $\tau(t)$ de la ecuación $\tau(T) = \tau_0 \exp(E/kT)$

$$\frac{A_t^\infty}{I(t)} = \tau_0 \exp(E/kT) \quad 2.21$$

donde

$$\ln \frac{A_t^\infty}{I(t)} = \ln \tau_0 + E/kT \quad 2.22$$

De aquí podemos obtener los parámetros de relajación E y τ_0 asociados a la impureza dentro de una matriz específica.

II.1.3. DESCRIPCION DEL SISTEMA DE ITC

El sistema experimental de ITC, fué diseñado y construido en

el Instituto de Física de la UNAM. Tal sistema consiste de un criostato, un sistema de vacío, además de una fuente de poder DC HEWLETT PACKARD modelo 6515 A, de un electrómetro digital KEITHLEY 616 y de una graficadora PERKIN-ELMER 56. La figura (2.1), es una representación esquemática del sistema de ITC.

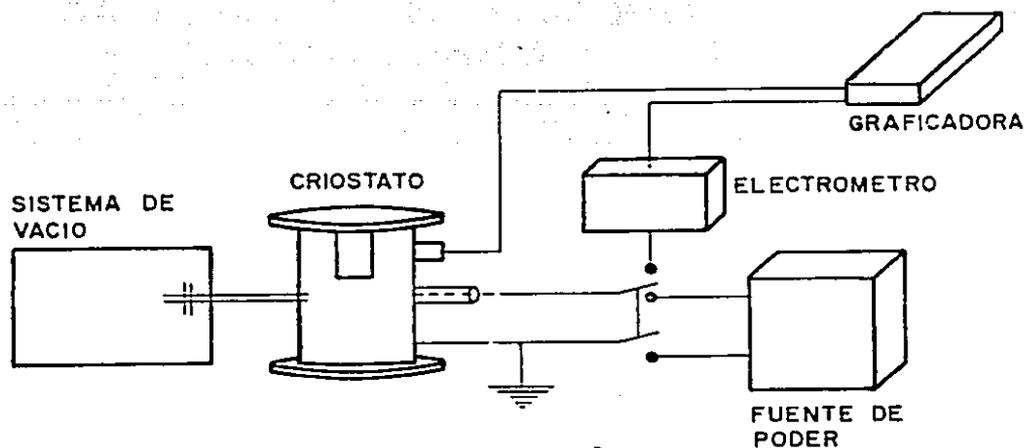


Fig. 2.1

El criostato está hecho de acero inoxidable y tiene un dedo frío con base de cobre para un mejor contacto térmico, ya que los cambios de temperatura de la muestra se efectúan por contacto térmico entre esta y la base del dedo frío. El cristal es colocado en el interior del criostato de la manera como se muestra en

la figura 2.2.

La muestra se coloca entre la base del dedo frío y la placa de cobre, estos juegan el papel de electrodos y junto con la muestra el papel de un condensador de placas paralelas. Como se ve en la figura, en la base del dedo frío, también se coloca un cristal de las mismas dimensiones aproximadamente y es conectado a un termo-par de Chromel Alumel, que es usado como referencia para conocer la temperatura de la muestra.

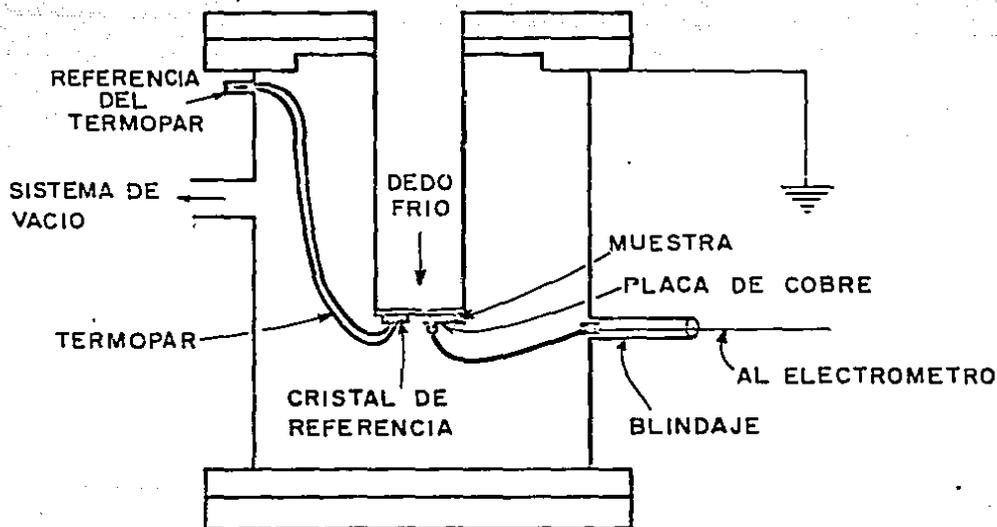


Fig. 2.2

La información que proporciona la técnica de ITC, con respecto a las impurezas, se obtiene directamente de mediciones de las corrientes provocadas por la despolarización térmicamente estimulada. Es importante evitar la presencia de contaminantes polarizables que puedan alterar el experimento.

Las muestras se trabajan con un vacío del orden de 10^{-5} torr. Una vez que se tiene dicha presión se baja la temperatura vertiendo lentamente nitrógeno líquido en el dedo frío para enfriar la muestra y mantenerla a la temperatura de polarización. Una vez que se llega a ésta, se conecta la fuente de poder, aplicando un voltaje por un tiempo adecuado para polarizar la muestra. Con la muestra ya polarizada se congela la polarización llenando el dedo frío con nitrógeno líquido y se desconecta la fuente de poder, conectando ahora los electrodos, que van al electrómetro. En el tiempo que tarda en evaporarse el nitrógeno, el sistema completo pierde la polarización inducida y desaparece el ruido de fondo. Se introduce un cautín en el dedo frío y se inicia el calentamiento, el cual origina la corriente de despolarización, la cual es graficada.

El rango de temperatura en que se realiza el experimento es el de la temperatura del nitrógeno líquido al de la temperatura ambiente (77°K a 300°K). Los picos ITC aparecen aproximadamente a los 200°K , a una rapidez de calentamiento de $4^{\circ}\text{K}/\text{min}$.

II.2 ABSORCION OPTICA.

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron con un espectrofotómetro de absorción óptica Perkin Elmer 330 de doble haz, del Instituto de Física de la UNAM. Este espectrofotómetro emplea una lámpara de deuterio en el intervalo de longitud de onda comprendido entre los 185 nm y 350 nm, y una lámpara de tungsteno en el intervalo comprendido entre 350 nm y 2600 nm. El

diagrama del espectrofotómetro se muestra en la figura 2.3

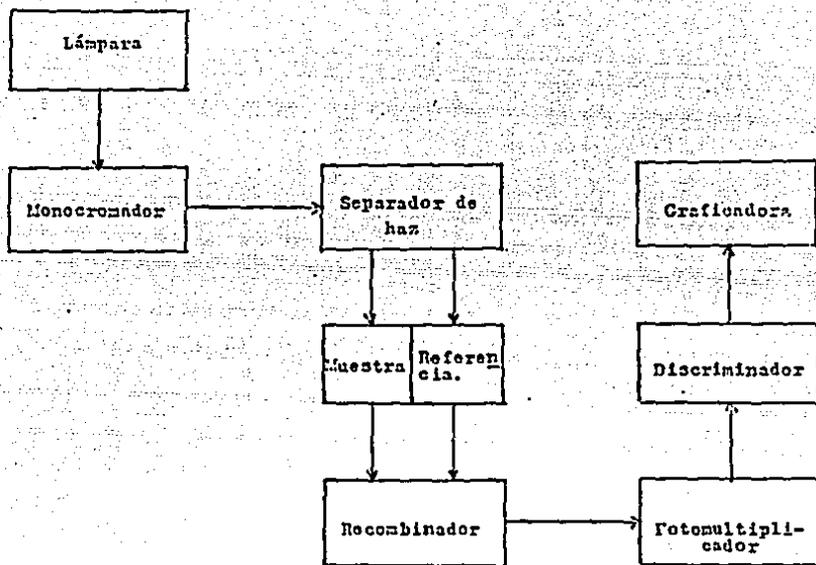


Fig. 2.3

En este diagrama se ve que la luz emitida por la lámpara pasa a través de un monocromador que está compuesto de un prisma dispersor y una rendija que selecciona la luz monocromática deseada. El haz monocromático pasa a un sistema de espejos separadores que opera enviando cada haz resultante de la separación, a través de la muestra y el otro a través de una muestra patrón o de referencia. Los dos haces transmitidos se recombinan antes de llegar al fotomultiplicador, la señal de este sistema después de ser amplificada pasa a un discriminador que es el encargado de separar y comparar las intensidades de luz amplificadas que pasan a través de la muestra y de la referencia.

Los espectros obtenidos, nos permiten medir para cada longitud de onda λ del haz monocromático, la magnitud adimensional conocida como Densidad Óptica (OD), definida por la relación ya vista en el capítulo de absorción óptica.

$$OD = \log_{10} \frac{I_{tr}}{I_{tm}} \quad 2.23$$

En donde, I_{tr} es la intensidad transmitida de uno de los haces que pasa por la referencia e I_m es la intensidad transmitida del haz que pasa a través de la muestra absorbente.

