



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Investigación en Física

**ESPECTROSCOPIA LUMINISCENTE DE CRISTALES
DE CsBr DOPADOS CON Eu^{2+} Y Mn^{2+}**

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta

Elizabeth Téllez Flores

Hermosillo, Sonora

Junio del 2013

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Dedicatoria

A mi familia.

Agradecimientos

A todos los que me apoyaron para realizar este trabajo. A mi familia por siempre estar unidos. A mi director de tesis, Dr Raul Aceves Torres. Al Dr. Brown por facilitarnos usar el sistema de difracción de rayos X (Este trabajo fue parcialmente financiado por grants MAA 2009-11 (SEP, México) y CB-2007-83648-F (CONACYT, México)). A CONACYT por darme apoyo económico, Y a mis amigos que me ayudaron en todo.

Contenido

Lista de Figuras	vii
INTRODUCCION	ix
1. ANTECEDENTES Y ASPECTOS TEORICOS	1
1.1. Cristales Halogenuros Alcalinos	1
1.2. Estructura cristalina de CsBr	2
1.3. Impurezas de Eu^{2+} en la matriz de CsBr	3
1.4. Impurezas de Mn^{2+} en la matriz de CsBr	4
1.5. Aspectos generales de la teoría de campo cristalino	5
2. DESARROLLO Y TECNICAS EXPERIMENTALES	14
2.1. Crecimiento de cristales	14
2.2. Arreglo Experimental	16
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	18
3.1. Estructura de los cristales	18
3.2. Fotoluminiscencia	20
3.2.1. Luminiscencia de CsBr:Eu^{2+}	20
3.2.2. Luminiscencia de CsBr:Mn^{2+}	24

3.2.3. Luminiscencia de CsBr:Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	32
4. Análisis y Discusión de resultados	37
4.1. Cristales dopados con Eu ²⁺	37
4.2. Cristales dopados con Mn ²⁺	40
4.3. Cristales co-dopados con Eu ²⁺ y Mn ²⁺	41
5. CONCLUSIONES	43

Lista de Figuras

1.2.1.Celda unitaria del cristal de bromuro de cesio CsBr.	2
1.3.1.Representación esquemática del dipolo Eu^{2+} -Vc en una red de CsBr. . .	4
1.4.1.Representación esquemática del dipolo Mn^{2+} -Vc en una red de CsBr. . .	6
1.5.1.Diagrama esquemático utilizado para el cálculo del efecto del campo cristalino en la estructura CsBr:Eu ²⁺	7
1.5.2.Diagrama usado para el cálculo del potencial en la impureza de Eu pro- ducido por los iones halógenos.	8
1.5.3.Representación esquemática del rompimiento de la degeneración de los niveles D del ion de Eu^{2+} por efecto del campo cristalino.	13
2.2.1.Diagrama a bloques del espectrómetro Fluorolog FL3-22 de Horiba, Jovin- Yvon.	17
3.1.1.Espectros de difracción de rayos X de los cristales Q de CsBr:Eu ²⁺ , CsBr:Mn ²⁺ y CsBr:Eu ²⁺ ,Mn ²⁺ . La difracción reportada para la estruc- tura CsBr se puede observar por las líneas verticales en la parte inferior de la figura.	19
3.2.1.Espectros de emisión con longitud de onda de excitación en 365nm, para un cristal de CsBr:Eu ²⁺ AG y Q.	21
3.2.2.Descomposición en curvas gaussianas (líneas a trazos) y en suma (línea sólida) con la PL (círculos sólidos) obtenidos del cristal de CsBr:Eu ²⁺ Q.	22

3.2.3.Espectro de excitación de CsBr:Eu ²⁺ Q con longitud de onda de emisión en 430nm.	23
3.2.4.Asignacion de las bandas de excitacion para las bandas de emision de Mn ²⁺ , a 520, 525 y 534nm de los cristales CsBr:Mn ²⁺ , CsBr:Eu ²⁺ ,Mn ²⁺ y KBr:Mn ²⁺ , respectivamente.	26
3.2.5.Espectro de emisión con energia de excitación en 365nm, recién crecidos AG y Q de CsBr:Mn ²⁺	27
3.2.6.Espectro de excitación a RT con emisión en 520 nm de un cristal Q de CsBr:Mn ²⁺ . Las líneas indican los niveles de energía.	28
3.2.7.Espectros de emisión con enegia de excitacion como se indica en la figura de CsBr:Mn ²⁺	29
3.2.8.Espectros de emisión con enegia de excitacion como se indica en la figura de CsBr:Mn ²⁺	30
3.2.9.Espectros de emisión con enegia de excitacion como se indica en la figura de CsBr:Mn ²⁺	31
3.2.10Expectros de emision AG y Q de CsBr:Eu ²⁺ ,Mn ²⁺ con excitacion en 365nm.	33
3.2.11.Espectro de excitación a RT de los cristales Q con longitud de onda 520nm de CsBr:Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	34
3.2.12Espectro de excitacion y emision a 15K de CsBr:Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	35
3.2.13Espectros de emision de los cristales Q a TA de los cristales CsBr:Eu ²⁺ ,Mn ²⁺ , CsBr:Eu ²⁺ y CsBr:Mn ²⁺ con longitud de emision en 365nm.	36

INTRODUCCION

La investigacion de las propiedades luminiscentes de materiales HA ha sido muy intensa desde la segunda mitad del siglo pasado y se han aprovechado para el desarrollo y uso en diversas aplicaciones. Entre estas aplicaciones tenemos las lamparas fluorecentes que basan su operacion en la absorcion de la luz UV que posteriormente es remitida como luz blanca, laseres de estado solido cuya emision depende de la creacion de centros de color que a su vez se inducen por radiacion ionizante [1], detectores de radiacion ionizante (centelladores) cuyo funcionamiento se basa en la conversion de radiacion de alta energias en radiacion usualmente en la region UV del espectro electromagnetico [2], y paneles fotoestimulables para su uso como placas reusables de grabado y lectura para imagenes digitales de rayos X que basan su operacion en el proceso luminiscencia fotoestimulada (PLS) [3]. En fosforos emisores de luz blanca, la "temperatura de color" es fuertemente dependiente de las intensidades relativas de los colores basicos (rojo, verde, naranja) emitidos por el material, de tal forma que la disminucion de uno de ellos producira una sensacion que va del blanco calido ($\sim 2900\text{K}$) al blanco diurno ($\sim 5500\text{K}$) pasando por el blanco frio ($\sim 4100\text{K}$). Este ultimo color producido por la disminucion de intensidad de la componente roja. La forma mas comun para mejorar el espectro de emision de los dispositivos de iluminacion es el co-dopado de los materiales fosforos involucrados en la emision de la luz blanca. En un trabajo reciente, se ha reportado que los fosforos YAG:Ce y TAG:Ce usados como diodos emisores de luz (LED) blanca recuperan la emision roja agregando al material impurezas de Eu^{3+} .

En los ultimos años los cristales de CsBr:Eu^{2+} han demostrado ser buenos materi-

ales para ser utilizados como placas de imágenes digitales para radiografía de Rayos X [5 – 7]. En particular, placas de imagenes de CsBr:Eu²⁺ con estructura de aguja muestran buena sensibilidad y característica de resolución [7].

Las propiedades espectroscópicas de CsBr:Eu²⁺ muestran principalmente dos bandas de emisión en la región azul (410 -450 nm) y verde-amarillo (475-600 nm) [9]. La emisión azul alcanzando un máximo en 431 nm esta relacionada con los dipolos de Eu²⁺-V_C mientras que la emisión verde-amarillo con un máximo en 516 nm con fases agregadas de Eu²⁺. La comparación de las características luminiscentes de CsBr:Eu²⁺ con el fosforo amarillo convencional basado en Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ para aplicaciones en diodos emisores de luz (LED's) blanca [10], hace que el fosforo con materiales basado en CsBr:Eu²⁺ sea adecuado como una alternativa de LED. Actualmente, la investigación de nuevos materiales, métodos y tecnologías es un área muy activa en el desarrollo de nuevos y mas eficientes LED basados en fósforos orgánicos o materiales semiconductores [5 – 11]. En la actualidad, los LED blancos has sido incorporados a una gran variedad de aplicaciones, una muy importantes es la iluminación general, pero también las hay como monitores de pantalla plana (FPD), etc, y su uso crece rápidamente debido a las demandas de las nuevas tecnologías. Como se sabe, un LED de luz blanca se puede crear mediante la mezcla de la luz emitida por un material de fósforo (Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ YAG:Ce siendo el mas conocido) y con la luz azul remanente del LED (generalmente el semiconductor InGaN) usado para excitar el fosforo amarillo.

Desafortunadamente este tipo de LED difiere de la luz natural debido a la deficiencia de color en la region del rojo. En aplicaciones de iluminación es importante formar una emisión de azul al rojo para reproducir el espectro continuo del sol en la region visible. Para cumplir con estas condiciones las emisiones con espectros en color verde y rojo han sido estudiados [14, 16 – 17].

Recientemente se han desarrollado materiales orthosilicate activados con iones de Eu²⁺ y Mn²⁺ los cuales han resultado ser buenos materiales que muestran emisiones en el rango verde al rojo [20]. Otros fósforos co-dopando con iones de Eu²⁺ y Mn²⁺ en diferentes compuestos [21 – 24] han sido estudiados como potenciales candidatos como

LED blancos. En estos fósforos co-dopados muestran dos bandas anchas en la region azul otra naranja con longitud de onda de excitacion en la region UV, [18, 21]. La mezcla de las emisiones azul y naranja forma aproximadamente la luz blanca. Mediciones de vida media en fósforos $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Mn^{2+} han demostrado transferencia de energia lo que origina luz naranja [24].

El presente trabajo es un estudio experimental de las características espectroscópicas de los fósforos CsBr:Eu^{2+} , CsBr:Mn^{2+} , $\text{CsBr:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$. Los experimentos realizados son medidas de emisión y excitación a diferentes temperaturas. Las características estructurales se obtuvieron con difracción de rayos X. En el capitulo uno se presentan los antecedentes teóricos mas relevantes para el desarrollo de la presente investigacion. En el capitulo dos se hace una descripcion general de la síntesis de los cristales y técnicas utilizadas para el estudio de sus propiedades. Los resultados experimentales se describen en el capitulo tres, el capitulo cuatro presenta el análisis y discusión de resultados, y por ultimo en el capitulo 5 se muestran las conclusiones.

Capítulo 1

ANTECEDENTES Y ASPECTOS TEORICOS

1.1. Cristales Halogenuros Alcalinos

El estudio de propiedades luminiscentes de cristales halogenuros alcalinos (HA) han sido investigadas desde el siglo pasado debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas y a que su sencilla estructura permite el desarrollo de modelos teóricos que sirven de base para el estudio de sistemas más complejos. Los compuestos HA cristalizan en las estructuras cúbica centrada en las caras (fcc) representada por el compuesto cloruro de sodio (NaCl) y la cúbica centrada en el cuerpo (bcc) que es representada por el compuesto cloruro de cesio (CsCl). Los materiales HA son compuestos iónicos que se forman por la atracción electrostática entre los iones alcalinos positivos o cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y los iones negativos halógenos o aniones (F^- , Cl^- , Br^- , I^-). Los elementos alcalinos pertenecen al grupo I de la tabla periódica, con una energía de ionización baja lo que favorece la pérdida del único electrón de la capa *s* de su configuración electrónica para así formar los cationes.

