

COMPORTAMIENTO NO-LINEAL DE LA LUMINISCENCIA DEL KCL :Eu (2+)

J. O. Tocho*, D. Shinca**

Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata y Centro de Investigaciones Ópticas, CIOP, (CONICET, CIC), CC. 124, (1900) La Plata.

El sistema KCL :Eu (2+) presenta dos bandas de absorción en la región comprendida entre 250 y 350 nm. La respuesta de este sistema al excitar en estas bandas de absorción ha sido estudiada por técnicas luminiscentes y fotoacústicas. Estas señales resultan, en principio, proporcionales a la intensidad de excitación. Sin embargo al aumentar ésta, se observa un comportamiento no lineal tanto de la señal luminiscente como de la fotoacústica. Esto parece deberse a un proceso de absorción del estado excitado, no sólo de los fotones incidentes, sino también de la propia luminiscencia. Se presentan aquí resultados experimentales de este comportamiento junto con un análisis de los mecanismos que lo generan.

The KCL: Eu²⁺ system presents two absorption bands in the region between 250 and 350 nm. Luminiscence and photoacoustic techniques were used to study the response of this system when these bands were excited, resulting in signals proportional to the excitation fluence. However, for high intensities, both signals depart from linearity due to excited state absorption. We present here experimental results of this behaviour together with an analysis of the possible generating mechanisms.

I. INTRODUCCIÓN

Una impureza iónica introducida en una matriz cristalina tiene su propio sistema de niveles de energía, resultante de la interacción de los estados del ion con el campo electrostático del cristal en la posición de sustitución. Los haluros alcalinos proporcionan una estructura simple en la que fácilmente se puede incorporar la familia de las tierras raras, iones de gran interés por sus propiedades luminiscentes. En particular, las propiedades fotofísicas del Eu²⁺ en matrices monocristalinas de haluros alcalinos, han sido estudiadas empleando diversas técnicas luminiscentes y térmicas¹⁻³.

Este trabajo extiende el estudio por espectroscopía láser del sistema KCL:Eu²⁺ realizado anteriormente⁴, analizando el comportamiento no lineal de la luminiscencia de este ion frente a la fluencia de excitación.

II. FUNDAMENTOS

El estado electrónico fundamental del ion Eu²⁺ en vapor corresponde a la configuración ⁸S (4 f⁷) y

la fluorescencia del primer estado excitado, correspondiente a la transición electrónica 4 f⁶ 5 d → 4 f⁷ resulta ser de alta eficiencia. Al introducir el europio como impureza en cristales, dicho estado no se ve esencialmente alterado, debido al apantallamiento de la capa f por las capas completas 5s y 5p, de mayor extensión radial. Sin embargo, para el estado excitado 5d, puede demostrarse que el campo cúbico rompe la quintuple degeneración orbital del electrón d, dando lugar a un nivel triplemente degenerado (T_{2g}) y a uno doblemente degenerado (E_g), como se muestran en la Fig. 1.

Las vibraciones de la red ensanchan los niveles desdoblados y forman bandas que se pueden poblar desde el estado fundamental por absorción de fotones de longitud de onda adecuada. El espectro de absorción está formado así por dos bandas anchas, típicas de la impureza, situadas en la región UV del espectro, como se muestra en la Fig. 2 (a). Por su parte, el espectro de emisión consiste en una sola banda ancha, centrada en 420 nm para el caso del KCL:Eu²⁺, como se ve en la Fig. 2 (b). Este espectro de emisión es atribuido a la transición radiativa entre la banda T_{2g} y el fundamental (con vida media de aproximadamente 1 µs) y resulta ser

* Investigador CONICET

** Investigador CICBA

el mismo bajo excitación en cualquiera de las dos bandas de absorción. Esto sugiere la existencia de un decaimiento no-radiativo rápido del nivel E_g al T_{2g}^1 . Además, la excitación en la banda de alta energía del espectro de absorción produce menos intensidad luminiscente que cuando se excita en la banda de alta energía. Por ello se ha propuesto ¹ la existencia de un canal alternativo de desexcitación desde la banda de alta energía, que pasaría por la relajación no-radiativa de ésta hacia el nivel excitado (meta-estable) ${}^6P_{7/2}$ de la configuración electrónica fundamental. El esquema de niveles relevante queda entonces reducido a dos bandas y dos niveles, con las interacciones que se muestran en la Fig. 3.

III. ARREGLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

El cristal era iluminado con la 3ra. armónica de un láser de Nd : YAG (355 nm). Una máscara con un pequeño orificio puesto delante del cristal permite el paso de una porción del haz. La luminiscencia era recogida por una fibra óptica y registrada por un sistema PM-monocromador, mientras que la señal fotoacústica era monitoreada por un transductor piezoeléctrico. Ambas señales se registraban en un osciloscopio digital (Fig. 4).

Para fluencias bajas, tanto la señal luminiscente como la fotoacústica resultan depender linealmente con el número de fotones incidentes. Sin embargo, al aumentar la fluencia, la luminiscencia comienza a mostrar un comportamiento de saturación, mientras

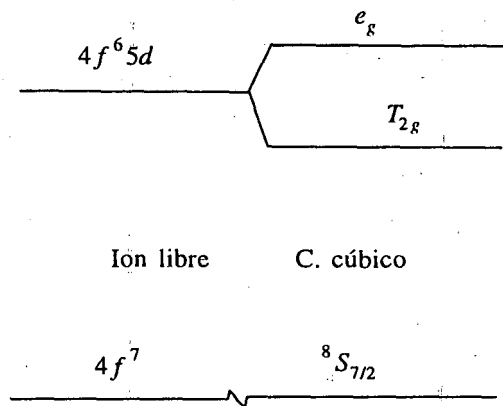


Fig. 1: Desdoblamiento de niveles del ion Eu^{2+} en cristales cúbicos.

que la fotoacústica aumenta con una potencia mayor que uno. Un ejemplo de esto puede verse en la Fig. 5.

Para intentar explicar este comportamiento, es posible hacer referencia al esquema de la Fig. 3: cuando la fluencia es pequeña, al aumentar ésta aumenta proporcionalmente la población de la banda de baja energía y consecuentemente la luminiscencia. Sin embargo, a fluencias mayores, dicha banda comienza a tener suficiente población como para absorber otro fotón de 355 nm (absorción del estado excitado). Así, el esquema de transiciones y

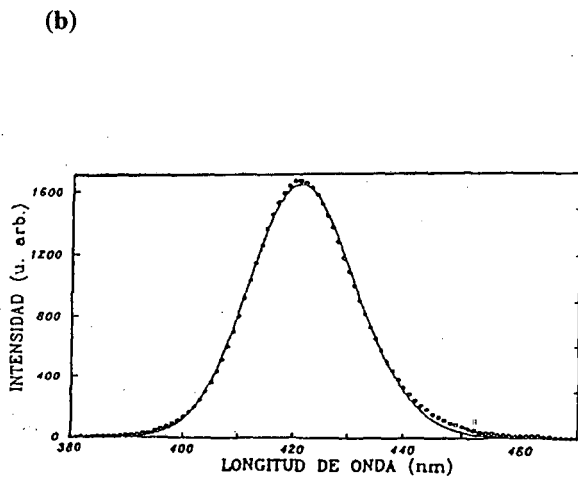
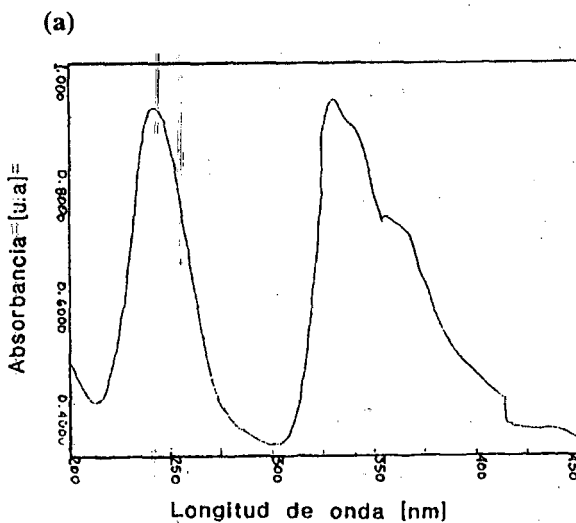


Fig. 2: (a) Espectro de absorción del KCL:Eu^{2+} ; (b) Espectro de emisión del mismo sistema.