Si la referencia es un cristal que no absorbe en la región en la que absorben las impurezas de la muestra, y si la intensidad incidente de cada uno de los haces es la misma e igual a I_o , la magnitud OD nos proporciona directamente una medida del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ por medio de la relación:

$$OD = \log_{10} \frac{I_o (1-R)^2}{I_o (1-R)^2 e^{-\alpha d}} = \alpha d \log_{10} e \quad 2.24$$

o sea

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 \times OD}{d} \quad 2.25$$

Para obtener la relación 2.25 se ha usado la relación

$$I_t = I_o (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad \text{con } R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

que nos da la intensidad transmitida a través de una lámina plana de espesor delgado d , si el coeficiente de reflexión R en las superficies es pequeño.

Los espectros de absorción óptica son gráficas de OD contra

λ y de ellos es posible encontrar para cada valor de λ el valor del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ usando la relación 2.25.

II.3. LUMINISCENCIA

Las técnicas de luminiscencia se han utilizado en el estudio de las propiedades ópticas de los halogenuros alcalinos dopados por su alta sensibilidad para detectar aspectos dinámicos y estructuras en ellos.

La técnica consiste en la excitación de la muestra con una longitud de onda λ_e específica y en el análisis espectral de la luz emitida posteriormente por la muestra. La excitación se lleva a cabo con una longitud de onda elegida previamente del espectro de absorción de la muestra. El registro de la intensidad emitida para cada λ_o de emisión dentro de un determinado intervalo es lo que constituye el espectro de emisión de la impureza dentro de la matriz.

También se puede fijar una λ_o de emisión y registrar la intensidad emitida en esa longitud de onda, como función de los diferentes valores de la λ_e de excitación de la muestra. La gráfica o registro obtenido constituye el espectro de excitación y, lo cual puede reproducir el espectro de absorción de la impureza y es empleado como un discriminador de los diferentes sitios de emisión.

Estos espectros de emisión nos dan información con respecto a los diversos mecanismos de excitación, los cuales son regidos por la porción de los iones cercanos a la impureza. Con la

comparación de diferentes espectros de emisión de una muestra sometida a diferentes tratamientos, se puede obtener información con respecto al estado de agregación de las impurezas y de la eficiencia emisora de cada estado de agregación.

Para el análisis de los espectros de fotoluminiscencia, se empleó un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer modelo 650-S. Este está constituido por una fuente de xenón de 150 watts, un monocromador de excitación, un monocromador de emisión, un fotomultiplicador tipo R-472 de Hamamatsu y conectado a una graficadora Perkin Elmer 56. En la figura 2.4 se representa esquemáticamente el sistema experimental de fotoluminiscencia.

El monocromador de excitación se mantiene fijo y selecciona de la luz de la lámpara de xenón, un haz monocromático que corresponde a la longitud de onda de excitación (λ_{ex}). La muestra recibe esta excitación produciendo luminiscencia en el cristal, esta emisión de luz es analizada por el monocromador de emisión, el cual selecciona una longitud de onda (λ_{em}) dentro de un intervalo de 220 nm a 830 nm. El haz de salida pasa al fotomultiplicador y de ahí a un amplificador y mide su intensidad. Este envía una señal a la graficadora que es proporcional a la intensidad de la luz analizada, la cual es graficada contra su longitud de onda.

Por lo regular para la obtención de los espectros de emisión se coloca la muestra procurando que forme un ángulo θ igual a 90° entre el haz incidente y el haz emitido. Esto elimina el problema de detectar luz directa de la fuente de excitación o la

proveniente de un haz reflejado.

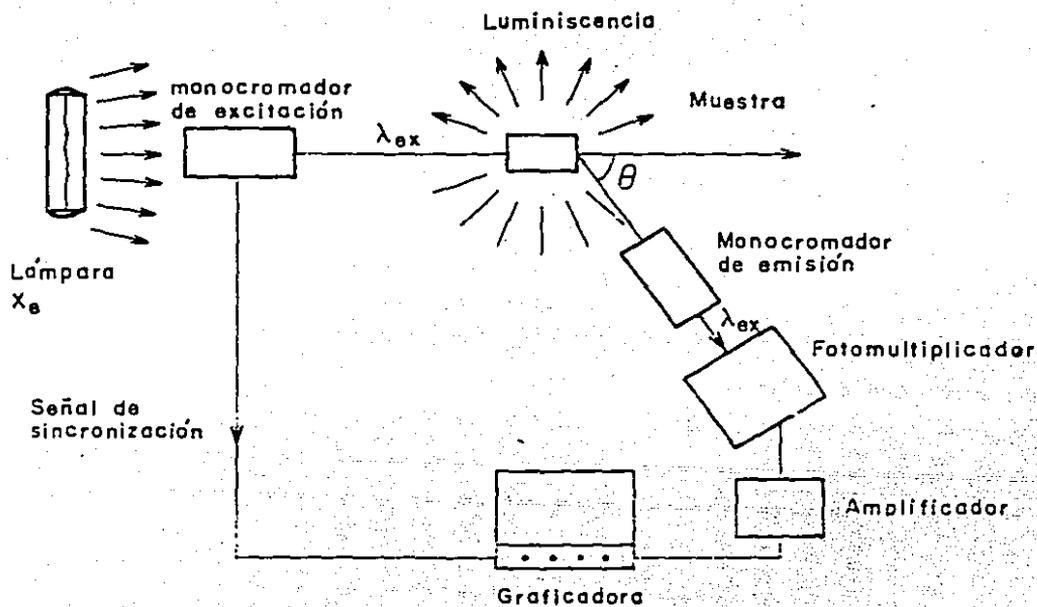


Fig. 2.4

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.1.- INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo es estudiar el proceso de transferencia de energía entre iones divalentes de Pb y Mn así como determinar la influencia de la cantidad de plomo difundido en los cristales en el proceso de transferencia de energía hacia manganeso, midiendo la intensidad de luz emitida por este ión en los sistemas NaCl:Mn, NaCl:Eu:Mn y KCl:Mn.

Investigaciones experimentales recientes,³²⁻³⁴ han reportado que en los cristales de NaCl doblemente contaminados con plomo y manganeso, se produce un proceso de transferencia de energía resonante entre los iones de Pb^{2+} y Mn^{2+} . Tales resultados han sido usados como una herramienta en el estudio de la cinética de agregación de los dipolos que forman los iones de Pb^{2+} y Mn^{2+} con las vacancias catiónicas en NaCl:Pb:Mn.

En los estudios de fluorescencia realizados en el sistema NaCl:Eu:Mn, por Rubio y colaboradores,¹⁸ se encontró que del orden del 99% de los iones de europio estaban apareados con los iones de manganeso, después de templar las muestras y por lo tanto la gran mayoría de los iones de europio al ser excitados transfieren la energía absorbida a los iones de manganeso. Estos

al desexcitarse producen luminiscencia en la región naranja del espectro electromagnético.

Esta tendencia que presentan los iones de Eu^{2+} y Mn^{2+} a aparearse en la red de NaCl , es explicada por Rubio y colaboradores tomando en cuenta que los iones de Eu^{2+} y Mn^{2+} se encuentran en la red cristalina substituyendo a los iones de sodio, siendo el radio iónico del Eu^{2+} (1.12Å) más grande que el de Na^+ (0.95Å) y el de Mn^{2+} (0.80Å) más pequeño que ambos, entonces es posible que estas se apareen en la red sin producir distorsión.

El criterio del tamaño de los iones parece ser importante para seleccionar elementos que puedan ser usados en procesos luminiscentes donde se produzca una eficiente transferencia de energía. Ultimamente se han realizado investigaciones de procesos de luminiscencia en cristales de NaCl^{18} con impurezas de plomo y manganeso, por ser el plomo un absorbedor muy eficiente. Es de esperar que los iones de plomo se apareen con los de manganeso y se produzca una transferencia de energía $\text{Pb} \rightarrow \text{Mn}$ una vez que los iones de plomo sean excitados, por haber traslape de la banda de emisión del plomo con la banda de absorción del manganeso.

En el caso de los cristales de $\text{NaCl}:\text{Eu}:\text{Mn}$, algunos de los iones de manganeso quedan sin aparearse con los de europio. Es deseable que estos iones no apareados participen en el proceso de transferencia de energía. Por lo tanto si se introducen iones de Pb^{2+} en los cristales de $\text{NaCl}:\text{Eu}:\text{Mn}$, los iones de Pb^{2+} tenderán a aparearse con los iones sobrantes de Mn^{2+} sin producir demasiada

distorsión en la red siguiendo el criterio de radio iónico, pues el radio del Pb^{2+} (1.2A) es un poco mayor que el de Eu^{2+} (1.12A). Del espectro de absorción del europio y del plomo vemos que ambos iones absorben eficientemente en la región ultravioleta del espectro por lo que se espera que la intensidad de la emisión naranja del manganeso pueda ser mejorada significativamente por un proceso de transferencia de energía simultánea entre los iones Eu^{2+} , Mn^{2+} y Pb^{2+} , Mn^{2+} .