Por su parte, los elementos halógenos pertenecen al grupo VII de la tabla periódica

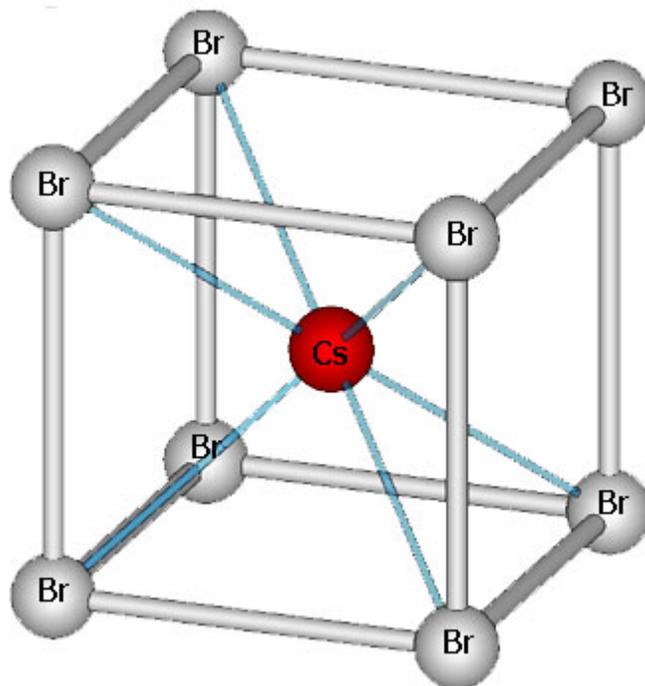


Figura 1.2.1. Celda unitaria del cristal de bromuro de cesio $CsBr$.

los cuales tienen una alta afinidad electrónica que les permite capturar fácilmente el electrón faltante en su órbita más externa y formar un ión halógeno (anión) de capa completa.

1.2. Estructura cristalina de $CsBr$

El compuesto de bromuro de cesio consiste de igual número de iones de Cs y de Br colocados en las esquinas de una red bcc tal que cada ion tiene 8 iones contrarios como sus vecinos cercanos. La estructura cristalina del $CsBr$ se puede describir como dos redes cúbicas simples interpenetradas, de tal forma que uno de los iones de una red se ubica en el centro del cubo formado por los iones opuestos, como se ilustra en la Figura 1.2.1. La distancia interiónica para el cristal de $CsBr$ es 4.29 \AA .

1.3. Impurezas de Eu^{2+} en la matriz de CsBr

Los compuestos puros de CsBr son transparentes en la parte visible del espectro electromagnético, característica que se modifica por la introducción de iones de impureza (dopante) en la red cristalina del material. En este caso, las propiedades ópticas y luminiscentes se modifican y se presentan absorciones y emisiones en la región donde el material era transparente. Cuando esto sucede se dice que el dopante es un defecto ópticamente activo y el material se convierte entonces un material fósforo. La posición de las bandas de absorción y de emisión dependen de los niveles de energía del ion considerado dentro de la matriz, que desdobra y modifica el espectro energético correspondiente al ion libre debido a su interacción con el entorno cristalino. El estudio de las propiedades ópticas de los HA dopados con diferentes impurezas nos permite conocer el efecto sobre los niveles electrónicos del ión producido por la red cristalina. En la sección 1.5 se hace una breve estudio-descripción del efecto del campo cristalino para el caso de un material con simetría octahédrica.

Cuando una impureza de europio se introduce en la red de CsBr , el ion de Eu^{2+} sustituye un ion de Cesio. Debido a que los iones de europio son divalentes y los de cesio monovalentes, se produce una descompensación local de carga la cual se neutraliza por la creación de una vacancia de catión en la subred de cationes. Esta vacante de ion positivo puede ocupar diferentes posiciones alrededor de la impureza divalente.

Experimentos de EPR en cristales HA dopados con impurezas de Eu^{2+} establecieron que la vacancia de catión (V_C) se encuentra en una posición de primeros vecinos ocupando un sitio de simetría cúbica [9], Rubio et al [27 – 28]. La pareja Eu^{2+} - V_C se conoce como dipolo de europio y es el defecto mayoritario cuando hay una distribución uniforme de impurezas. La figura 1.3.1 muestra el dipolo de Eu^{2+} en una red de CsBr .

La estructura electrónica del átomo de europio $[\text{Xe}]4f^75d^06s^2$ al perder sus dos electrones s forma el ion divalente Eu^{2+} de capa f interna incompleta típica de los iones lantánidos a los que pertenece. El espectro de absorción del ion Eu^{2+} en cristales HA

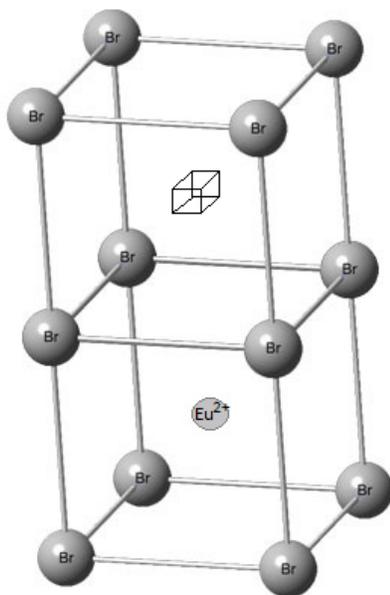


Figura 1.3.1. Representación esquemática del dipolo Eu^{2+} -Vc en una red de CsBr.

consiste de dos bandas anchas que se ubican principalmente en la región UV del espectro electromagnético [26]. La excitación del ion de Eu^{2+} con longitudes de onda ubicada en cualquiera de las dos bandas de absorción produce una banda ancha de emisión cuya posición se ubica en la región visible del espectro y depende fuertemente del cristal huésped donde el ion Eu^{2+} ha sido incorporado. Esta luminiscencia es la misma ya sea que la excitación se dé en la región de alta o de baja energía [26].

1.4. Impurezas de Mn^{2+} en la matriz de CsBr

El espectro de EPR de cristales de HA dopados con iones de Mn^{2+} sugieren la presencia de iones de Mn^{2+} sustitucionales en cristales "quenched" [30 – 31]. Espectros de excitación de la emisión de iones aislados de Mn^{2+} en cristales halogenuros alcalinos AG y Q con estructura tipo NaCl ha sido reportada por F. Rodríguez et al [32] y M.

Moreno et al. [33]. La estructura electrónica del átomo de manganeso $[\text{Ar}]3d^54s^2$ al perder sus dos electrones s forma el ion divalente Mn^{2+} con 5 electrones en su capa incompleta d . Cuando un ion aislado de Mn^{2+} se coloca en un ambiente cúbico se dan a lo más nueve transiciones del campo cristalino en el rango óptico del espectro electromagnético. Las transiciones provienen del estado base ${}^6\text{A}_1$ y los nueve cuartetos de spin de la configuración d^5 en simetría cúbica. Estas transiciones en el caso del ion libre son prohibidas por paridad y spin, pero la presencia del campo cristalino las convierte en parcialmente permitidas. La excitación con energía coincidente con estos picos de excitación da lugar a la banda de emisión ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ cuyo máximo típicamente se localiza en el rango 580-650 nm para cristales de coordinación 6:6 como es el caso de compuestos HA con la estructura del cloruro de sodio. En cristales con estructura tipo CsCl hay pocos estudios relativos al efecto del campo cristalino sobre los iones de Mn^{2+} . En estos cristales la coordinación es 8:8 y la V_C para asegurar neutralidad de carga se ubica a segundos vecinos ocupando un sitio de simetría cúbica. La figura 1.4.1 muestra el dipolo de Mn^{2+} en la red de CsBr.

1.5. Aspectos generales de la teoría de campo cristalino

Los espectros ópticos de HA con estructura tipo NaCl dopados con iones de Eu^{2+} se explican por el rompimiento del electrón $5d$ producido por el campo cristalino debido a los seis aniones ubicados en las seis esquinas del octaedro cuyo centro es el ion metálico de Eu^{2+} que sustituye al catión. La estructura electrónica del ion de europio divalente ($[\text{Xe}]4f^75d^0$) permite asignar las bandas de absorción a las transiciones $4f^7$ del estado base del ion de Eu^{2+} a los estados de configuración $4f^65d^1$. Los 5 orbitales d no son idénticos y se pueden dividir en dos conjuntos; tres orbitales t_{2g} de forma idéntica y dos

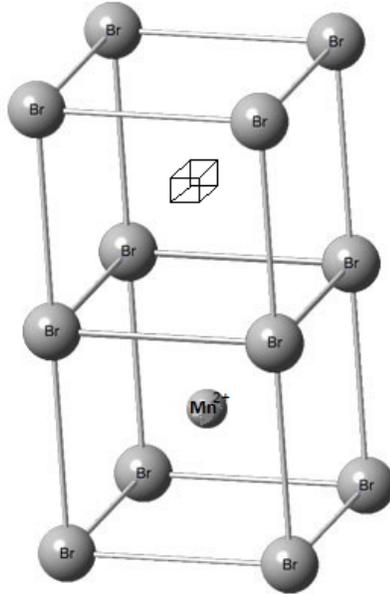


Figura 1.4.1. Representación esquemática del dipolo $Mn^{2+}-Vc$ en una red de $CsBr$.

orbitales e_g diferentes entre sí y a los orbitales t_{2g} como se muestra en la figura 1.5.3. Estas diferencias en los orbitales son los responsables del rompimiento de los niveles 5d por efecto del campo cristalino.

Podemos hacer un calculo similar para el caso del ion de Eu^{2+} en una red de $CsBr$. Como discutimos en secciones anteriores, el ion de Eu^{2+} se introduce en la red cristalina de $CsBr$ sustituyendo al ion alcalino Cs^+ . De esta forma, el ion Eu^{2+} tiene ocho iones de Br^+ como primeros vecinos. Consideremos el potencial $V(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ en un punto \mathbf{P} debido a las cargas puntuales de carga q en las ocho esquinas de un cubo en las posiciones (a, a, a) , $(-a, a, a)$, $(a, -a, a)$, $(a, a, -a)$, $(a, -a, -a)$, $(-a, a, -a)$, $(-a, -a, a)$ y $(-a, -a, -a)$, como se muestra en la figura 1.5.1. Escogiendo los ejes como se muestra en la figura anterior, podemos calcular el potencial V_A en el punto x, y, z producido por la carga q en (a, a, a) , como se muestra en la figura 1.5.2 .

Donde R es la posición de la carga q en el punto A , y \vec{r} es la posición que donde se calculara el potencial debido a la carga en A .

