

LUMINISCENCIA DEL EU²⁺ EN MATRICES DE HALUROS ALCALINOS

Jorge O. Tocho y Daniel Schinca*

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de la Plata, C.C. 67, 1900 La Plata y Centro de Investigaciones Ópticas (CICPBA-CONICET), C.C. 124, 1900 La Plata.

Las propiedades fotofísicas del ion europeo dos veces ionizado en matrices monocristalinas de haluros alcalinos, han sido estudiadas empleando diversas técnicas luminiscentes y térmicas. El rendimiento cuántico de Fluorescencia de la transición T_{2g} → fundamental ha resultado ser muy próxima a uno. Se discute además diversos mecanismos de desexcitación del nivel E_g.

I. INTRODUCCION

El estudio de impurezas en sólidos cristalinos ha sido, en épocas recientes, un campo de investigación de gran interés tanto desde el punto de vista teórico como el aplicado. Una parte importante de estos estudios se han realizado en mono-cristales de haluros alcalinos, al poseer estos una estructura simple en la que fácilmente se pueden incorporar distintas impurezas.

de la extensa gama de iones luminiscentes introducidos en estos cristales, se ha puesto gran énfasis en la familia de las tierras raras. Este interés se basa principalmente en dos factores: estos iones presentan una fuerte luminiscencia que podría ser utilizada en dispositivos láser y segundo, la incorporación de estos iones en matrices de haluros alcalinos no sólo cambia sus características ópticas sino que altera también sus propiedades mecánicas, potenciando estos materiales como ventanas en láseres de alta potencia en el infrarrojo.

Esta impurezas tienen su propio sistema de niveles de energía, resultante de la interacción de los estados del ion con el campo cristalino. En particular, las propiedades fotofísicas del Eu²⁺ en matrices monocristalinas de haluros alcalinos, han sido estudiadas empleando diversas técnicas luminiscentes y térmicas¹⁻³.

Se discuten en esta presentación mecanismos de desexcitación de los niveles involucrados y se propone una explicación de la luminiscencia tardía (afterglow) que se observa en estos sistemas.

II. DESARROLLO Y RESULTADOS

El estado electrónico fundamental del ion Eu²⁺ ([Xe] 4f⁷) (ver Ref. 4) en vapor, corresponde a la configuración ⁸S (4f⁷) (ver Ref. 4) y la fluores-

* Investigador asistente CICPBA

cencia del primer estado excitado, correspondiente a la transición electrónica 4f⁶5d → 4f⁷, resulta ser de alta eficiencia.

Al introducir el Eu como impureza catiónica en matrices cristalinas de haluros alcalinos, el estado electrónico fundamental del ion no se ve esencialmente alterado debido a que, como la capa f está semillena y apantallada por las capas completas 5s y 5p, de mayor extensión radial, el campo cristalino puede considerarse como una perturbación de segundo orden frente a la interacción electrón-electrón y a la interacción spin-orbita. Además, dicho apantallamiento permite que muchas de las propiedades ligadas únicamente al estado electrónico fundamental del ion como impureza se puedan explicar usando propiedades del ion libre.

Sin embargo, para el estado excitado 5d, puede demostrarse por teoría de perturbaciones 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), separados en energía por 10 Dq, (lo que da una medida de la intensidad del campo sobre la impureza) donde:

$$D = \frac{35Ze^2}{4a^5}; q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{nd}$$

a = distancia de las cargas a la impureza

Z = número de cargas que rodea al ion

$\langle r^4 \rangle_{nd}$ = elemento de matriz de la parte radial de la función de onda nd.

El esquema de niveles resultante se muestra en la Fig.1.