Con esta perspectiva se llevaron a cabo una serie de medidas de la intensidad de fluorescencia en el sistema $NaCl:Eu:Mn$ como función de la concentración de plomo. De estas medidas se puede determinar el número de iones de plomo que participan en la transferencia de energía así como una cuantificación inicial de la eficiencia del proceso de transferencia de energía $Pb^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ dentro de la matriz de $NaCl$. También se hicieron medidas de la intensidad de fluorescencia en el sistema $KCl:Mn$, utilizando al plomo como absorbedor y al manganeso como emisor y se compararon estos resultados con los obtenidos en $NaCl$. Tal comparación dio como resultado mayor soporte a la validez del criterio del radio iónico, propuesto por Rubio y colaboradores²⁴ al obtenerse el apareamiento esperado entre los iones en la matriz de cloruro de sodio pero no en la de cloruro de potasio. Con la idea de apoyar más aún tales resultados se hizo una estimación de las distancias críticas de interacción y de la razón de transferencia de energía cuando el proceso de transferencia es activado por interacciones dipolo-dipolo y dipolo-cuadrupolo. De estos resultados se puede concluir que el proceso de transferencia es efectuado a través de

una interacción dipolo-cuadrupolo.

III.2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

La obtención de muestras monocristalinas de NaCl con impurezas de europio, manganeso y plomo y de KCl con impurezas de manganeso y plomo fué de la siguiente manera: Las muestras monocristalinas de NaCl:Eu:Mn, NaCl:Mn y KCl:Mn crecidas por la técnica de Czochralski fueron proporcionadas por R. Guerrero del Instituto de Física de la UNAM, y cuyas concentraciones (medidas por absorción atómica) para NaCl fue de 6 ppm de europio y 70 ppm de manganeso y en el caso del KCl con 85 ppm de manganeso. De estos cristales se cortaron muestras muy delgadas ($5 \times 5 \times 0.6 \text{ mm}^3$) cuidando que todas fueran del mismo tamaño aproximadamente con el fin de poder normalizar la emisión de luz. Estas muestras fueron sometidas a un proceso de difusión que se efectuó a una temperatura fija de 823°K por periodos de tiempo entre 1 y 160 minutos. Posteriormente se sometieron a un proceso de homogenización en la distribución del plomo difundido en la red cristalina usando un horno a una temperatura de 623°K por un periodo de 24 horas. Se encontró que este tiempo era el suficiente a fin de que entre las últimas 4 horas del uniformizado la concentración de plomo medida usando la banda A de absorción permaneciera constante, indicando una buena uniformización de los iones de Pb^{2+} en la matriz. La medida de la concentración de plomo en las muestras se efectuó usando el coeficiente de absorción (en cm^{-1}) de la banda A del plomo, usando la formula de Smakula con un valor de f de oscilador de 0.1 para esta banda.³⁷ Las relaciones usadas para calcular estas concentraciones fueron $C(\text{ppm})=1.36\alpha(\text{cm}^{-1})$ para NaCl y

$C(\text{ppm})=1.1 \alpha (\text{cm}^{-1})$ para KCl. El procedimiento antes descrito se usó también para contaminar con plomo los cristales puros de NaCl y KCl.

III.3.- RESULTADOS

III.3.1. CRISTALES DE NaCl:Eu:Mn:Pb.

La figura 3.1 nos muestra el espectro de emisión a temperatura ambiente para estos cristales como función de la concentración de plomo (las que se muestran en la figura), empleando una longitud de onda de excitación de 273 nm. La razón para utilizar tal longitud de onda, es que los iones de plomo y de europio pueden ser excitados simultáneamente en la matriz de NaCl con esta longitud de onda. Este hecho fué utilizado para hacer un análisis de la evolución de la emisión de los iones plomo, europio y manganeso en el cristal de NaCl:Eu:Mn:Pb como función de la concentración de plomo.

Este espectro consiste en todos los casos de los picos de emisión característicos de los iones de Eu^{2+} y Mn^{2+} , correspondientes a 427 y 590 nm, respectivamente y de otras bandas en 315 y 380 nm las cuales son debidas a los iones de Pb^{2+} . El pico de emisión naranja en 590 nm se mueve a bajas energías cuando disminuye la temperatura, mientras que los picos de emisión de 430, 315 y 380 nm no sufren cambios apreciables. El corrimiento de la energía y los cambios con la temperatura de la banda de 590 nm son consistentes con las características de la emisión del ión Mn^{2+} . En la gráfica mostrada en la figura 3.1.

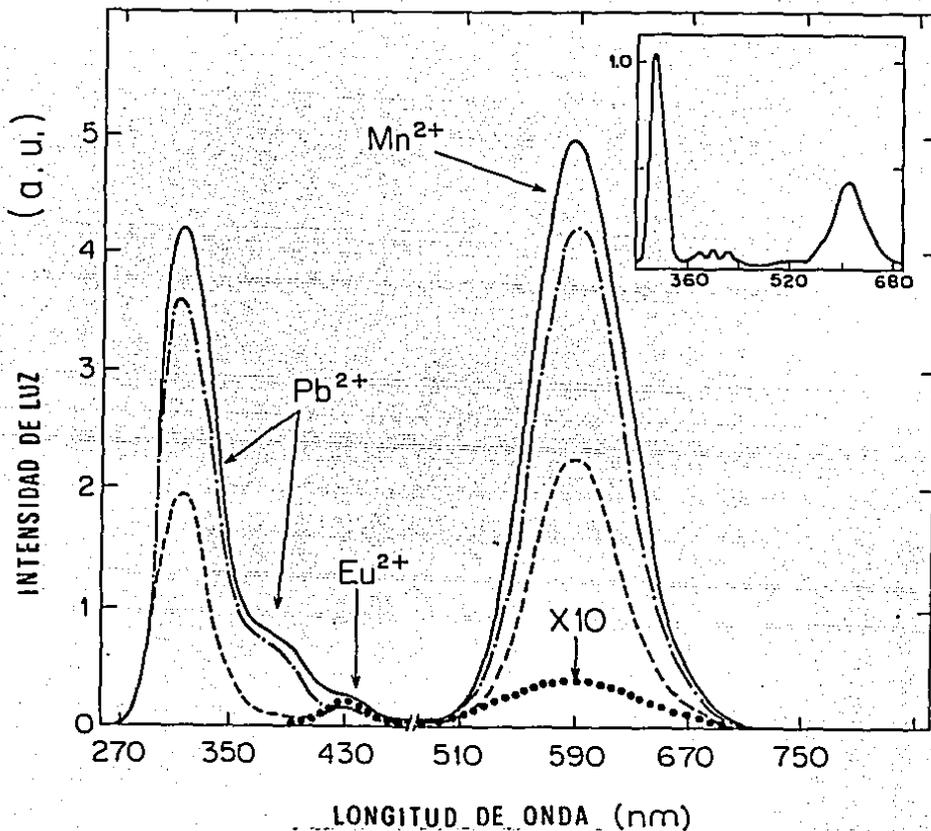


Fig. 3.1

puede observarse en la parte superior el espectro de emisión obtenido a 77°K para estas muestras observándose una estructura en la banda de 380 nm.

La figura 3.2 nos muestra el espectro de excitación de la emisión naranja ($\lambda=620$ nm) del manganeso a 77°K obtenida en muestras con un contenido de 11 y 67 ppm de plomo. La figura 3.2 (a) corresponde a la muestra con baja concentración de impurezas de plomo y nos muestra un espectro que consiste de dos bandas

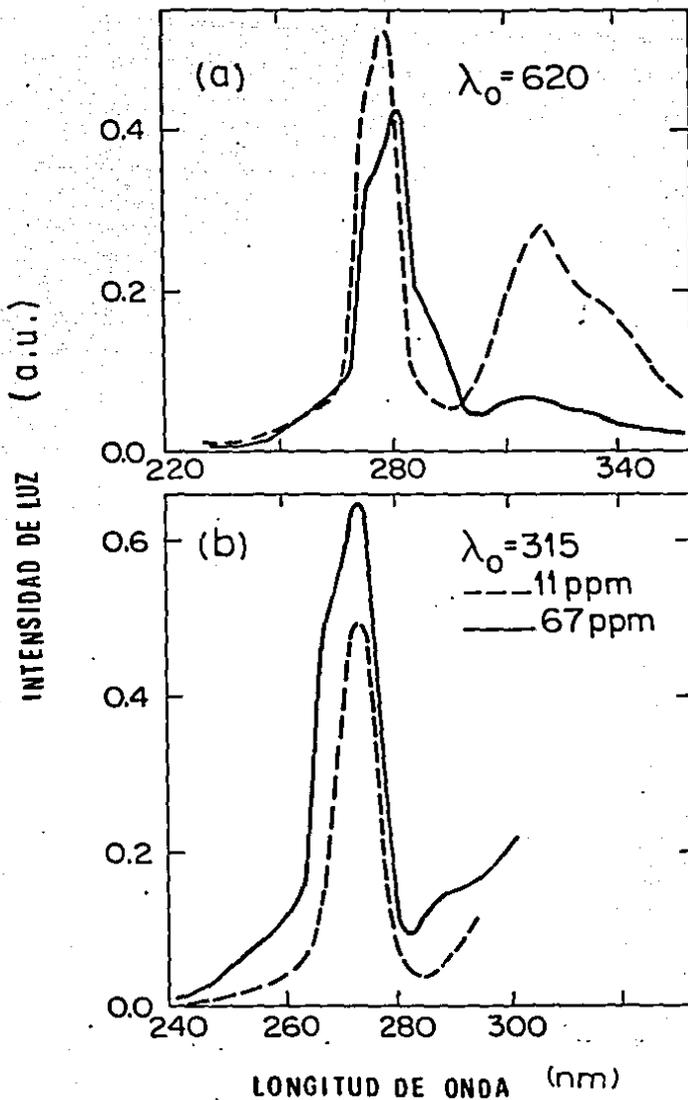


Fig. 3.2

anchas debidas a las transiciones $^{23} 4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ de los iones de Eu^{2+} , así como de una banda de absorción situada en 273 nm debida a la transición $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ de los iones de plomo en la red de NaCl formando dipolos aislados.²⁰ En contraste con estos resultados, el espectro de excitación de las muestras con una concentración de impurezas de 7 ppm, consiste, además de las bandas de absorción antes mencionadas, de dos bandas con picos en 267 y 285 nm. La observación de estas dos bandas nos indica, de acuerdo con

datos previos,³⁰ que pequeños agregados de plomo están presentes en estas muestras. La figura 3.2(b) nos muestra el espectro de excitación a 77°K, correspondiente a la banda de emisión del plomo con pico en 315 nm. El espectro que se obtuvo para las muestras con baja concentración de plomo (11 ppm) solamente consiste en un pico de absorción para 273 nm, mientras que los espectros de cristales con mayor concentración de plomo, consiste además de esta banda, de otros dos picos en 267 y 285 nm, los cuales son los mismos que los observados en los espectros de excitación de la emisión de manganeso. Espectros de excitación similares a los descritos para la banda de 315 nm se obtuvieron para la banda de emisión de plomo situada en 380 nm.