Esto es:

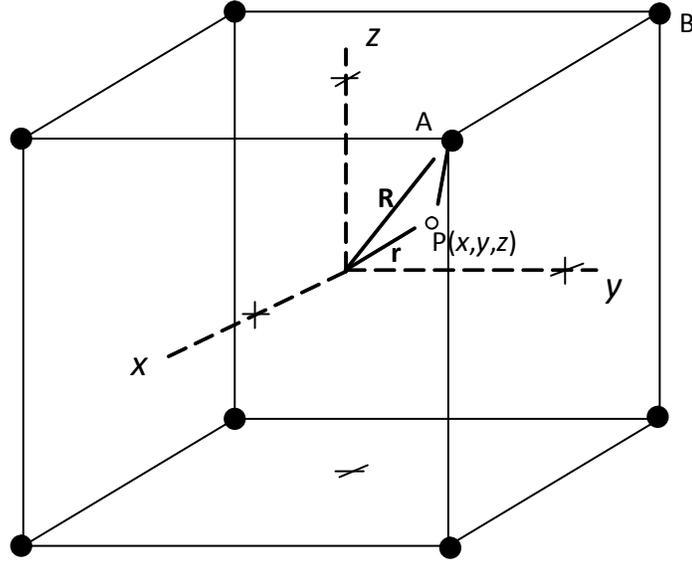


Figura 1.5.1. Diagrama esquemático utilizado para el cálculo del efecto del campo cristalino en la estructura CsBr:Eu^{2+} .

$$\vec{R} = a\hat{i} + a\hat{j} + a\hat{k}$$

$$\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$$

$$V_A = \frac{q}{|b|} = \frac{q}{|\vec{r}-\vec{R}|} = \frac{q}{[(x-a)^2+(y-a)^2+(z-a)^2]^{1/2}}$$

$$V_A = \frac{q}{[x^2+y^2+z^2+3a^2-2a(x+y+z)]^{1/2}} = \frac{q}{[A-2a(x+y+z)]^{1/2}} = \frac{q}{A^{1/2}[1-\frac{2a}{A}(x+y+z)]^{1/2}}$$

donde $A = x^2 + y^2 + z^2 + 3a^2$.

Haciendo $Y = -\frac{2a}{A}(x+y+z)$ podemos reescribir el potencial como:

$$V_A = -\frac{q}{A^{1/2}} \frac{1}{[1+Y]^{1/2}}$$

Desarrollando el binomio en serie de potencias podemos reescribir el potencial como:

$$V_A = q \left[\frac{1}{A^{1/2}} + \frac{a(x+y+z)}{A^{3/2}} + \frac{3}{2} \frac{a^2(x+y+z)^2}{A^{5/2}} + \frac{5}{2} \frac{a^3(x+y+z)^3}{A^{7/2}} + \frac{35}{2^3} \frac{a^4(x+y+z)^4}{A^{9/2}} \right. \\ \left. + \frac{63}{2^3} \frac{a^5(x+y+z)^5}{A^{11/2}} + \frac{231}{2^4} \frac{a^6(x+y+z)^6}{A^{13/2}} + \dots \right]$$

Como $A = x^2 + y^2 + z^2 + 3a^2 = r^2 + 3a^2$ entonces podemos escribir

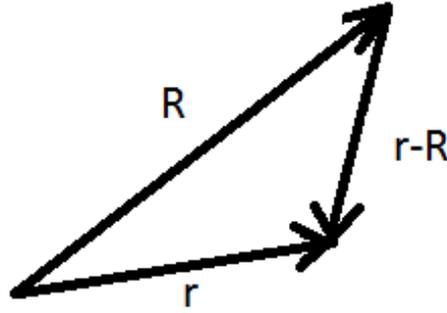


Figura 1.5.2. Diagrama usado para el calculo del potencial en la impureza de Eu producido por los iones halogenos.

$$\frac{A}{3a^2} = \frac{r^2}{3a^2} + 1 = 1 + X$$

siendo $X = \frac{r^2}{3a^2}$ teniendo asi

$$A = 3a^2(1 + X).$$

Como $X < 1$ y A aparece en la ecuacion para V_A como un binomio elevado a una potencia, podemos desarrollar nuevamente en serie de potencias como:

$$(1 \pm X)^m = 1 \pm mX + \frac{m(m-1)}{2!} X^2 \pm \frac{m(m-1)(m-2)}{3!} X^3 + \dots + (\pm 1)^n \frac{m(m-1)\dots(m-n+1)}{n!} X^n + \dots$$

$$\frac{1}{A^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{3a^2}} (1 + X)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{3a^2}} \left[1 - \frac{1}{2}X + \frac{3}{8}X^2 - \frac{15}{48}X^3 + \dots \right]$$

$$\frac{1}{A^{3/2}} = \frac{1}{\sqrt[3]{3a^2}} (1 + X)^{-3/2} = \frac{1}{\sqrt[3]{3a^2}} \left[1 - \frac{3}{2}X + \frac{15}{8}X^2 - \frac{105}{48}X^3 + \dots \right]$$

$$\frac{1}{A^{5/2}} = \frac{1}{\sqrt[5]{3a^2}} (1 + X)^{-5/2} = \frac{1}{\sqrt[5]{3a^2}} \left[1 - \frac{5}{2}X + \frac{35}{8}X^2 - \frac{315}{48}X^3 + \dots \right]$$

Asi sucesivamente para los terminos restantes de la expresi3n (3). Recordando que $X = \frac{r^2}{3a^2}$ y $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, podemos desarrollar cada termino en (3) de la siguiente forma:

Termino 1

$$\frac{1}{A^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{3a}}(1+X)^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{3a^2}} \left[1 - \frac{1(x^2+y^2+z^2)}{(2)(3a^2)} + \frac{3(x^2+y^2+z^2)^2}{(8)(9a^4)} - \frac{5(x^2+y^2+z^2)^3}{(2^4)(27a^6)} + \dots \right]$$

Termino 2

$$\frac{a(x+y+z)}{A^{3/2}} = \frac{a(x+y+z)}{\sqrt[3]{3a^2}}(1+X)^{-3/2} = \frac{a}{\sqrt[3]{3a^2}} \left[(x+y+z) - \frac{(x^2+y^2+z^2)(x+y+z)}{2a^2} + \frac{5}{24a^4}(x^2+y^2+z^2)^2(x+y+z) + \dots \right]$$

Termino 3

$$\frac{3a^2(x+y+z)^2}{(2)(A^{5/2})} = \frac{3a^2(x+y+z)^2}{(2)(\sqrt[5]{3a^2})}(1+X)^{-5/2} = \frac{3a^2}{(2)(\sqrt[5]{3a^2})} \left[\begin{array}{c} (x+y+z)^2 \\ -\frac{5}{6a^2}(x^2+y^2+z^2)(x+y+z)^2 \\ +\frac{35}{(8)(3a^2)^2}(x^2+y^2+z^2)^2(x+y+z)^2 - \dots \end{array} \right]$$

Termino 4

$$\frac{5a^3(x+y+z)^3}{(2)(A^{7/2})} = \frac{5a^3(x+y+z)^3}{(2)(\sqrt[7]{3a^2})}(1+X)^{-7/2} = \frac{5a^3}{(2)(\sqrt[7]{3a^2})} \left[(x+y+z)^3 - \frac{7}{6a^2}(x^2+y^2+z^2)(x+y+z)^3 + \dots \right]$$

Termino 5

$$\frac{35a^4(x+y+z)^4}{(2)^3(\sqrt[9]{A})} = \frac{35a^4(x+y+z)^4}{(8)(\sqrt[9]{3a^2})}(1+X)^{-9/2} = \frac{35a^4}{8(\sqrt[9]{3a^2})} \left[\begin{array}{c} (x+y+z)^4 \\ -\frac{9}{6a^2}(x^2+y^2+z^2)(x+y+z)^4 + \dots \end{array} \right]$$

Con estas expresiones, el potencial V_A en $r(x,y,z)$ debido a la carga en el vertice A, es:

$$\begin{aligned} V_A = & q \left(\frac{1}{\sqrt{3a^2}} \left[1 - \frac{1(x^2+y^2+z^2)}{(2)(3a^2)} + \frac{3(x^2+y^2+z^2)^2}{(8)(9a^4)} - \frac{5(x^2+y^2+z^2)^3}{2^4 27a^6} + \dots \right] \right. \\ & + \frac{a}{\sqrt[3]{3a^2}} \left[(x+y+z) - \frac{(x^2+y^2+z^2)(x+y+z)}{2a^2} + \frac{5}{24a^4}(x^2+y^2+z^2)^2(x+y+z) + \dots \right] \\ & + \frac{3a^2}{(2)(\sqrt[5]{3a^2})} \left[\begin{array}{c} (x+y+z)^2 - \frac{5}{6a^2}(x^2+y^2+z^2)(x+y+z)^2 \\ + \frac{35}{(8)(3a^2)^2}(x^2+y^2+z^2)^2(x+y+z)^2 - \dots \end{array} \right] + \\ & + \frac{5a^3}{(2)(\sqrt[7]{3a^2})} \left[(x+y+z)^3 - \frac{7}{6a^2}(x^2+y^2+z^2)(x+y+z)^3 + \dots \right] \\ & \left. + \frac{35a^4}{(8)\sqrt[9]{3a^2}} \left[(x+y+z)^4 - \frac{9}{6a^2}(x^2+y^2+z^2)(x+y+z)^4 - \dots \right] \right) \end{aligned}$$

El potencial en $\vec{r}(x,y,z)$ debido a las 8 cargas en los vertices del cubo será la suma de términos similares al potencial V_A . Sin embargo, debido a la simetría cúbica el potencial debido a la carga en $(-a,a,a)$, es $V_B = \frac{q}{[(-a-x)^2+(a-y)^2+(a-z)^2]^{1/2}}$, el cual es igual a aquel en $(-x,y,z)$ debido a la carga en (a,a,a) . Para todas las cargas, el potencial será la suma de todos los términos ocurriendo de las diferentes combinaciones $\pm x, \pm y, \pm z$. El resultado

es que todos los términos de grado impar se cancelan y los términos de potencia par se suman. Haciendo uso de algunas expansiones que se enlistan abajo y manteniendo términos hasta orden cuatro, tenemos que

$$(x + y + z)^2 = x^2 + y^2 + z^2 + 2(zy + xz + xy) = r^2 + 2(zy + xz + xy)$$

$$(x + y + z)^3 = x^3 + y^3 + z^3 + 3(zy^2 + xz^2 + yx^2 + yz^2 + zx^2 + zy^2) + 6xyz$$

$$(x + y + z)^4 = r^4 + 4r^2(xy + yz + zx) + 4(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) + 8(xy^2z + x^2yz + xz^2y)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$r^4 = x^4 + y^4 + z^4 + 2x^2y^2 + 2y^2z^2 + 2z^2x^2$$

los términos más relevantes en V_A son:

$$V_A = q \left(\frac{1}{\sqrt{3a^2}} \left[1 - \frac{1(r^2)}{(2)(3a^2)} + \frac{3(r^2)^2}{(8)(9a^4)} \right] + \frac{3a^2}{2(\sqrt[3]{3a^2})} \left[\frac{(r^2 + 2(zy + xz + xy))}{6a^2} + \frac{35(r^2)^2(r^2 + 2(zy + xz + xy))}{(8)(3a^2)^2} \right] + \frac{35a^4}{2^3(\sqrt[3]{3a^2})} \left[\frac{(r^4 + 4r^2(zy + xz + xy) + 4(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) + 8(xy^2z + x^2yz + xz^2y))}{6a^2} - \frac{9(r^2)((r^4 + 4r^2(zy + xz + xy) + 4(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) + 8(xy^2z + x^2yz + xz^2y))}{6a^2} \right] + \dots \text{terminos de orden impar}$$

Haciendo $d = \sqrt{3}a$ (distancia de cada carga al origen), los términos hasta cuarto grado se reducen a:

$$V_A = \left\{ \frac{1}{d} + \left[-\frac{r^2}{d^2} + \frac{3r^2}{6d^3} \right] + \left[\frac{35r^4}{8(9)d^5} - \frac{3(5)r^4}{2(6)d^5} + \frac{3r^4}{8d^5} \right] + \frac{35}{(8)(9)d^5} [2r^4 - 2(x^4 + y^4 + z^4)] \right\}$$

En esta relación los términos de potencia impar no se incluyeron ya que se mencionó antes, estos se cancelan por simetría.