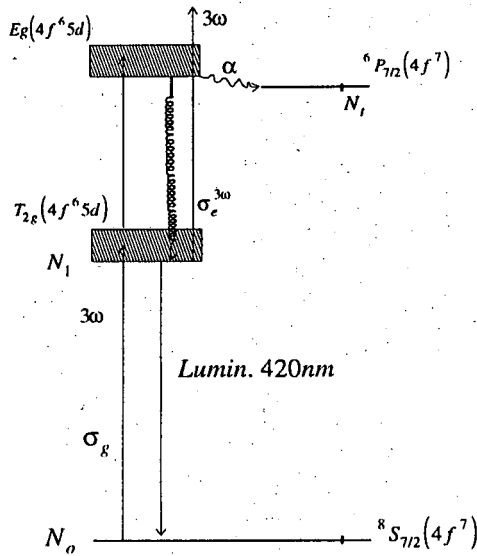


Fig. 3: Esquema de niveles relevantes del Eu^{2+} .

el sistema de ecuaciones de rate que responden a este modelo son :

$$\left. \begin{aligned} (1) \frac{dN_0}{dt} &= -FN_0\sigma_g \\ (2) \frac{dN_1}{dt} &= FN_0\sigma_g - \alpha FN_1\sigma_e^{3\omega} \\ (3) \frac{dN_t}{dt} &= \alpha FN_1\sigma_e^{3\omega} \\ N &= N_0 + N_1 + N_t \end{aligned} \right\} \begin{aligned} t \leq t_p \ll \tau_{T_{2g}} \\ \tau_{T_{2g}} \cong 1.2 \mu s \end{aligned}$$

Por lo tanto :

$$N_1(t) = \frac{N\sigma_g}{\alpha\sigma_e^{3\omega} - \sigma_g} \left[e^{-F\sigma_g t/t_p} - e^{-\alpha\sigma_e^{3\omega} Ft/t_p} \right] \quad (4)$$

En la Fig. 6 se muestra un gráfico de N_1 (F) (proporcional a la luminiscencia), para valores típicos de los parámetros, junto con la curva obtenida experimentalmente.

Puede verse que para bajas fluencias, el modelo reproduce los datos experimentales, pero a mayores fluencias, la luminiscencia satura más rápidamente que la intensidad calculada. Esto sugiere la existencia de algún otro mecanismo que quite población del estado excitado. Si éste se encuentra suficientemente poblado, absorberá también parte de la luminiscencia, de tal forma que la intensidad recogida por la fibra óptica en un extremo del cristal tendrá contribuciones de toda la profundidad del mismo, cada una con su correspondiente longitud de

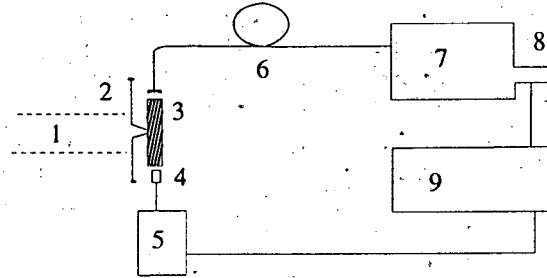


Fig. 4: Arreglo experimental; 1: haz láser (355 nm); 2: máscara con orificio; 3: cristal; 4: transductor piezoeléctrico; 5: amplificador; 6: fibra óptica; 7: monocromador; 8: fotomultiplicador; 9: osciloscopio digital.

reabsorción; así, la intensidad detectada en el extremo del cristal cuya región de iluminación es de L cm, será :

$$\begin{aligned} I_d &= \int_0^L \left(I / \sigma_e^{420} \right) e^{-N_1 \sigma_c^{420} (L-x)} dx \\ &= \frac{I}{N_1 L \sigma_c^{420}} \left[1 - e^{-N_1 L \sigma_c^{420}} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