La observación de las absorciones de Eu^{2+} y Pb^{2+} en el espectro de excitación de la emisión naranja del ión Mn^{2+} indica que ambas transferencias de energía $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ se llevan a cabo en los cristales de NaCl con impurezas de europio, manganeso y plomo. Por otro lado, la observación a 77°K de la estructura de escalera en la banda de emisión del plomo en 380 nm (como se muestra en la figura 3.2) indica que también ocurre transferencia de energía radiativa del Pb^{2+} al Eu^{2+} .³³

Si se aplica un modelo estadístico a la distribución de impurezas totales en el cristal ($N_T \approx 19.1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) para las muestras con baja concentración de plomo, se encuentra que la distancia promedio entre los iones de Pb^{2+} y Mn^{2+} , suponiéndolos uniformemente distribuidos, es del orden de 30Å, la cual es una distancia muy grande para que pueda ocurrir transferencia de

energía entre estos iones. Por lo tanto se puede concluir en vista de estos resultados, que las impurezas no están distribuidas al azar en la red de NaCl sino que posiblemente se encuentran muy cerca entre si formando parejas. Por otro lado, la presencia de la fluorescencia característica del plomo (emisión es de 315, 380 nm) en las muestras con los tres tipos de impurezas, indica que no todos los plomos participan en el proceso de transferencia de energía. Por lo tanto para poder determinar el número de iones de plomo o el porcentaje de ellos que participan del proceso de transferencia de energía y una estimación de la eficiencia del proceso de transferencia se llevaron a cabo una serie de mediciones de la intensidad de fluorescencia como función de la concentración de plomo, en las muestras de NaCl:Eu:Mn:Pb y en muestras de NaCl puro a las que se les difundió impurezas de plomo. Estos últimos cristales fueron cortados de tal forma que las muestras fueran muy semejantes a las de los cristales de NaCl:Eu:Mn:Pb.

La manera en la cual la energía transferible se utiliza en el proceso de transferencia así como el número de iones de plomo que participan en el mismo se puede estimar de una comparación de la intensidad de fluorescencia del cristal de NaCl activado con plomo con las componentes de las intensidades de las muestras de NaCl:Eu:Mn:Pb, que tengan la misma concentración de plomo. Para hacer esto se emplearon las siguientes relaciones:

$$F_S = (I_{Pb} - I'_{Pb})/I_{Pb} \quad 3.1$$

$$E = (I'_{Mn}/(I_{Pb} - I'_{Pb})) \quad 3.2$$

En estas expresiones F_S es la fracción de centros luminiscentes que transfieren su energía, E es la eficiencia para el proceso, I_{Pb} es la intensidad integrada de la emisión de los iones de plomo en las muestras de NaCl:Pb, I'_{Mn} e I'_{Pb} son las intensidades integradas de las emisiones de los iones de manganeso y de plomo en los cristales de NaCl:Eu:Mn:Pb. La ecuación para F_S está basada principalmente en la consideración de que el número total de iones de plomo que fluorescen y que experimentan transferencia de energía Pb→Mn en las muestras de NaCl:Eu:Mn:Pb, es igual al número de centros de plomo que fluorescen en las muestras de NaCl:Pb y que tienen la misma concentración a fin de estimar las intensidades de luz emitida por los iones de Pb y Mn (I'_{Pb} , I'_{Mn}) en los cristales de NaCl:Eu:Pb:Mn y por los iones de Pb (I_{Pb}) en cristales de NaCl:Pb, como función de la concentración de Pb difundido; y así poder obtener valores para las definiciones de las ecuaciones 3.1 y 3.2. Se analizaron por lo menos cinco muestras de la misma concentración de plomo a fin de obtener un promedio que se presenta graficada en la figura 3.3.

Todas las muestras fueron previamente recocidas a una temperatura de 873°K por un periodo de una hora y posteriormente templadas a temperatura ambiente. La reproducibilidad de las mediciones se encuentra en un intervalo de error de $\pm 15\%$. El valor de la intensidad de emisión del plomo (I_{Pb} , I'_{Pb}) se obtuvo sumando el área de las bandas de emisión con picos en 315 y 380 nm y fueron obtenidos a temperatura del nitrógeno líquido. Las concentraciones de Eu (6 ppm) y Mn (70 ppm) se mantuvieron constantes en todas las muestras de NaCl:Eu:Mn:Pb. Todas las

medidas se efectuaron excitando las muestras en 273 nm.

En la figura 3.3 la curva 1 es la intensidad luminiscente de los casos de Pb (I_{Pb}) en los cristales de NaCl sin manganeso; la curva 3 y 4 son la intensidad luminiscentes de Mn (I'_{Mn}) y Pb (I'_{Pb}), respectivamente, en los cristales triplemente contaminado y la curva 2 es la suma de 3 y 4, y representa la intensidad total emitida por excitación de los iones de Pb en estos cristales.

De la figura 3.3 se observa que inicialmente hay un aumento en la intensidad de la emisión de los iones de manganeso en las muestras de NaCl:Eu:Mn activadas con plomo. El aumento inicial es seguido por una disminución en la razón de crecimiento hasta llegar a un máximo para una concentración de plomo del orden de 45 ppm. Después de esta concentración, la intensidad de la emisión naranja disminuye. Un comportamiento similar se observa para la intensidad de la emisión del Pb^{2+} en ambas muestras, en el caso de NaCl activada con plomo y la de NaCl:Eu:Mn activada con plomo. La intensidad total de las muestras de NaCl con impurezas de europio, manganeso y plomo es consistentemente más baja que la de las muestras de NaCl con impurezas de plomo únicamente, pero su intensidad máxima también ocurre para concentraciones del orden de 45 ppm de plomo. La cercana correspondencia con este máximo nos indica que el efecto de la concentración es inhibir la transferencia Pb Mn a concentraciones mayores de 45 ppm de Pb.

Tal conclusión puede basarse en el hecho de que en los espectros de excitación correspondientes a las emisiones de plomo

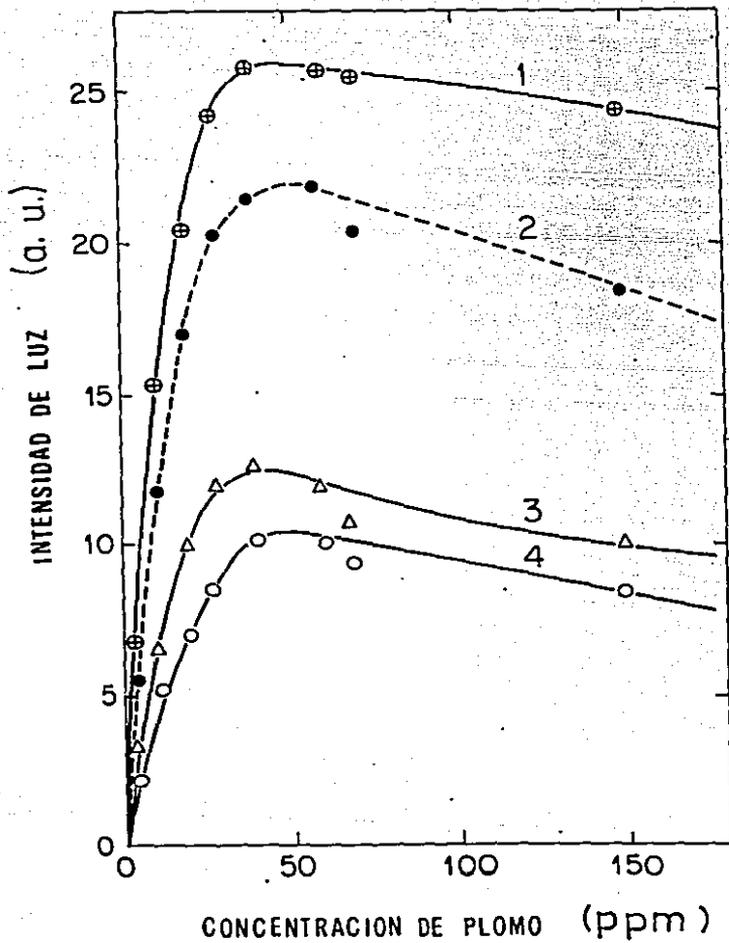


Fig. 3.3

y manganeso obtenidas en cristales conteniendo concentraciones de 40 ppm de plomo o más altas, se observan bandas de absorción asociadas con la existencia de agregados de plomo en las mues-

tras. La menor intensidad total obtenida en los cristales de NaCl:Eu:Mn activados con plomo, es de esperarse puesto que un proceso de absorción y emisión dentro del ión Pb^{2+} aislado es más eficiente que aquel que involucra procesos de transferencia de energía entre los iones de manganeso y de plomo. Los resultados obtenidos para los valores de F_S y E definidos anteriormente se presentan en la Tabla I.