Con este resultado podemos ahora calcular el potencial en el punto $\vec{r}(x,y,z)$ debido a las 8 cargas en las esquinas del cubo en (a,a,a) , $(-a,a,a)$, $(a,-a,a)$, $(a,a,-a)$, $(a,-a,-a)$, $(-a,a,-a)$, $(-a,-a,a)$ y $(-a,-a,-a)$, el cual será:

$$V = q \left\{ \frac{8}{d} + \left[\frac{35(8)r^4}{8(9)d^5} - \frac{3(5)(8)r^4}{2(6)d^5} + \frac{3(8)r^4}{8d^5} \right] + \frac{35(8)}{8(9)d^5} (2r^4 - 2(x^4 + y^4 + z^4)) \right\}$$

Reagrupando:

$$V = \frac{8q}{d} + \frac{70q}{9d^5} \left[\frac{3r^4}{5} - (x^4 + y^4 + z^4) \right]$$

Finalmente, expresando el potencial de la misma forma que se hace para el caso de cristales con estructura fcc, tenemos:

$$V = \frac{8q}{d} + D \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3r^4}{5} \right]$$

$$\text{con } D = -\frac{70q}{9d^5}$$

Esta ecuación es la forma que presenta el potencial cristalino dentro de una celda unitaria cúbica con parámetro de red a , típica de materiales con estructura bcc. Con este potencial podemos calcular la energía de perturbación de un electrón en el ión central usando la teoría de perturbaciones cuya expresión a primer orden es:

$$\int \Psi^* V \Psi d\tau \equiv \langle \Psi | V | \Psi \rangle$$

En esta ecuación Ψ es la función de onda atómica. Como nos interesa determinar la energía del nivel d del único electrón de un átomo central, esta función de onda se puede reemplazar por la función de onda de un electrón d y recordando que hay cinco orbitales ($m_l=2,1,0,-1,-2$) igualmente válidos el sistema tienen degeneración.

Sustituyendo V en la ecuación anterior

$$\langle \Psi(0) | V | \Psi(0) \rangle \equiv \langle \Psi(0) \left| \frac{8q}{d} + D \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3r^4}{5} \right] \right| \Psi(0) \rangle \equiv 6Dq$$

donde

$$q = \frac{2}{105} \int R_{nl}^2 r^4 r^2 dr$$

y

$$\Psi(0) = \Psi(m_l = 0).$$

De manera similar

$$\langle \Psi(01) | V | \Psi(1) \rangle \equiv \langle \Psi(-1) | V | \Psi(-1) \rangle = -4Dq$$

$$\langle \Psi(2) | V | \Psi(2) \rangle \equiv \langle \Psi(-2) | V | \Psi(-2) \rangle = Dq$$

$$\langle \Psi(-2) | V | \Psi(2) \rangle \equiv \langle \Psi(2) | V | \Psi(-2) \rangle = 5Dq$$

Resolviendo el determinante secular de la perturbación, las raíces son $E = -4Dq$ (triplete) y doblete $6Dq$, es decir, el término D quintuplemente degenerado se ha dividido en dos nuevos niveles. El más bajo de ellos es triplemente degenerado y el más alto es doblemente degenerado como se representa en la figura 1.5.3 a continuación. La separación entre este rompimiento de la degeneración del nivel D es responsable de las bandas de emisión observadas en cristales de CsBr dopados con europio. La diferencia de energía entre estos niveles se acostumbra representar como $\Delta = 10Dq$, que se considera una transición representada en teoría de grupos como $t_{2g} \rightarrow e_g$; esto es:

$$10Dq = \left| E(e_g) - E(t_{2g}) \right|$$

En el caso del ion de Mn^{2+} en coordinación 6:6 como en cristales con la estructura NaCl, el tratamiento del campo cristalino es similar al tratamiento de los iones de Eu^{2+} . La diferencia estriba en que los iones de Mn^{2+} tienen 5 electrones en su órbita d y las transiciones son prohibidas por paridad pero parcialmente permitidas por spin. Por su parte, en los iones de Eu^{2+} hay 7 electrones en los niveles f y las transiciones electrónicas son permitidas por paridad, lo que implica que las transiciones son del tipo $f \rightarrow d$. En ambos casos las transiciones electrónicas se dan hacia los niveles d . La presencia de 5 electrones d en Mn^{2+} hace que su espectro de absorción sea muy complicado, a diferencia del Eu^{2+} que solo presenta un electrón en el nivel d . Este electrón da lugar a un solo término espectroscópico ($2D$) mientras que en Mn^{2+} las configuraciones permitidas son ${}^2(D)$, ${}^2(P, D, F, G, H)$, ${}^4(P, F)$, ${}^2(S, D, F, G, I)$, ${}^4(D, G)$ y

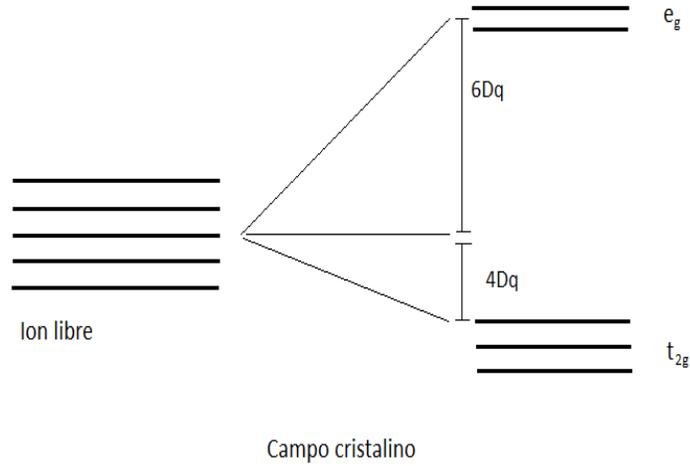


Figura 1.5.3. Representación esquemática del rompimiento de la degeneración de los niveles D del ion de Eu^{2+} por efecto del campo cristalino.

${}^6(\text{S})$ [34]. De estos términos, en la descripción del acoplamiento LS (interacción spin-orbita mucho menor que la interacción electrostática) a lo más nueve transiciones se observan en el rango 300-500 nm cuyo origen se asocia con los términos cuádrupletes ${}^4(\text{P}, \text{F}, \text{D}, \text{G})$.

En compuestos en coordinación 8:8 como en cristales con la estructura bcc del CsCl, el campo cristalino hace un efecto similar al caso de cristales con estructura fcc (coordinación 6:6), solo que ahora el grupo de estados e_g se sitúan a una energía menor que el grupo t_{2g} [34].

Capítulo 2

DESARROLLO Y TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Crecimiento de cristales

Los cristales de CsBr:Eu^{2+} , CsBr:Mn^{2+} y $\text{CsBr:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ se crecieron a partir de la fase líquida en ampollita de cuarzo. En el proceso de crecimiento la ampollita y el horno permanecen estacionarios y la temperatura del horno es gradualmente reducida hasta pasar por el punto de fusión de la sal previamente fundida.

Este método es una variante del método de crecimiento Bridgman y simplemente se conoce como crecimiento por gradiente de temperatura constante. Las sales que se utilizaron para la síntesis fueron Bromuro de Cesio (CsBr) con una pureza 5N y como dopantes EuCl_2 (4N) y MnCl_2 hidratado (5N). Las cantidades que se utilizaron fueron pesadas en una balanza analítica (OHAUS GA 110, con una resolución de 0.1mg), pesando en todos los casos 4 gr de CsBr y 0.1 y/o 0.3 % (en peso) para los dopantes de Eu^{2+} y Mn^{2+} , respectivamente. Las sales pesadas se mezclan en un mortero de ágata y se hace una molienda hasta obtener un polvo muy fino. Este procedimiento se realiza para provocar una mezcla uniforme del material para sintetizar e introducir en la ampollita

de cuarzo previamente preparada para recibir la sal para su fundido. Para la preparación de las ampollitas se selecciona un tubo de cuarzo de buen tamaño, cuidando lo más posible la limpieza del tubo, en particular de residuos de grasa que pudiera contaminar el cristal en preparación. En este procedimiento primero se sella un extremo y se le da una forma cónica con terminación en punta. Una vez vertida la sal en la ampollita, todo el sistema se calienta a 170 °C durante 6 hrs con el propósito de secar la mezcla y eliminar lo mayor cantidad posible la presencia de humedad en la ampollita. Durante el procedimiento de secado el sistema se conecta a una bomba de vacío mecánico para hacer más eficiente la extracción de humedad y también para producir vacío al interior de la ampollita cuando posteriormente se proceda con el sellado de la misma. Quedando la ampollita sellada y evacuada se introduce al horno durante aproximadamente 7 horas a una temperatura mayor de la temperatura del punto de fusión de CsBr (636°C). Posteriormente se disminuye gradualmente la temperatura a una velocidad de 0.33 °/min hasta llegar a 400 °C. En esta temperatura se apaga el horno y se deja enfriar naturalmente. Una parte fundamental del trabajo han sido los tratamientos térmicos realizados a las muestras de CsBr:Eu²⁺, CsBr:Mn²⁺, CsBr:Eu²⁺,Mn²⁺. Se analizaron las bandas de emisión mostrada por los cristales como función de la temperatura y tiempo de envejecimiento. Se observó que dichas bandas no cambian para tratamientos térmicos por debajo de 400 °C ni en tiempos menores a 500 hrs. Sin embargo, para tratamiento térmicos a 500 °C es suficiente 10 min para observar cambios en las bandas de emisión. Con estas observaciones, se hizo la caracterización óptica de los cristales en condiciones recién crecidos (AG, por sus siglas en inglés), es decir, cristales sin tratamiento térmico, como se obtienen directamente de la ampollita de crecimiento y “quenchedos” (Q). En este último caso los cristales Q reciben un calentamiento a 500 °C por 1 hr y posteriormente se enfrían bruscamente hasta temperatura ambiente. Este procedimiento se realiza con el propósito de distribuir uniformemente las impurezas en el cristal, de acuerdo a los resultados de Rubio et al. [37].

2.2. Arreglo Experimental

La estructura de los cristales de CsBr:Eu^{2+} , CsBr:Mn^{2+} y $\text{CsBr:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ fue identificada mediante experimentos de difracción de rayos X obtenidos en un difractómetro Bruker D8 advances. Estos experimentos se hicieron con el equipo existente en las instalaciones del Departamento de Geología de nuestra propia Institución. Para las medidas de difracción de rayos X (XRD) los cristales se molieron en el mortero de ágata hasta obtener muestras de tamaño microcristalino.