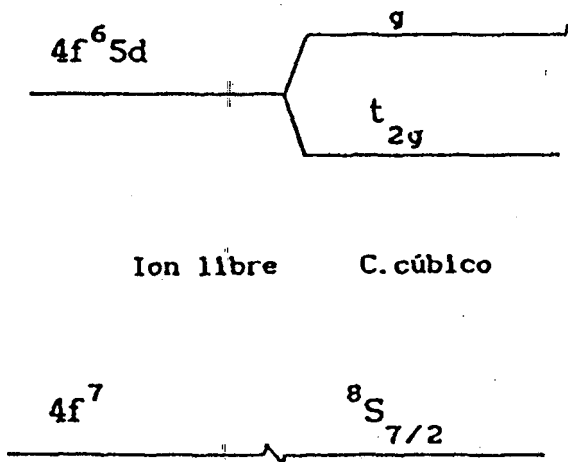


Fig. 1: Esquema simplificado de niveles del ion Eu^{2+} en KCl, mostrando el desdoblamiento debido al campo cristalino.

Estos niveles resultan considerablemente ensanchados dados que los orbitales $5d$ interactúan fuertemente con la red, y la separación entre ellos varía de unas matrices a otras, aunque nunca superan los 2 eV. Así, el espectro de absorción está formado por dos bandas anchas, características de la impureza, y situadas en la región UV del espectro. Un ejemplo típico puede verse en la Fig. 2.

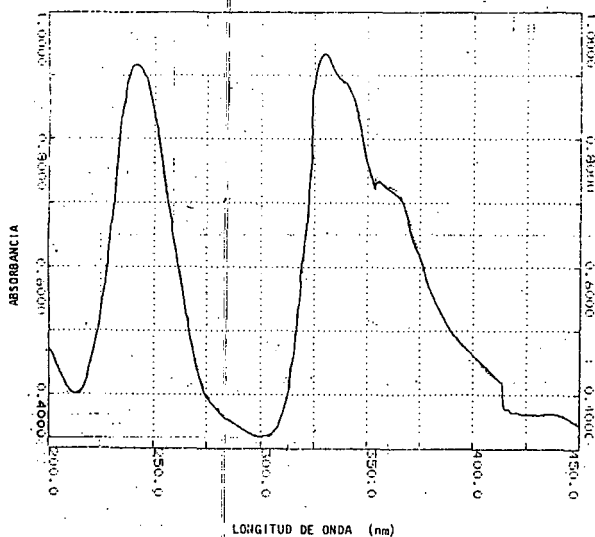


Fig. 2: Espectro de absorción del Eu^{2+} en KCl.

Por su parte, el espectro de emisión consiste en una sola banda ancha, centrada alrededor de 420 nm para el caso del $\text{KCl} : \text{Eu}^{2+}$ (Fig. 3).

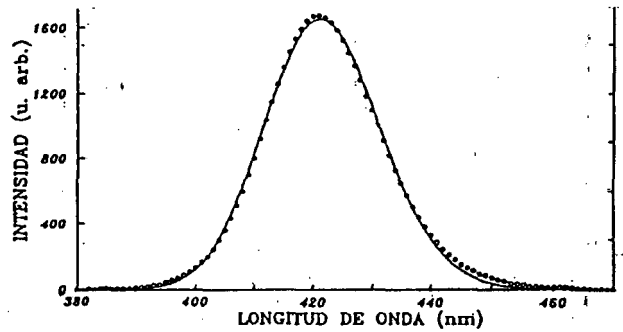


Fig. 3. Espectro de emisión del Eu^{2+} en KCl.

Este espectro de emisión se lo atribuye a la transición radiativa entre la banda T_{2g} y el fundamental (con vida media de aproximadamente $1\mu\text{s}$) y resulta ser 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} . 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 baja energía. Por ello, se ha propuesto¹ 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 (metaestable) ${}^6P_{7/2}$ de la configuración electrónica fundamental. El esquema de niveles relevante queda entonces reducido a dos bandas y dos niveles, con las conexiones que se muestran en la Fig. 4.

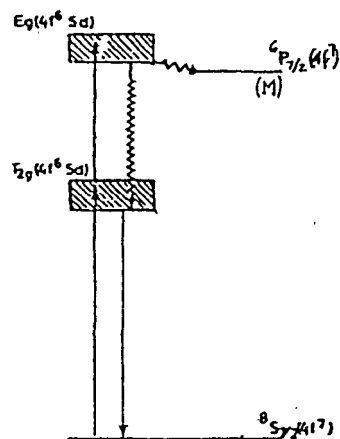


Fig. 4. Esquema de niveles de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ utilizado en el modelo de luminiscencia. \rightarrow : absorción óptica y transición radiativa. \rightsquigarrow : transición no radiativa. (M): nivel metaestable.