Con referencia a los datos mostrados en la Tabla I, los porcentajes de los iones de plomo que transfieren su energía y la eficiencia de los procesos son más o menos constantes para concentraciones de plomo hasta del orden de 45 ppm. Los valores calculados son 70 y 75% respectivamente. Admitiendo incertidumbres del orden del 15% en los datos de la figura 3.3, es razonable establecer que entre el 60 el 80% de los iones de plomo están formando parejas con los iones de manganeso en la red de NaCl. Para altas concentraciones de plomo, la eficiencia del proceso disminuye probablemente debido a un efecto de inhibición de transferencia por concentración que ocurre en la mezcla de agregados plomo-manganeso siendo más probable un proceso de migración de energía entre los iones de Pb. La alta eficiencia obtenida en las muestras poco contaminadas de plomo sugieren que un mecanismo simple de transferencia de energía está operando y que ocurre una transferencia directa entre los iones $Pb \rightarrow Mn^{34}$. Por otro lado se puede considerar que el número de iones de Pb^{2+} bajo transferencia radiativa a los iones de Eu^{2+} en el cristal, se mantiene bajo de acuerdo con los datos de Rubio y colaboradores¹⁸, ya que los iones de europio están principalmente forman-

do parejas con los iones de manganeso.

Para poder obtener información con respecto a la naturaleza de los complejos en los cuales ocurre la transferencia de energía $Pb \rightarrow Mn$, se llevaron a cabo mediciones de ITC en las muestras, paralelamente a las mediciones ópticas. La figura 3.4 muestra una comparación del espectro de ITC obtenido para muestras con diferentes concentraciones de plomo. Se determinó que para concentraciones menores de las 60 ppm de Pb el espectro de ITC consistía de solamente un pico principal que está asociado con la relajación de los dipolos Mn^{2+} vacancia catiónica con máximo en $210^{\circ}K$ para las razones de calentamiento usadas³⁰. Además de que no se observó ningún pico de ITC asociado con la relajación de los dipolos de plomo. Estos resultados están de acuerdo con las conclusiones anteriores en el sentido de que del orden del 70% de los iones de plomo están formando parejas con los iones de manganeso en la red de NaCl. No se encontró ningún pico adicional de ITC a medida que crecía la concentración de plomo, lo cual puede ser interpretado como que los complejos (Pb-Mn) no tienen un momento de dipolo efectivo.

También se determinó que el número de dipolos aislados Mn^{2+} vacancia catiónica, originalmente presentes en las muestras disminuían a medida que el plomo se difundía dentro del cristal. Para llegar a estas conclusiones, se sometió un cristal no contaminado con Pb a los mismos tratamientos térmicos empleados en las muestras de NaCl:Eu:Mn activados con plomo. Se calculó del área bajo los picos de ITC, las concentraciones de ambas impurezas

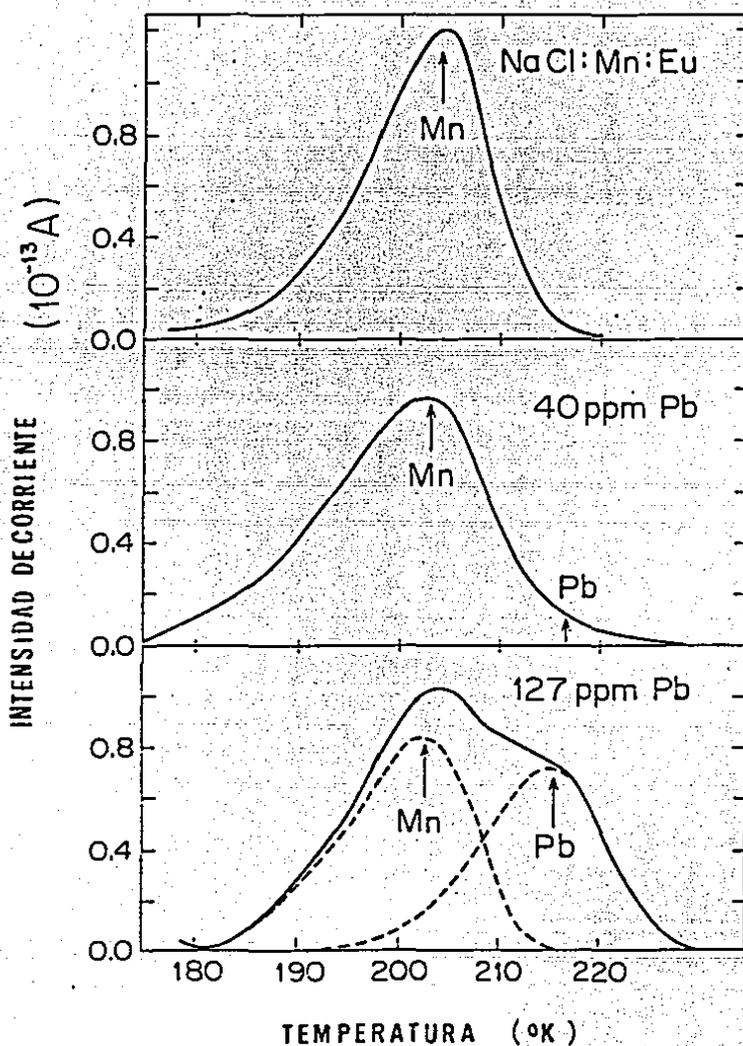


Fig. 3.4

como función de la concentración de Pb. En la Tabla II se presentan los resultados y se puede comparar las concentraciones obtenidas en cada caso. Desafortunadamente de los datos de la Tabla II no es posible inferir la naturaleza de los complejos

Concentración de manganeso (ppm)	Concentración de plomo (ppm)	E (%)	F _S (%)
70	4	70	68
70	11	65	66
70	20	75	66
70	28	75	67
70	41	78	62
70	61	76	61
70	68	66	63
70	150	61	64

TABLA I.- Eficiencia (E) para la transferencia de energía de Pb→Mn en NaCl, así como la fracción de iones de plomo (F_S) sujetos a transferencia de energía.

(Pb-Mn) en los cuales ocurre la transferencia de energía en la red de NaCl. Sin embargo de acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla I, de que del orden del 70% de los iones de plomo están formando parejas con iones de manganeso, entonces de los datos de ITC de la Tabla II para bajas concentraciones de plomo se puede deducir que hubo formación de dímeros y/o trímeros de Pb y Mn cuando el plomo es introducido dentro del cristal pues este complejo no da lugar a relajación. Debido al tamaño de los radios iónicos del plomo y del manganeso comparado con el parámetro de red del cristal de NaCl, es más probable que se favorezca

la formación de dímeros.³² Estos resultados concuerdan con el criterio del radio iónico sugerido por Rubio y colaboradores.¹⁸ Resultados y conclusiones semejantes se obtienen al contaminar con plomo cristales de NaCl:Mn.

Concentración total de plomo (10^{17} cm^{-3})	Concentración total de manganeso (10^{17} cm^{-3})	Concentración de dipolos-Mn ²⁺ (10^{17} cm^{-3})	Concentración de dipolos-Pb ²⁺ (10^{17} cm^{-3})
0	15.6 (70 ppm)	13.6	0
0.7 (11 ppm)	15.6	12.9	-
1.34 (21 ppm)	15.6	11.7	
2.55 (41 ppm)	15.6	9.9	0.4
3.95 (62 ppm)	15.6	8.2	0.6

TABLA II.- Valores de la concentración de dipolos de Mn²⁺-vacancia catiónica como una función del número de iones de plomo introducidos en el cristal, medidos por ITC₂, se incluyen también valores de la concentración de dipolos Pb²⁺-vacancia catiónica.

III.3.2. EL MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA EN LOS CRISTALES DE NaCl:Eu:Mn:Pb

Para que un proceso de transferencia pueda llevarse a cabo es necesario que se satisfagan las siguientes condiciones: (1) el espectro de emisión del ión absorbedor debe traslapar significa-

tivamente al espectro de absorción del ión emisor y (2) la distancia de separación entre los iones debe ser pequeña e igual o mayor que el parámetro de la red para que el proceso sea eficiente. Tomando ésto en consideración, podemos efectuar los cálculos para determinar el mecanismo de transferencia utilizando las ecuaciones presentadas en el Capítulo I, sección I.5.1 y I.5.3, las cuales están relacionadas con la probabilidad de transferencia y con la expresión para τ_{\max} en la cual la intensidad del ion emisor se encuentra en un máximo.

En el presente trabajo unicamente se consideró la interacción entre los iones de Pb^{2+} y los de Mn^{2+} . Los mecanismos de transferencia entre los iones de Eu^{2+} y de Mn^{2+} no fueron considerados por la baja concentración de iones de Eu^{2+} , y además este tipo de transferencia ya ha sido estudiado por Rubio y colaboradores.³⁹

La expresión para calcular la razón de transferencia P_{AE}^{dd} para una interacción dipolo-dipolo está dada por la ecuación 1.87

$$P_{AE}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_E}{4\pi R_{AE}^6 n^4 \tau_A} \frac{\Omega}{E^4} \quad 1.87$$

considerando el valor de $Q_E = 4.8 \times 10^{-16} f_E$ dado por Blasse,⁽⁴¹⁾ donde f_E es la constante de oscilador para la transición del ión emisor y tiene un valor de 10^{-7} .