Los espectros de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en ingles) y excitación de fotoluminiscencia (PLE, por sus siglas en ingles) de los cristales estudiados fueron obtenidos usando un espectrómetro Fluorolog modelo FL3-22 (Horiba, Jobin-Yvon). El sistema está equipado con una lámpara de Xenón de 450 watts y consta de doble rejilla para los monocromadores de emisión y excitación, ambos con un rango 200-800 nm. En este sistema, la muestra se coloca de tal forma que la dirección de la luz de excitación sea perpendicular a la luz que será colectada y registrada por el fotomultiplicador después de pasar por el monocromador de emisión. Cuando se adquiere un espectro de excitación, el monocromador de excitación se barre sobre un rango de longitud de onda, mientras que la luminiscencia de la muestra es monitoreada a una longitud de onda (de emisión) fija. En un espectro de emisión el monocromador de excitación permanece en una longitud de onda fija mientras que el monocromador de emisión barre una región seleccionada de longitudes de onda. En la figura 2.2.1 se presenta el esquema del sistema del Espectrofluorómetro. En determinados experimentos de PL, además de las medidas a TA también fue necesario medir a 15K. Estos experimentos se hicieron colocando los cristales en un refrigerador de helio de ciclo cerrado (HC-2, APD Cryogenics).

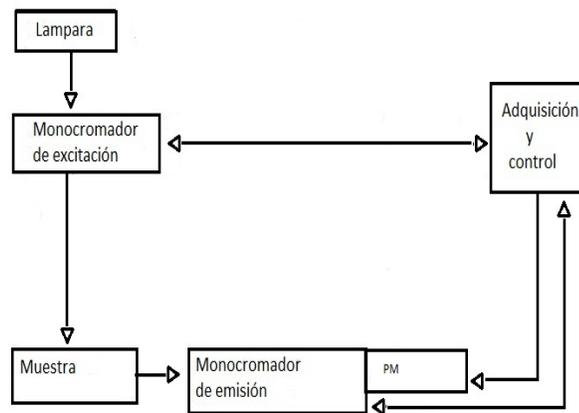


Figura 2.2.1. Diagrama a bloques del espectrómetro Fluorolog FL3-22 de Horiba, Jovin-Yvon.

Capítulo 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se muestran los resultados de fotoluminiscencia observados en los cristales simples y co-dopados de CsBr:Eu^{2+} , CsBr:Mn^{2+} y $\text{CsBr:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ y la estructura de los cristales que fue determinada por difracción de rayos X. Se obtuvieron espectros de excitación y emisión en cristales AG y Q, mayoritariamente a temperatura ambiente y también a 15K. Por claridad, el capítulo se organiza separando los resultados obtenidos para cada uno de los materiales estudiados.

3.1. Estructura de los cristales

Las mediciones de difracción de Rayos X (XRD) de los cristales de CsBr:Eu^{2+} , CsBr:Mn^{2+} y $\text{CsBr:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ en polvo se pueden observar en la figura 3.1.1. Los difractogramas de las muestras investigadas no muestran diferencias con los picos de difracción reportados para la estructura de CsBr puro como se puede observar por las líneas verticales de referencia en la misma figura [38]. Todos los espectros fueron obtenidos a RT. Estos

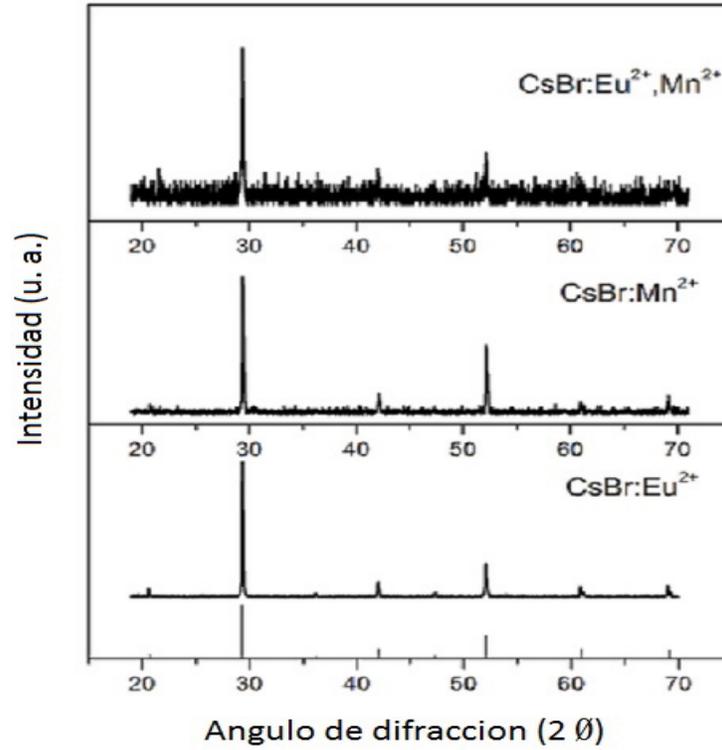


Figura 3.1.1. Espectros de difracción de rayos X de los cristales Q de CsBr:Eu²⁺, CsBr:Mn²⁺ y CsBr:Eu²⁺, Mn²⁺. La difracción reportada para la estructura CsBr se puede observar por las líneas verticales en la parte inferior de la figura.

resultados indican además que las concentraciones del dopado usado en la preparación de los materiales no modifican la estructura del material huésped.

3.2. Fotoluminiscencia

3.2.1. Luminiscencia de CsBr:Eu²⁺

La figura 3.2.1 muestra curvas típicas de PL de un cristal de CsBr:Eu²⁺ AG y Q con longitud de onda de excitación en 365 nm. En el cristal AG la curva de emisión se extiende en el rango de 400-650 nm y muestra claramente dos bandas anchas de emisión bien separadas e intensidades relativas muy diferentes con máximos aproximadamente en 431 nm (banda azul) y en 560 nm (banda verde). Por su parte, para el cristal Q la curva de emisión se reduce al rango de 400-550 nm y la banda azul muestra un corrimiento para ubicarse alrededor de 444 nm. Adicionalmente, la banda verde en 560 nm desaparece completamente debido al calentamiento rápido y en su lugar aparece una nueva banda de intensidad similar a la anterior con máximo alrededor de 480 nm que se traslapa con la banda de mayor intensidad en 444nm. La curva de PL del cristal Q se ajustó en energía a bandas gaussianas, y el resultado se muestra en la figura 3.2.2. Además de las bandas en 444 nm (2.79 eV) y 482 nm (2.57 eV), claramente se observa un hombro de baja intensidad en la región de alta energía en 406 nm (3.05 eV) la cual es necesaria para el ajuste completo de la curva de PL.

Estudios previos de espectroscopía luminiscente en cristales de CsBr:Eu²⁺ reportan varias bandas traslapadas las cuales se obtienen con diferentes longitudes de onda de excitación y tratamientos térmicos (TT) [9, 39]. En investigaciones las curvas de luminiscencia se relacionan con diferentes tipos de centros de agregados (AC) y con centros de dipolos aislados Eu²⁺-V_C (IDC) [9, 40, 50].

Mientras que una banda de emisión en 452 nm fue adscrita a un agregado tipo CsEuB₃ [39]. Previamente, una banda de emisión con máximo en 516 nm se relacionó a los iones de Eu²⁺ en la fase de CsEuBr₃ [9, 40]. En estos estudios el TT a 473K por más de un día provocó la aparición de nuevas bandas de emisión con máximos en 480 y 575 nm a expensas de la banda con máximo en 516nm.

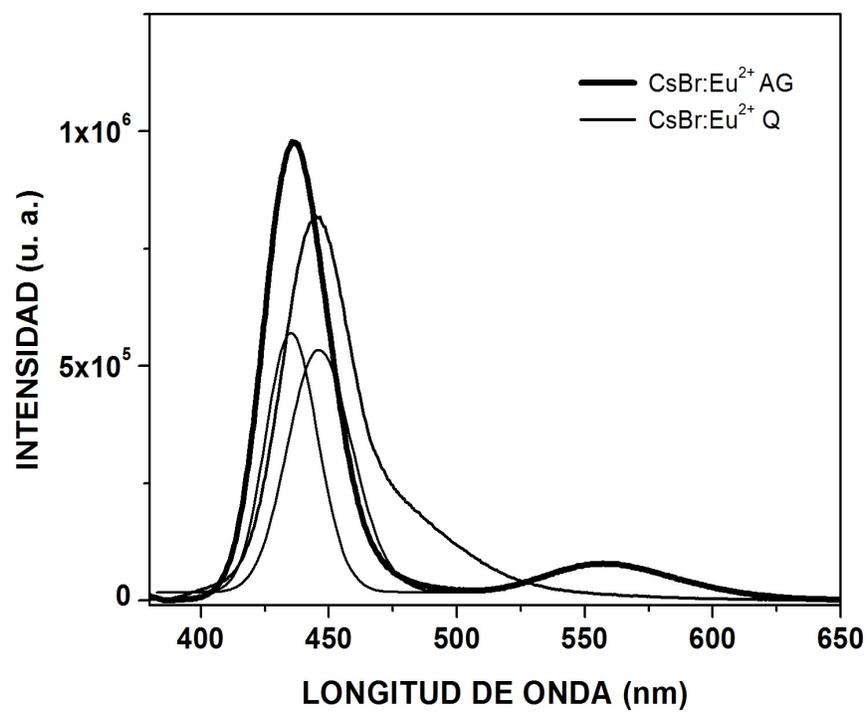


Figura 3.2.1. Espectros de emisión con longitud de onda de excitación en 365nm, para un cristal de CsBr:Eu²⁺ AG y Q.

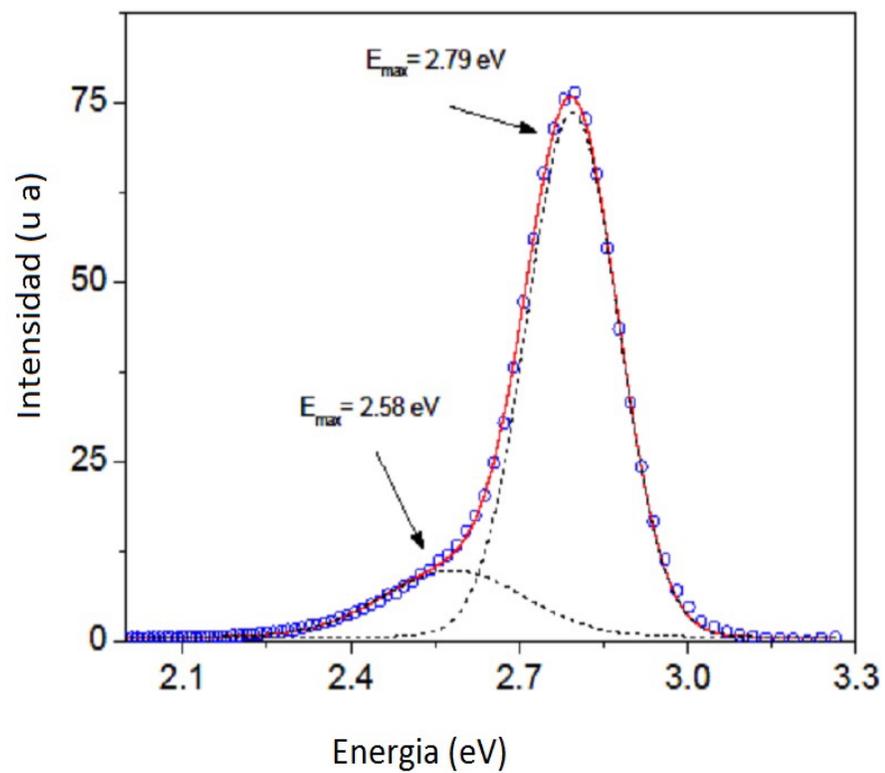


Figura 3.2.2. Descomposición en curvas gaussianas (lineas a trazos) y en suma (linea sólida) con la PL (circulos sólidos) obtenidos del cristal de CsBr:Eu^{2+} Q.