Además de la luminiscencia normal, existe en estos sistemas un fenómeno de luminiscencia tardía o "afterglow"², que tiene el mismo espectro que la primera pero con una cinética de decaimiento del tipo t^{-1} , que se cumple por varios órdenes de magnitud de tiempo, tal como puede verse en la Fig. 5.

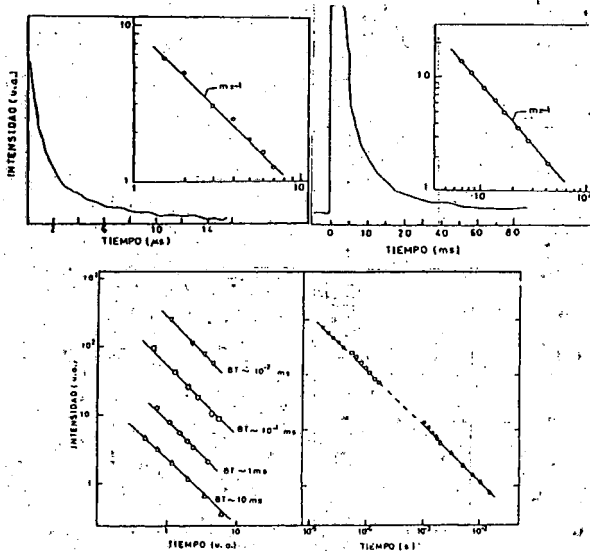


Fig. 5: Medida de la luminiscencia anómala en KCl:Eu^{2+} para diversas bases de tiempo (BT)².

Estas cinéticas se han observado en cristales sometidos a daños por radiación y explicado invocando procesos de recombinación electrón-centros a través de un proceso túnel entre ambos. Sin embargo, también se ha observado "afterglow" en NaCl:Eu^{2+} iluminando con luz UV de energía inferior al gap del cristal e incapaz de generar pares electrón-hueco².

Es posible dar una interpretación de esta luminiscencia anómala haciendo referencia al esquema de niveles de la Fig. 4. Cuando los electrones llegan al nivel metaestable, sólo pueden decaer vía el nivel radiativo separado por una energía de activación E , lo que implica que la probabilidad por unidad de tiempo para que un electrón en el estado metaestable haga una transición al nivel superior radiativo viene dada por una expresión de tipo⁵:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp[-E / KT],$$

τ : vida media nivel radiativo

τ_0^{-1} : frecuencia característica

Utilizando esta dependencia, la intensidad de luminiscencia se puede escribir de la forma:

$$I(t) = \frac{n_0}{\tau} \exp[-t / \tau] = \frac{n_0}{\tau_0} \exp[-E / KT] \exp\left[-t / \tau_0\right] e^{-E / KT} \quad (1)$$

Si ahora consideramos una superposición de los procesos anteriores debido a una distribución en energía de los metaestables según

$n_0(E) dE$,

la expresión anterior se transforma en:

$$I(t) = \int_0^{\infty} \left(\frac{n_0(E)}{\tau_0} \right) \exp[-E / KT] \exp\left[-t / \tau_0\right] e^{-E / KT} dE \quad (2)$$

Si suponemos una distribución exponencial de metaestables la forma $n_0(E) = N_0 e^{-E/E_0}$, entonces I puede escribirse como:

$$I(\beta) = \frac{N_0}{\tau_0 \alpha} \int_0^{\infty} \exp(-\beta e^{-x} - \mu x) dx, \quad (3)$$

con

$$x = \alpha E$$

$$\alpha = 1 / KT$$

$$\beta = t / \tau_0$$

$$\mu = 1 + KT / E_0$$

La integral es, por definición⁶:

$$\beta^{-\mu} \gamma(\mu, \beta)$$

donde $\gamma(\mu, \beta)$ es la Función Gama Incompleta, que tiene la siguiente representación en serie⁶:

$$\gamma(\mu, \beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! (\mu + n)} \beta^{(\mu+n)} \quad (4)$$