Para poder calcular el valor de Ω' que es la integral de traslape de la emisión de 380 nm del plomo con la banda de absorción del Mn a temperatura ambiente se hizo uso de los espectros

de emisión de Pb y los de excitación de Mn; este último fue obtenido de los datos presentados por Rodríguez y col.⁽²⁷⁾ y se presentan en la fig. 3.5. En la figura 3.6 se presenta estos datos normalizados para el tranlaje de la emisión del plomo y la absorción del manganeso.

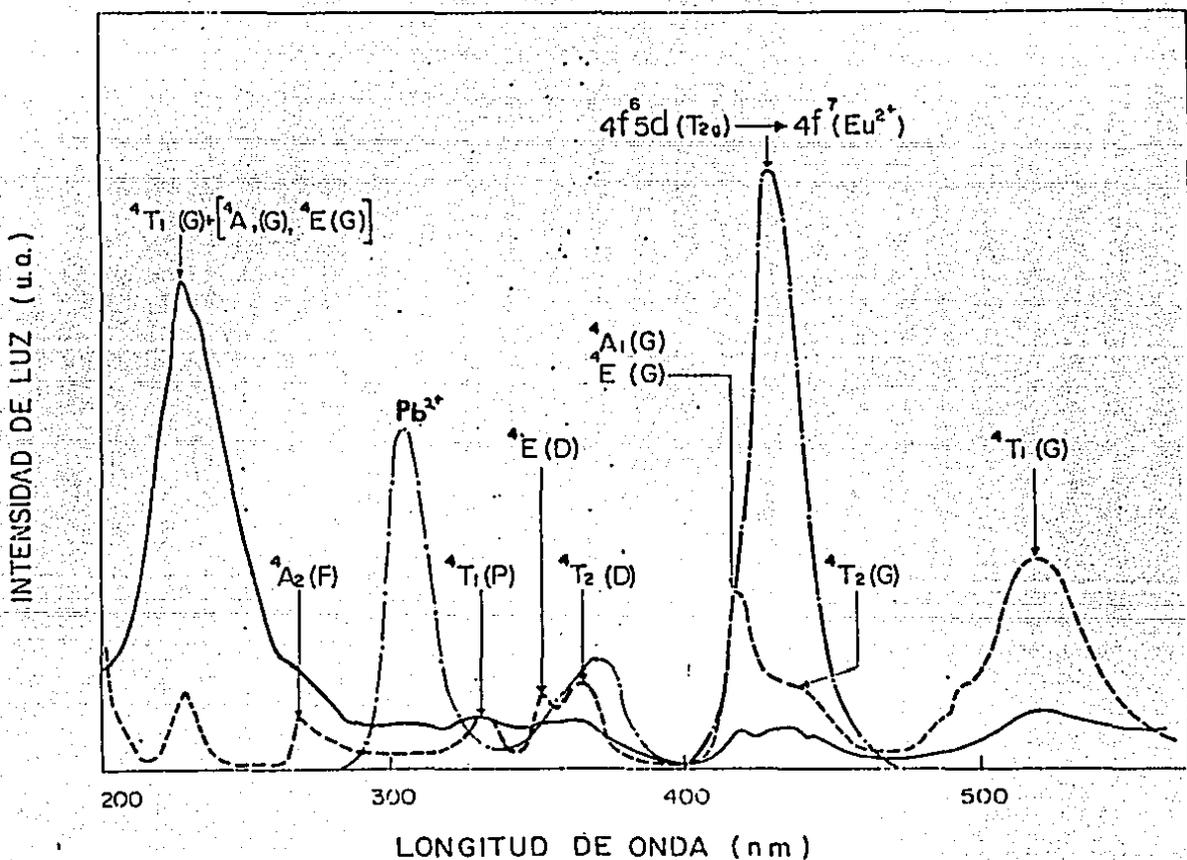


Fig. 3.5

El valor de Ω utilizado es el calculado por Rubio y colaboradores⁴⁰ y es igual a 1.82 (ev)^{-1} para la emisión del plomo de 380 nm. El valor de la vida media para la banda de emisión de 380 nm del Pb (τ_A) se obtuvo de los resultados reportados en la literatura^{35,36} i.e., $\tau_A = 1 \mu\text{s}$.

Substituyendo estos valores en la ecuación 1.87 obtenemos el valor de P_{AE}^{dd} .

$$P_{AE}^{dd} = 1.81 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

La distancia de interacción crítica para un proceso de transferencia activado por un mecanismo de interacción dipolo-dipolo está dada por:

$$R_0^6 = \frac{3kC^4 Q_E}{4\pi n^4} \Omega \quad 1.88$$

obteniéndose:

$$R_0 = 0.47 \times 10^{-7} \text{ cm} = 4.76 \text{ \AA}$$

Este resultado es menor que el valor de la distancia posible más corta entre los iones de Pb^{2+} y Mn^{2+} en la red de NaCl, esperado para un complejo de iones Pb-Mn que están formando un dímero (100) y que es el parámetro de la red igual 5.6\AA ; se nota que no se puede esperar una transferencia de energía por medio de una interacción dipolo-dipolo. Por lo cual tendremos que considerar la interacción dipolo-cuadrupolo como un posible mecanismo de transferencia de energía Pb→Mn. Para ello vamos a utilizar la ecuación 1.91, para una $\lambda = 380 \text{ nm}$ y con valores de $f_q = 10^{-10}$ y $f_d = 10^{-7}$ estimados.

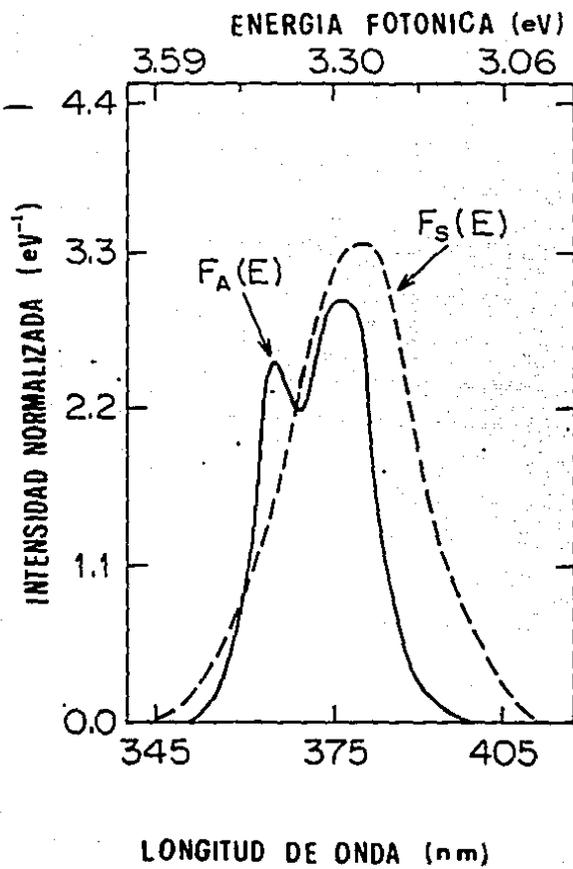


Fig. 3.6

$$P_{AE}^{dq} = \left(\frac{\lambda}{R_{AE}}\right)^2 \left(\frac{f_q}{f_d}\right) P_{AE}^{dd} \quad 1.91$$

Substituyendo los valores obtenemos

$$P_{AE}^{dq} = 8.326 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

La distancia de interacción crítica para el mecanismo dipolo-cuadrupolo estará dada por la ecuación 1.92

$$R^8 = \frac{3\hbar c^4 Q_E}{4\pi n^4} \Omega \lambda^2 \left(\frac{f_q}{f_d}\right) \quad 1.92$$

la cual nos da un valor de $R = 9.6 \times 10^{-8} \text{ cm} = 9.6 \text{ \AA}$.

Esta distancia es mayor que el parámetro de red e indica que un mecanismo de interacción dipolo-cuadrupolo puede ser operativo con una razón de transferencia del orden de 10^8 s^{-1} .

Los valores de la razón de la transferencia P_{AE}^{dd} y P_{AE}^{dq} pueden ser comparados con el valor de P_{AE} obtenido a partir de la ecuación de τ_{\max} , ecuación 1.110

$$\tau_{\max} = \frac{1}{(P_A - P_E + P_{AE})} \ln \left[\frac{P_A + P_{AE}}{P_E} \right] \quad 1.110$$

ecuación que se resuelve para los valores de P_A y P_E dados por Capelletti³⁵ $P_A = 10^6 \text{ s}^{-1}$ y de la Cruz³⁸ $P_E = 31 \text{ s}^{-1}$. Para poder resolver la ecuación 1.118 se utilizaron dos métodos gráficos, el primero consistió en poner la ecuación 1.110 en la forma siguiente:

$$(P_A - P_E + P_{AE}) \tau_{\max} = \ln \left[\frac{P_A + P_{AE}}{P_E} \right]$$

de aquí obtenemos la ecuación de dos curvas cuya intersección nos dará el valor requerido de P_{AE}

$$y = (P_A - P_E + P_{AE}) \tau_{\max} = \ln \left[\frac{P_A}{P_E} + \frac{P_{AE}}{P_E} \right]$$

de donde tenemos

$$y_1 = (P_A - P_E + P_{AE}) \tau_{\max}$$

$$y_2 = \ln \left[\frac{P_A}{P_E} + \frac{P_{AE}}{P_E} \right]$$

con ordenadas al origen dadas por ($P_{AE} = 0$)

$$y_{10} = (P_A - P_E) \tau_{\max}$$

$$y_{20} = \ln \left[\frac{P_A}{P_E} \right]$$

Substituyendo los valores de P_A , P_E y el valor del τ_{\max} observado experimentalmente por Muñoz y colaboradores⁴⁰ que es ~ 20 ns obtenemos la gráfica de la figura 3.7 donde la intersección de las dos curvas nos da un valor de

$$P_{AE} \approx 8.66 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

que comparándolo con el otro valor calculado por un método gráfico dándole valores a τ_{\max} y P_{AE} .

$$P_{AE} = 8.56 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Este valor para la razón de transferencia obtenido de la medición experimental de τ_{\max} es congruente con el hecho de que un mecanismo de interacción dipolo-cuadrupolo está operando en el proceso de transferencia $Pb \rightarrow Mn$.