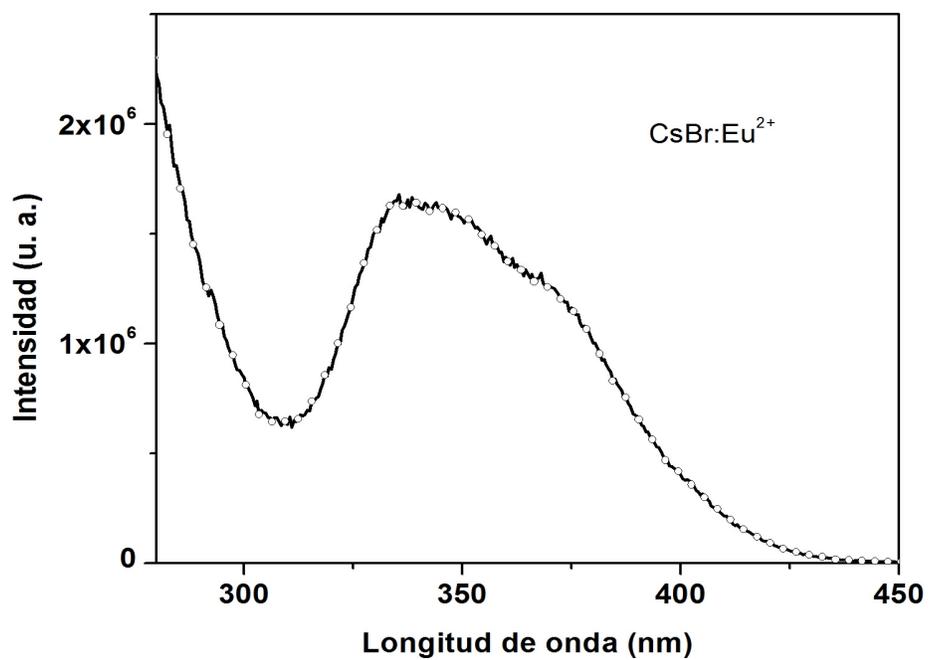


Figura 3.2.3. Espectro de excitación de CsBr:Eu²⁺ Q con longitud de onda de emisión en 430nm.

Al mismo tiempo también se observa un desplazamiento de la banda de 431 nm a 440 nm. Las estructuras de esos AC no son muy bien conocidas, pese a ello se les atribuyen estructuras tipo perovskita [7]. La emisión con pico en 480 nm fue relacionada a la fase Cs_4EuBr_6 pero la banda con pico en 575 nm no se le ha atribuido ningún tipo de estructura. Para los tratamientos térmicos arriba de 500 K la presencia de una banda a 409 nm probablemente esta relacionada con una fase estable o meta estable de EuBr_2 [7]. Es evidente que la dependencia de la PL en los TT refleja un proceso de formación de fases agregadas muy complejo. Sin embargo, según los resultados por S. Hesse et al. [39], probablemente el origen de las emisiones azul en el rango 431-440 nm y una emisión en 452 nm tengan origen en los defectos IDC y CsEuBr_3 , respectivamente. En la figura 3.2.3 se muestra el espectro de excitación de un cristal de CsBr:Eu^{2+} Q correspondiente a las banda de emisión con máximo en 430nm. De acuerdo a [9] esta banda se asocia a la banda de absorción de baja energía de los iones de Eu^{2+} relacionadas con la transición electrónica del estado base $4f^7$ al estado de configuración $4f^65d$ de los iones de Eu^{2+} .

3.2.2. Luminiscencia de CsBr:Mn^{2+}

El espectro de PL de los cristales AG y Q de CsBr:Mn^{2+} se muestran en la Figura 3.2.5. Claramente observamos una banda predominante de emisión verde con máximo en 525 nm. Adicionalmente, para el cristal AG se observa una emisión con un pico alrededor de 430 nm que desaparece después del Q. Como es bien conocido, el tratamiento de Q se realiza con el propósito de destruir fases agregadas que se puedan formar durante el crecimiento del material y en su caso distribuir los dopantes lo más uniforme posible. Por esta razón es de esperar que la banda en 430 nm muy probablemente se forme durante el proceso de crecimiento de CsBr:Mn^{2+} y con el Q se destruye para así mostrar la impureza de Mn^{2+} como dipolo aislado ($\text{Mn}^{2+}-V_C$).

En los cristales de CsBr:Mn²⁺ la banda de emisión en 520nm (banda verde) no es una típica emisión para cristales halogenuros alcalinos HA dopados con Mn²⁺. La emisión en HA con estructura tipo fcc representada NaCl corresponden a la transición electrónica ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ de MnBr₆⁻⁴ unidades en simetría octahédrica [33]. De hecho, los iones de Mn²⁺ son utilizados para obtener la emisión roja típica de los iones de Mn²⁺ de una gran cantidad de materiales [21 – 24]. Por otra parte, en cristales de KBr dopados con Mn²⁺, Marco de Lucas et al. [42] observaron una emisión verde con máximo en 520nm para el cristal con diferente TT. En base a los estudios de PL y PLE los autores relacionaron la emisión verde con precipitados de manganeso en coordinación tetrahédrica. En ese trabajo Marco de Lucas et al. mostraron la aparición de grupos de bandas en el espectro de excitación para la banda verde alrededor de 450, 370 y 280nm, los cuales provienen del rompimiento de los términos 4G , 4P , 4D , y 4F para iones libres del Mn²⁺ respectivamente.

En nuestro caso, la figura 3.2.6, muestra la PLE para la emisión en 520 nm en un cristal "Q" de CsBr:Mn²⁺. Claramente podemos distinguir tres grupos de bandas en los rangos 250-300, 350-400 y 425-500 nm con máximos en 278, 293, 365, 378,394, 440, 465 y 475 nm, los cuales son muy similares a las bandas reportadas por De Lucas et al. [42]. Con esta observación es posible asociar estas bandas de excitación a las transiciones de campo cristalino donde los picos de energía corresponden a la tetra-coordinación de los ligandos de Br- de iones de Mn²⁺ aislados. Así mismo, también podemos esperar que el origen de la banda de emisión verde corresponda a las transiciones ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ de Mn²⁺. La tabla I (figura 3.2.4) muestra las transiciones del campo cristalino y su asignación espectroscópica para el cristal de CsBr:Mn²⁺ y se compara con los resultados reportados por Marco de Lucas et al [42]. Las figuras 3.2.7, 3.2.8 y 3.2.9 muestran la emisión de los iones de Mn²⁺ con excitación en los diferentes picos de PLE de la figura 3.2.6. Lo más relevante es que independientemente de la longitud de onda de excitación la emisión siempre se localiza en 520 nm.

Asignación de la banda de excitación.	CsBr:Mn ²⁺	CsBr:Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	KBr:Mn ²⁺ [29]
	RT	15 K	14 K
	nm	nm	nm
⁶ A ₁ (S) → ⁴ T ₁ (G)	475	472-480	475
→ ⁴ T ₂ (G)	465	453-460	453
→ ⁴ A ₁ (G), ⁴ E(G)	440	437-441	437
→ ⁴ T ₂ (D)	394	390	388
→ ⁴ E(D)	378	377-382	374
→ ⁴ T ₁ (P)	365	364	362.5
→ ⁴ A ₂ (F)	293	292	291.5
→ ⁴ T ₁ (F)	-	-	-
→ ⁴ T ₂ (F)	278	277	276
Emission	520	525	534

Figura 3.2.4. Asignación de las bandas de excitación para las bandas de emisión de Mn²⁺, a 520, 525 y 534nm de los cristales CsBr:Mn²⁺, CsBr:Eu²⁺,Mn²⁺ y KBr:Mn²⁺, respectivamente.

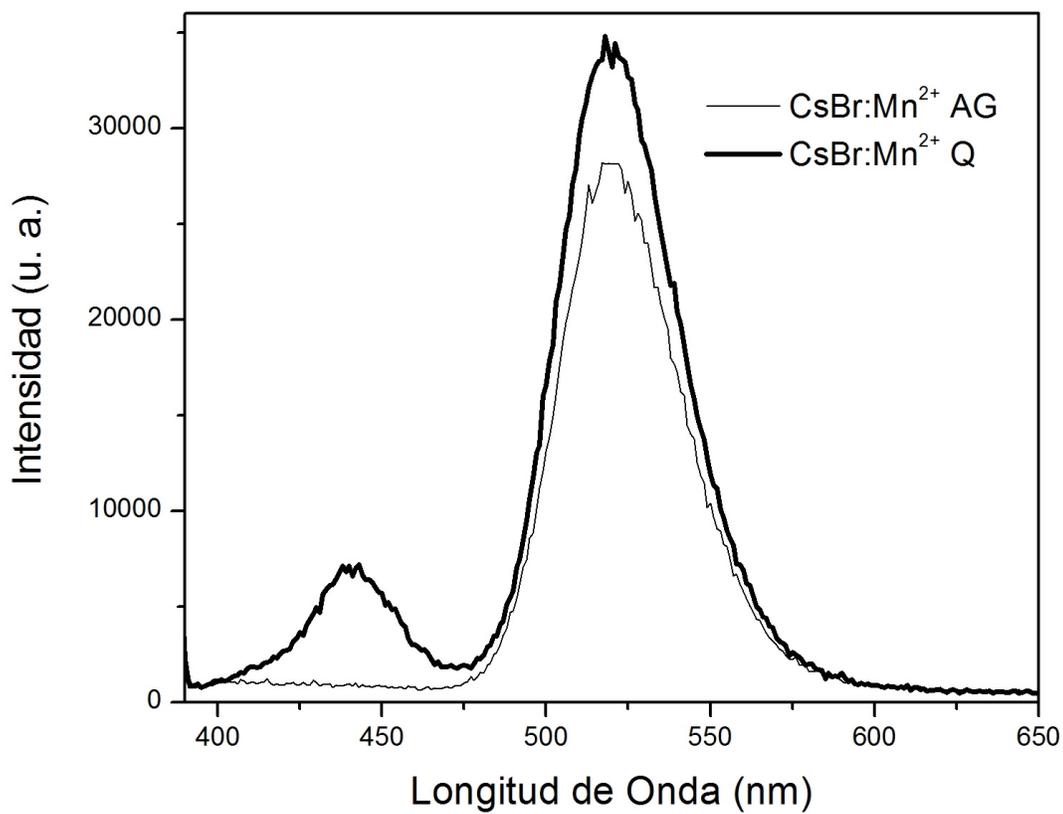


Figura 3.2.5. Espectro de emisión con energía de excitación en 365nm, recién crecidos AG y Q de CsBr:Mn²⁺.