Así:

$$I(\beta) = \frac{N_0}{\tau_0 \alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!(\mu + n)} \beta^n \quad (5)$$

Un gráfico del desarrollo completo de $I(\beta)$ en escala doble logarítmica revela que, efectivamente, la intensidad de luminiscencia tiene una cinética de la forma $I \propto t^{-1}$ en un amplio rango de tiempos, lo que puede verse en la Fig. 6.

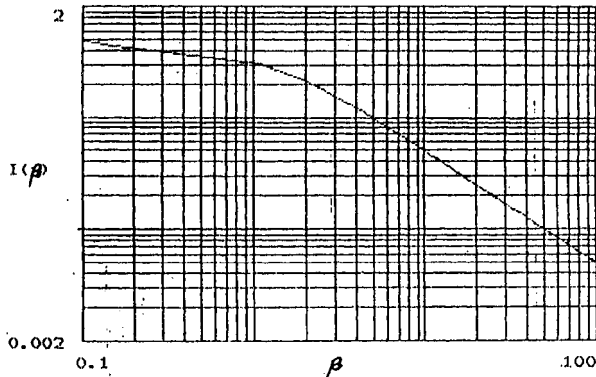


Fig. 6: Gráfico logarítmico de la intensidad de luminiscencia a partir de la ec. (5), donde puede verse la dependencia en t^{-1} para tiempos largos (pendiente $m = -1$).

III. CONCLUSIONES

El acuerdo entre estos cálculos y las medidas experimentales sugieren la existencia de una estructura interna en el nivel metaestable. La misma es de hecho revelada por experimentos de termoluminiscencia, donde el cristal es calentado por medio de una "rampa" de temperatura mientras se monitorea la luminiscencia desde el nivel T_{2g} , obteniéndose el resultado mostrado en la Fig. 7.

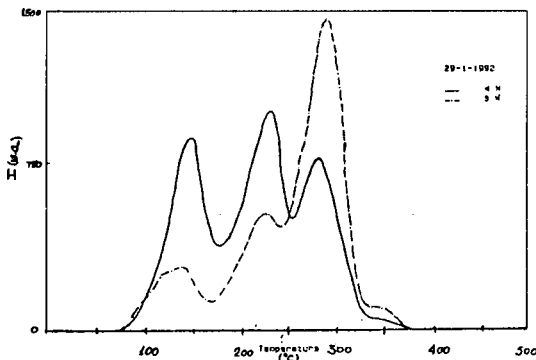


Fig. 7: Intensidad de termoluminiscencia en $KCl:Eu^{2+}$, excitado con la tercera y cuarta armónica de un láser de $Nd:YAG$ (1064 nm).

La distribución de estados que puede calcularse en base a los resultados de termoluminiscencia es más compleja que la simple distribución exponencial supuesta en este trabajo. La búsqueda de un modelo más desarrollado continúa activamente.

Los haluros alcalinos dopados con tierras raras muestran un proceso luminiscente tardío llamado afterglow, con una cinética de decaimiento no exponencial del tipo $I \propto t^{-1}$. Se muestra aquí que es posible interpretar estos resultados en base a una distribución en energía de estados metaestables, cuya frecuencia de transición depende de la temperatura.

REFERENCIAS

1. Merkle L., Powell R. and Wilson T. *J.Phys. C:Solid State Physics* **11**, 3103 (1978).
2. Aguirre de Carcer, Iñigo. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Dto. de Física Aplicada, Univ. Autónoma de Madrid (1989).
3. Muñoz Santiuste, Juan Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Dto. de Física Aplicada, Univ. Autónoma de Madrid (1991).
4. Meggers, W.F. *Rev. Mod. Phys.* **14**,96 (1942).
5. Dekker A. *Solid State Physics*, Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall Inc. (1955).
6. Gradshteyn I.S., Ryzhik I.M. *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press Inc. (1980).