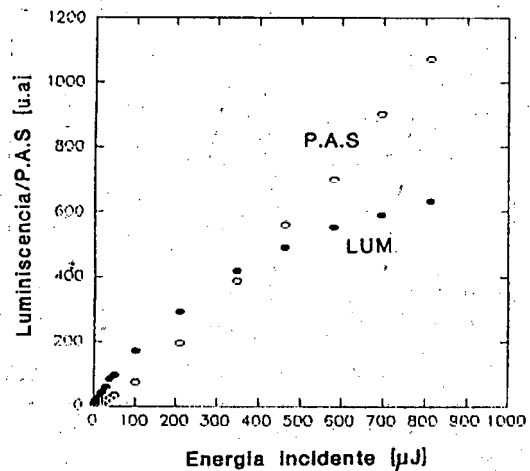


Fig. 5: Luminiscencia y señal fotoacústica del sistema $KCL:Eu^{2+}$, en función de la energía incidente.

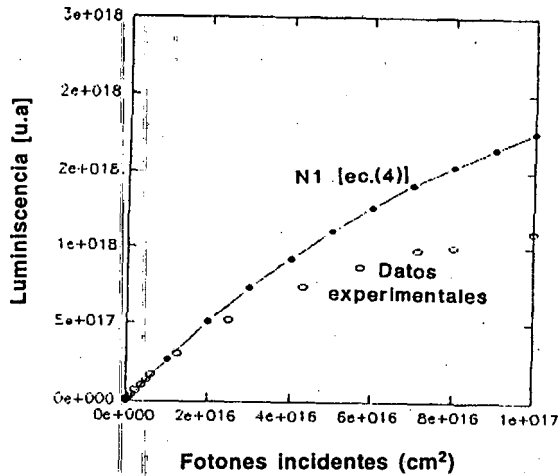


Fig. 6: Luminescencia calculada con la ec. (4) y datos experimentales obtenidos.

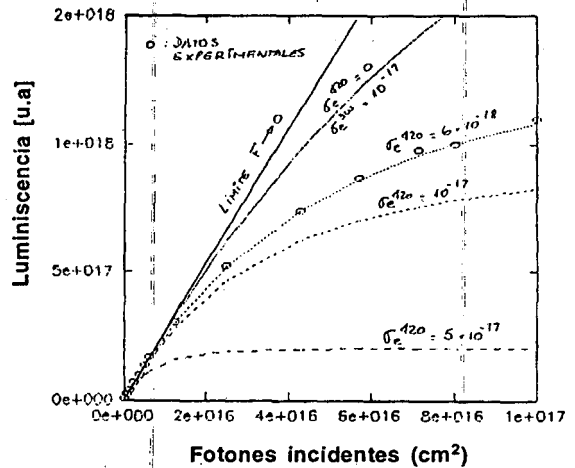


Fig. 7: Luminescencia calculada con la ec. (5) para distintos valores de la sección eficaz de absorción de estado excitado en 420 nm. Los puntos representan los datos experimentales.

La Fig. 7 muestra un gráfico de I_d para distintos valores de la sección eficaz de absorción de estado excitado σ_e^{420} , junto con la curva de luminescencia con absorción de los fotones de excitación y con el límite cuando esta absorción es nula. Puede verse que es posible ajustar los datos experimentales con la ecuación (5) para un valor de:

$$\sigma_e^{420} = 6 \times 10^{-18}$$

IV. CONCLUSIONES

Se observó que la luminescencia del sistema KCL:Eu^{2+} posee una relación no-lineal para altos valores de la excitación, ocurriendo lo mismo para la señal fotoacústica. Esto puede interpretarse supo-

niendo absorción del estado excitado, no sólo de los fotones incidentes (355 nm) sino también de la luminescencia (420 nm). Se trabaja en una profundización del modelo que de cuenta de mayores detalles experimentales.

REFERENCIAS

1. Merkle L., Powell R. and Wilson T., J. Phys. C, **11**, 3103 (1978).
2. Aguirre de Carcer, Iñigo, Tesis Doctoral, Fac. Ciencias Dpto. Física Aplicada U.A.M. (1989).
3. Muñoz Santiuste, Juan, Tesis Doctoral, Fac., Ciencias Dpto. Física Aplicada U.A M. (1991).
4. J. O. Tocho y D. Schinca, Anales AFA (1992).