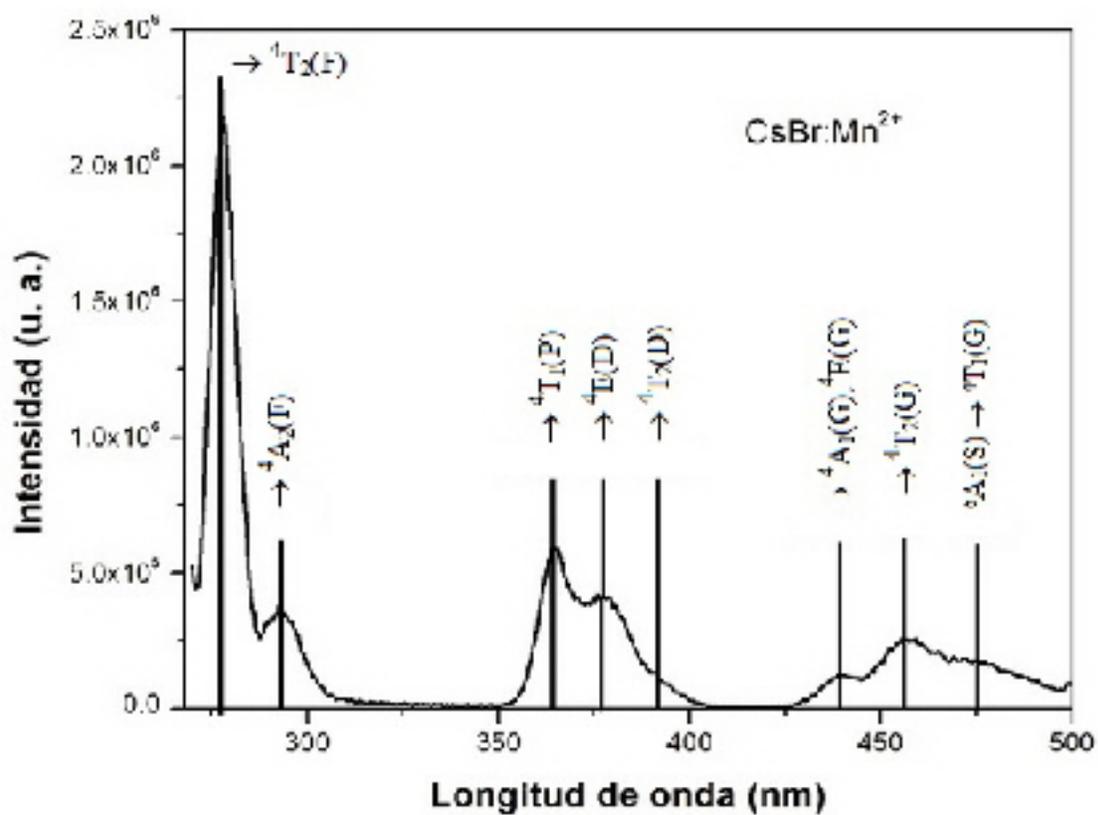


Figura 3.2.6. Espectro de excitación a RT con emisión en 520 nm de un cristal Q de CsBr:Mn²⁺. Las líneas indican los niveles de energía.

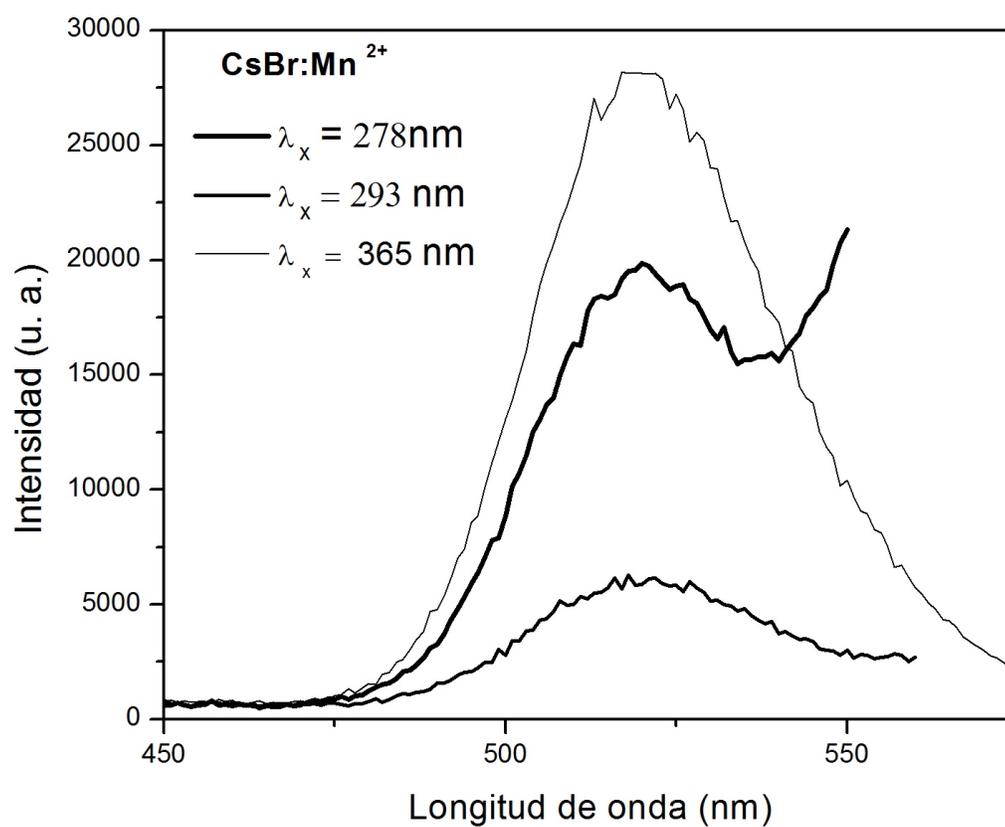


Figura 3.2.7. Espectros de emisión con energía de excitación como se indica en la figura de CsBr:Mn²⁺.

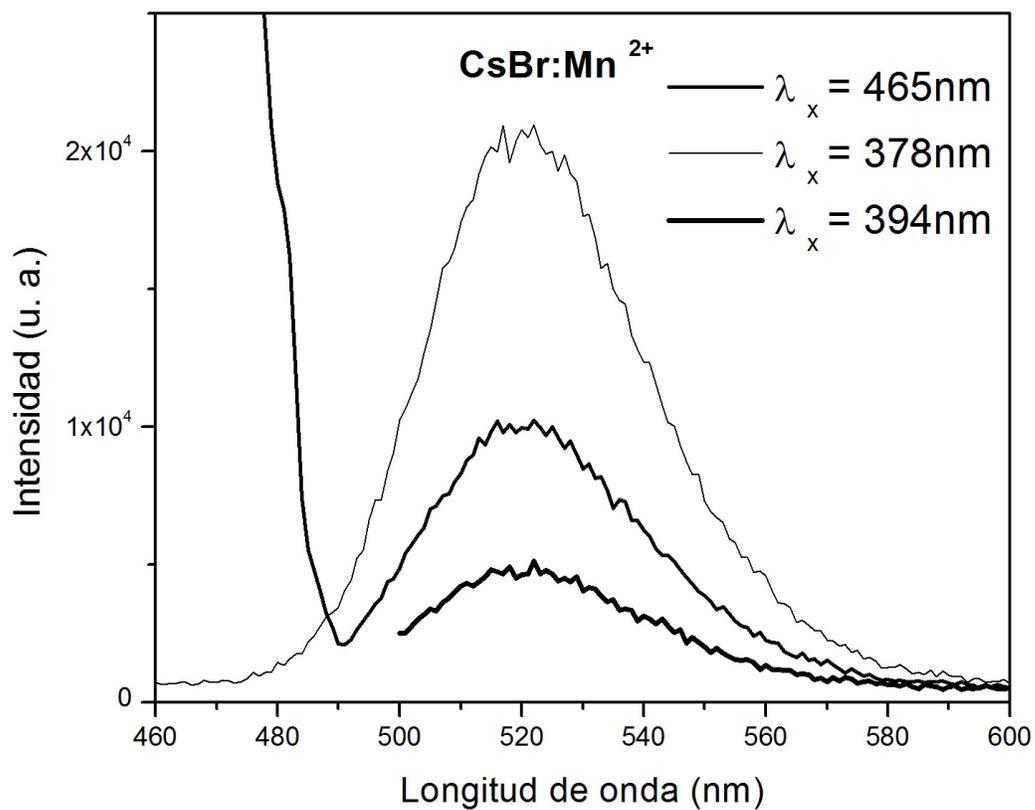


Figura 3.2.8. Espectros de emisi3n con enegia de excitacion como se indica en la figura de CsBr:Mn²⁺.

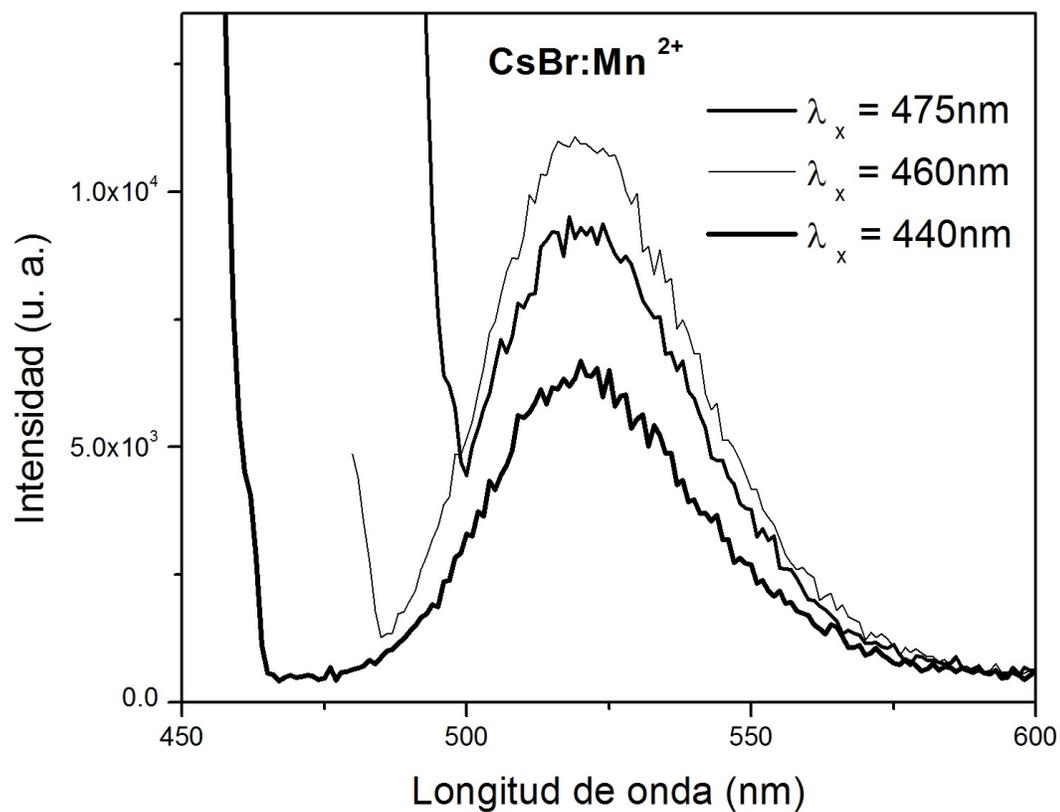


Figura 3.2.9. Espectros de emisión con energía de excitación como se indica en la figura de CsBr:Mn²⁺.