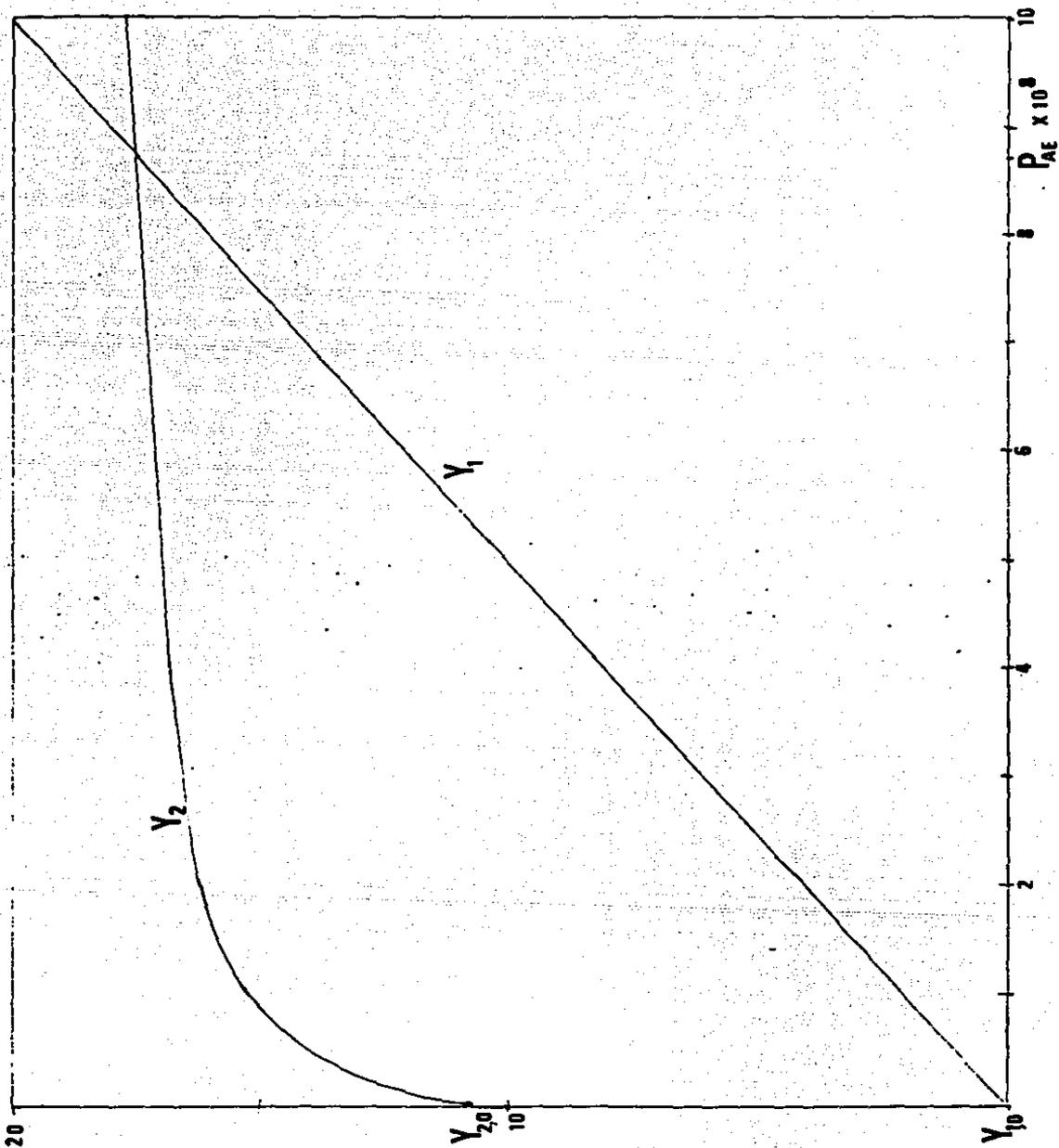


Fig. 3.7

III.3.3 CRISTALES DE KCl:Mn:Pb

Los resultados obtenidos en el sistema NaCl:Pb:Mn, están de acuerdo con los criterios de radio iónico sugeridos por Rubio y colaboradores y dan evidencia de su validez. Para poder obtener mayor evidencia experimental que ayudara a afirmar lo antes dicho se realizaron medidas de la intensidad de fluorescencia en muestras de KCl contaminadas con plomo y manganeso como función de la concentración de plomo. De acuerdo con el criterio del radio iónico, la configuración de los iones de K en la matriz de KCl, están espaciados una distancia de 6.28Å. El espaciamiento correspondiente entre dos iones de Pb y Mn en la matriz de KCl que se encuentran sustitucionalmente por los iones de K en la dirección $\langle 100 \rangle$ estaría dada por $\sim 5.66\text{Å}$. La diferencia en estas distancias es más grande que en el caso de NaCl, por lo que energéticamente el par es más inestable y por lo tanto de difícil formación por la distorsión que ocasionaría en la red de KCl.

Se usaron cristales de KCl:Mn (40 ppm) y KCl puro para contaminar con Pb. El proceso de difusión de plomo en estos cristales es el mismo que el empleado para el caso de NaCl. Se normalizó el tamaño de los cristales y se midió la intensidad de las bandas de emisión de Pb en KCl (340 y 410 nm) (R_q) y la emisión de Mn en 590 nm.

En la figura 3.8 se muestran los datos experimentales para la intensidad de luz emitida en función de la concentración de plomo para las muestras de KCl:Mn:Pb y KCl:Pb. Debe notarse que la emisión de Mn en 590 está amplificada 20 veces. En tal figura

se puede observar que el comportamiento de los iones de plomo en los cristales de KCl:Mn:Pb y en los de KCl:Pb para la emisión de 340 nm y 410 nm no son muy influenciadas por la presencia de Mn y los valores obtenidos para la emisión de 590 nm correspondiente al manganeso tiene un valor demasiado pequeño en comparación a los de plomo. Estos datos de la figura 3.8 corresponden a el promedio de al menos cinco mediciones realizadas en diferentes muestras. De la comparación de los datos de la figura 3.8 con los de la figura 3.3 para el sistema NaCl:Mn:Pb se nota que el comportamiento es diferente. También se puede notar que al igual que en el caso de matriz de NaCl , en el KCl:Mn:Pb ocurre una saturación para concentraciones de plomo del orden de 50 ppm. Además existen diferencias cuantitativas, pues la intensidad de fluorescencia del plomo en NaCl disminuye considerablemente cuando los iones de manganeso están presentes, como un resultado de la ocurrencia de transferencia de energía de $\text{Pb} \rightarrow \text{Mn}$. En el caso del KCl , la intensidad de fluorescencia casi no es afectada cuando los iones de manganeso están presentes. De la comparación de las figuras antes mencionadas se ve que la intensidad de la emisión de manganeso producida por la transferencia de energía de $\text{Pb} \rightarrow \text{Mn}$ es considerablemente más pequeña en KCl que en NaCl para la misma concentración de plomo.

Se realizó un análisis de la intensidad de fluorescencia, determinada experimentalmente, como función de la concentración de plomo en los cristales KCl:Pb y KCl:Mn:Pb de la misma manera que el realizado para el caso de los cristales de NaCl:Mn:Pb , para poder determinar el número de iones de plomo o el porcentaje

de ellos que participan en el proceso de transferencia en muestras de KCl:Mn:Pb y KCl:Pb , con la misma concentración de plomo. Para ello se utilizaron las ecuaciones 3.1 y 3.2, de donde se encontró que del orden del 15% de los iones de plomo contribuyen a la transferencia de energía y que la eficiencia del proceso es solamente del 10%.

Se usó también baja concentración de plomo y manganeso en la muestra de KCl , considerando con esto que hubiera una distribución al azar de las impurezas lo cual nos haría esperar una eficiencia muy baja. Los resultados sugieren la formación de algunas parejas (Pb-Mn) dado que se puede observar un 10% de eficiencia de transferencia de energía $\text{Pb}\rightarrow\text{Mn}$. Este número de parejas es mucho más pequeño que el encontrado para NaCl , resultado que concuerda con el criterio del radio iónico. Por otro lado la baja eficiencia en el proceso de transferencia de energía de $\text{Pb}\rightarrow\text{Mn}$ en los cristales de KCl en comparación con el determinado en los de NaCl nos sugiere que: (1) Está operando un mecanismo de energía de varios pasos y/o (2) la separación entre los iones de Pb y Mn en los complejos formados en las muestras de KCl es mayor que las de los complejos producidos en NaCl .

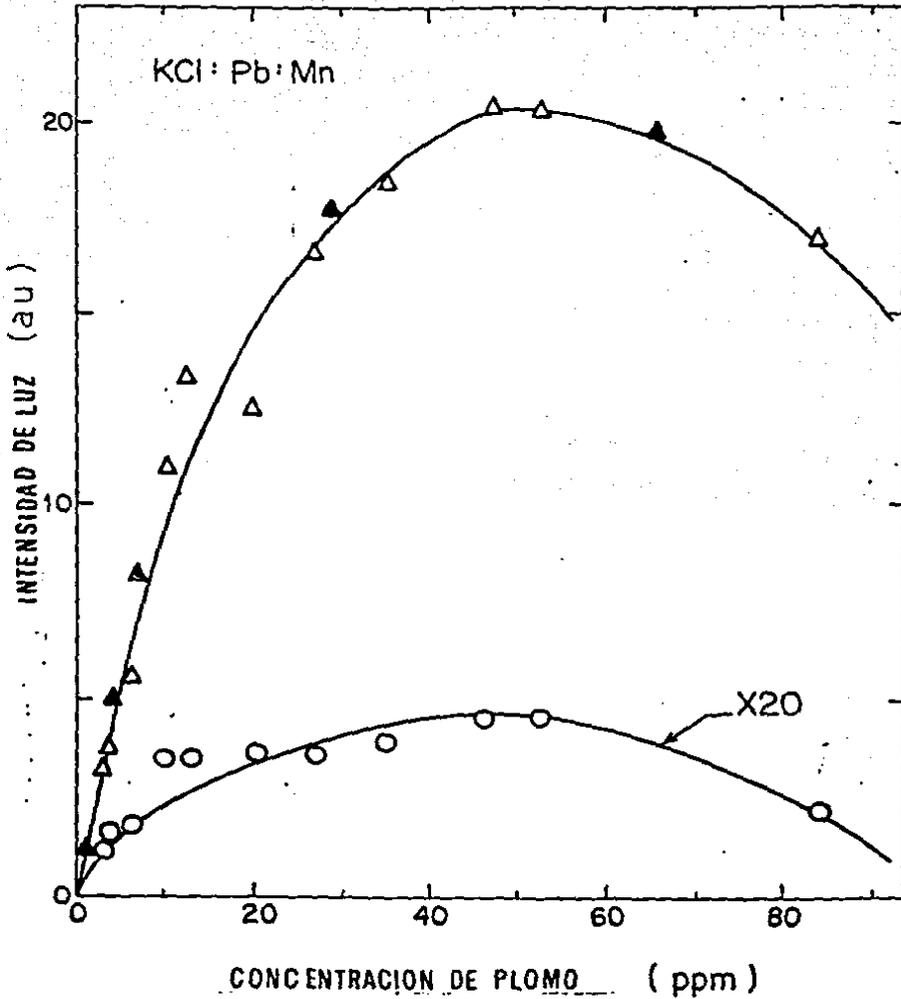


Fig. 3.8

CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos, podemos resumir que:

- a) Los iones de plomo y manganeso no están distribuidos al azar en la matriz de NaCl, sino que se encuentran formando parejas en una configuración posible de dímero en la dirección $\langle 100 \rangle$. Dicha configuración nos ayuda a explicar la eficiente razón de transferencia de energía entre ambos iones.
- b) La estimación del porcentaje de parejas de iones de plomo con manganeso es del orden del 70% en el caso de NaCl; este alto porcentaje está de acuerdo con el criterio de radios iónicos propuesto por Rubio y colaboradores,¹⁸ pero es menor que para el caso de europio y manganeso.
- c) El número de dipolos manganeso-vacancia catiónica que originalmente se tenían en la muestra disminuye a medida que aumenta la concentración de plomo difundido como lo indican las mediciones de ITC. Esto sugiere que la formación de parejas es el mecanismo responsable del eficiente proceso de transferencia de energía en NaCl.
- d) Para el caso de los cristales de KCl no se forma un número apreciable de parejas (Pb-Mn), obteniéndose un 15% de apareamiento y un 10% de eficiencia de transferencia de energía. Esto da nuevamente validez al criterio del radio iónico pues no se espera usando este criterio una abundante

formación de parejas.

- e) El criterio del radio iónico al que los resultados experimentales dan validez es de gran ayuda en la selección de absorbedores y emisores en una matriz determinada con el fin de producir dispositivos ópticos con una alta eficiencia de conversión.
- f) La observación de las bandas de absorción de los iones de Pb y Eu en el espectro de excitación de la emisión naranja de los iones de Mn, indica que se produce transferencia de energía entre Pb Mn y Eu Mn en el caso del sistema NaCl:Eu:Mn:Pb.
- g) Finalmente, se puede concluir en base a los resultados experimentales que se produce una transferencia de luz ultravioleta a luz naranja eficiente en los cristales de NaCl:Eu:Mn:Pb. El sistema es capaz de convertir luz desde 260 a 400 nm (con diferente eficiencia) en luz naranja. Hay una saturación e inhibición de la transferencia de energía con la concentración de plomo difundido. El uso simultáneo de iones de Eu y Pb como absorbedores y de iones de Mn como emisores en el NaCl es mucho mejor que usar solamente (Pb-Mn) o (Eu-Mn), si lo que se quiere producir es un eficiente emisión fluorescente de Mn, que pueda ser usado para conversión óptica de la luz ultravioleta en luz visible.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Brown, The Physics of Solids, Benjamin
- 2.- Azároff, Introduction to Solids, Mc. Graw Hill
- 3.- Swalin, Thermodynamics of Solids, Wiley
- 4.- Dekker, Solid State Physics, Prentice Hall
- 5.- R.E. López E., Tesis de Física, UNAM
- 6.- R. Capelletti y A. Gainotti, Journal de Physique, C7, 316-321 (1976)
- 7.- Shewmon, Diffusion in Solids, Mc. Graw Hill
- 8.- W. Jost, Diffusion, Academic Press
- 9.- F. Stern, Solid State Physics, Vol. 15, Academic Press
- 10.- Schiff, Quantum Mechanics, Mc. Graw Hill
- 11.- J.J. Markham, F Centers in Alkali Halides, Academic Press
- 12.- W. Heitler, Quantum Theory of Radiation, Oxford, U. Press
- 13.- C. Ruiz M., Tesis Físico, UNAM (1963)
- 14.- D.L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953)
- 15.- T. Förster, Am. Physik, 6, 2, 55 (1948)
- 16.- C. Klick, J. Schulman, Solid State Physics, Vol. 5, Academic Press
- 17.- R. Powell, G. Blasse, "Structure and Bonding" 42, Luminiscence and Energy Transfer
- 18.- J. Rubio, H. Murrieta, R. Powell, W. Sibley, Physical Review B Vol. 31, 1, (1985)
- 19.- M.D. Shinn, W.A. Sibley, Physical Review B, Vol. 29, 7, (1984)
- 20.- C. Zaldo, J. García, F. Agulló, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 43, 9, (1982)
- 21.- J.E. Bausa, Tesis Profesional, Universidad Autónoma de Madrid

- 22.- C. Zaldo, F. Agulló, López, J. Phys. Chem., Vol. 44, 12, (1983)
- 23.- J. Hernández, W.K. Cory, J. Rubio, J. Chem. Phys. 72, A537, (1980)
- 24.- H. Murrieta, J. Hernández, J. Rubio, KINAM, Vol. 5, 75, (1983)
- 25.- F.J. López, H. Murrieta, J. Hernández, J. Rubio, Physical Review B, Vol. 22, 12, (1980)
- 26.- A. Mehra, Phys. Stat. Sol., 29, 847, (1988)
- 27.- F. Rodríguez, A. Moreno, F. Jaque, F.J. López, J. Chem. Phys. 78 (1), 1 (1983)
- 28.- J. Rubio O., Ciencias, 37, 169, (1986)
- 29.- C. Bussi, R. Fieschi, Physical Review Lett., 12, 16, (1964)
- 30.- P. Aceituno, Tesis Profesional, Universidad Autónoma de Madrid
- 31.- G.F. Garlik, A.F. Gibson, Proc. Roy. Soc., 60, 574, (1948)
- 32.- P. Aceituno, C. Zaldo, Cussó, F. Jaque, J. Phys. Chem. Solids, 45, (1984)
- 33.- J. García Solé, C. Zaldo, J. Hernández, H. Murrieta, J. Rubio, Solid State Communication, 54, 1021, (1985)
- 34.- R. Capelletti, Manfredi, F. Cussó, J. Jaque, J. Phys. Chem. Solids, 45, (1984)
- 35.- R. Capelletti, U. Emiliani, J. García Solé, Manfredi, Sol. State Comm. 46 (1983)
- 36.- R. Capelletti, Manfredi y Solsi, Phys. Status Solidi (1985)
- 37.- Sibley, W.A., Sonder E. y Buttler, Phys. Rev. 136 (1964)
- 38.- De la Cruz, L. Cesar comunicación privada
- 39.- J. Rubio, A. Muñoz y J. García, Phys. Rev. B Vol. 36 (1987)
- 40.- J. Rubio, A. Muñoz, comunicación privada
- 41.- G. Blasse, Philips Res. Rep. 24 (1969)