3.2.3. Luminiscencia de CsBr:Eu²⁺,Mn²⁺

Las curvas de PL de los cristales de CsBr:Eu²⁺,Mn²⁺ Q y AG con longitud de onda de excitación en 365 nm se muestran en la figura 3.2.10. La característica principal es la existencia de varias bandas traslapadas en el rango 400-650 nm.

Claramente distinguimos las emisiones azul, verde y verde-naranja, observadas en los cristales simplemente dopados con Eu²⁺ ó Mn²⁺. Podemos por lo tanto relacionar las emisiones del cristal doblemente dopado con las emisiones azul, verde y verde-naranja de los centros ICD y AC de los cristales dopados solo con iones de Eu²⁺ o con Mn²⁺ como se muestra en la figura 3.2.10.

La comparación del cristal doblemente dopado muestra diferencias importantes en el espectro de emisión para la muestra Q y AG, en relación a los espectros equivalentes del cristal dopado únicamente con iones de Eu²⁺. En el cristal doblemente dopado, el máximo de la banda azul prácticamente no cambia de posición en el cristal Q respecto a la muestra AG, a diferencia del cristal dopado solo con iones de Eu²⁺, donde se observa un fuerte corrimiento del máximo de emisión como se puede ver en la figura 3.2.13. Además, la luminiscencia verde en 560 nm probablemente no es por completo destruida por el Q. En su lugar, aparentemente un pequeño cambio en el máximo en 570 nm y una banda de baja intensidad en alrededor de 490 nm sugieren la presencia de las bandas en 575 y 480 nm. Por otro lado se observa un hombro de poca intensidad con máximo en 525 nm, lo que es evidencia de la incorporación de los iones de Mn²⁺ en el cristal co-dopado. Por otra parte el espectro de excitación a RT de los cristales Q de CsBr:Eu²⁺,Mn²⁺ obtenido con longitud de onda de emisión en 520 nm se muestran en la figura 3.2.11. A primera vista es evidente lo complejo del espectro de excitación del cristal doblemente dopado. Sin embargo, la comparación de los PLE de los cristales simplemente dopados con Eu²⁺ o Mn²⁺ como se puede ver en la figura ?? indica que el PLE del cristal doblemente dopado se forma por la combinación de los espectros de excitación para cada una de las impurezas independientes. En el rango 350-400 nm en la figura se observa con toda claridad el traslape de los niveles de baja energía del estado

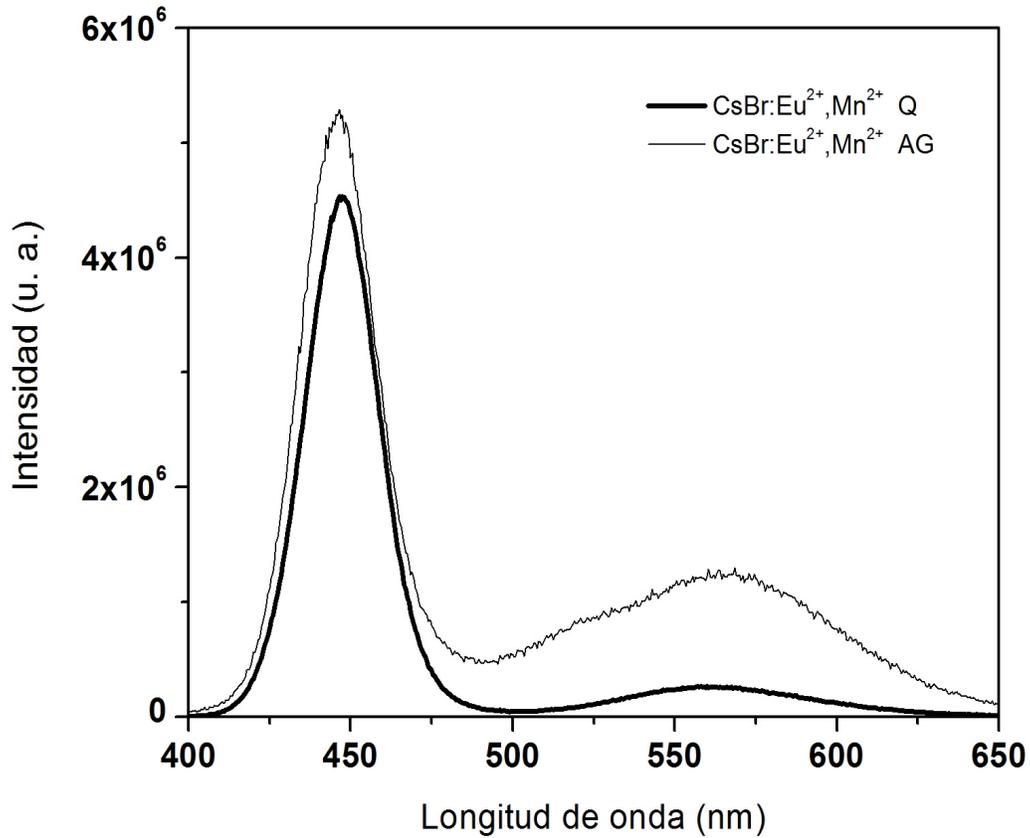


Figura 3.2.10. Espectros de emisión AG y Q de CsBr:Eu²⁺, Mn²⁺ con excitación en 365nm.

4f⁶5d(t_{2g}) atribuida a los iones de Eu²⁺ y con los términos ⁴P y ⁴D a los iones libres de Mn²⁺.

Para propósitos de comparación, las figuras 3.2.13 y ?? resumen el comportamiento de la PL y la PLE de los cristales Q de CsBr dopados con Eu²⁺ o Mn²⁺. Claramente se observa el comportamiento de la luminiscencia descrito en las secciones 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

La figura 3.2.12 muestra los espectros de emisión y excitación a 15 K de un cristal

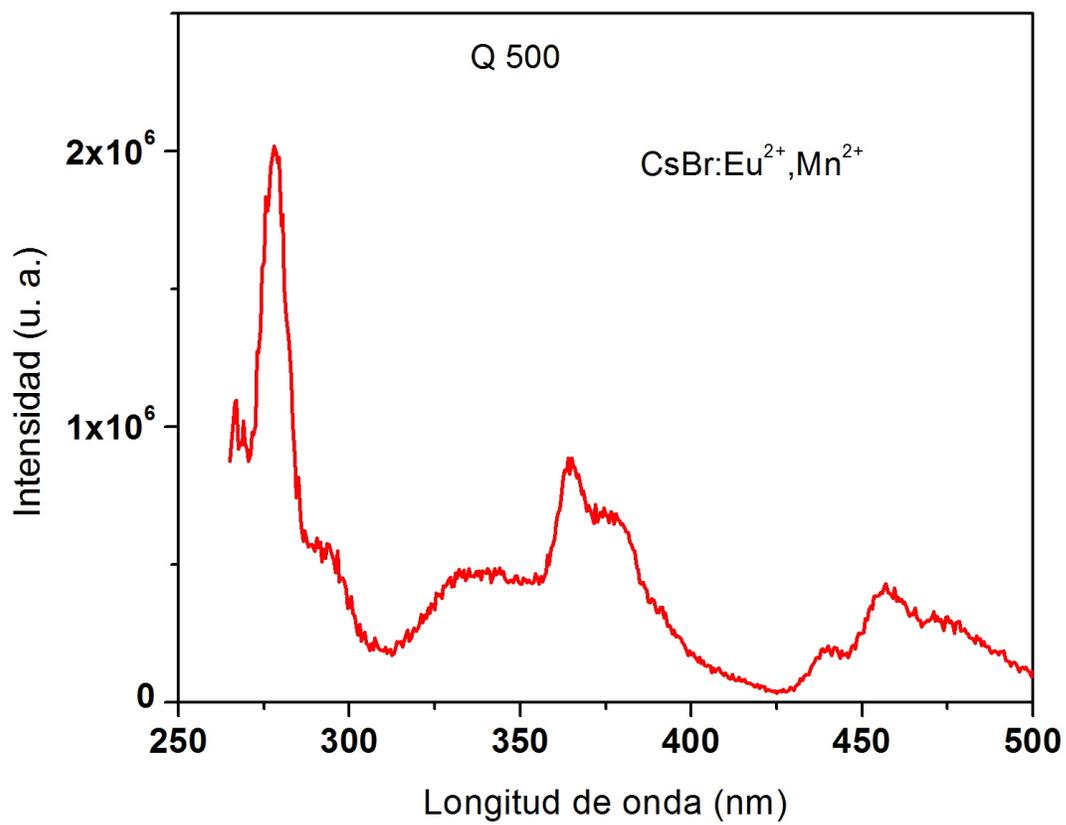


Figura 3.2.11. Espectro de excitación a RT de los cristales Q con longitud de onda 520nm de CsBr:Eu²⁺, Mn²⁺.

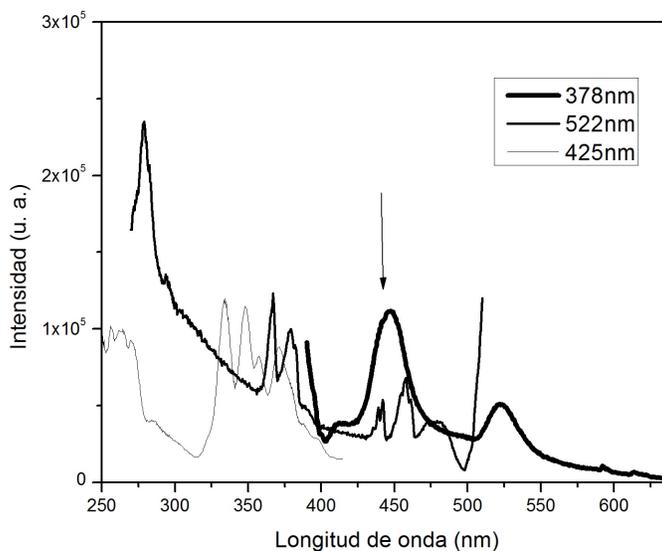


Figura 3.2.12. Espectro de excitación y emisión a 15K de $\text{CsBr:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$.

de $\text{CsBr:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$. La característica más notable de los espectros es la disminución de los anchos de las bandas de emisión. En el espectro de excitación de la emisión verde de manganeso se observa el traslape de la emisión $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de los iones de Eu^{2+} con las bandas de excitación alrededor de 375 nm (${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$) y 437 nm (${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1(\text{G}), {}^4\text{E}(\text{G})$) del ion de Mn^{2+} , al igual que el traslape de los niveles de mayor energía ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$ en 374 nm de Mn^{2+} y la región de menor energía de los orbitales t_{2g} de la banda de excitación de Eu^{2+} . La coincidencia de los cambios de pendiente en la banda de absorción con los niveles de Mn^{2+} es evidencia de un posible proceso de transferencia de energía $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. A baja temperatura no hay evidencia de las emisiones en 450 y 480nm en CsBr:Eu^{2+} observada a temperatura ambiente.

3.4x333.jpg

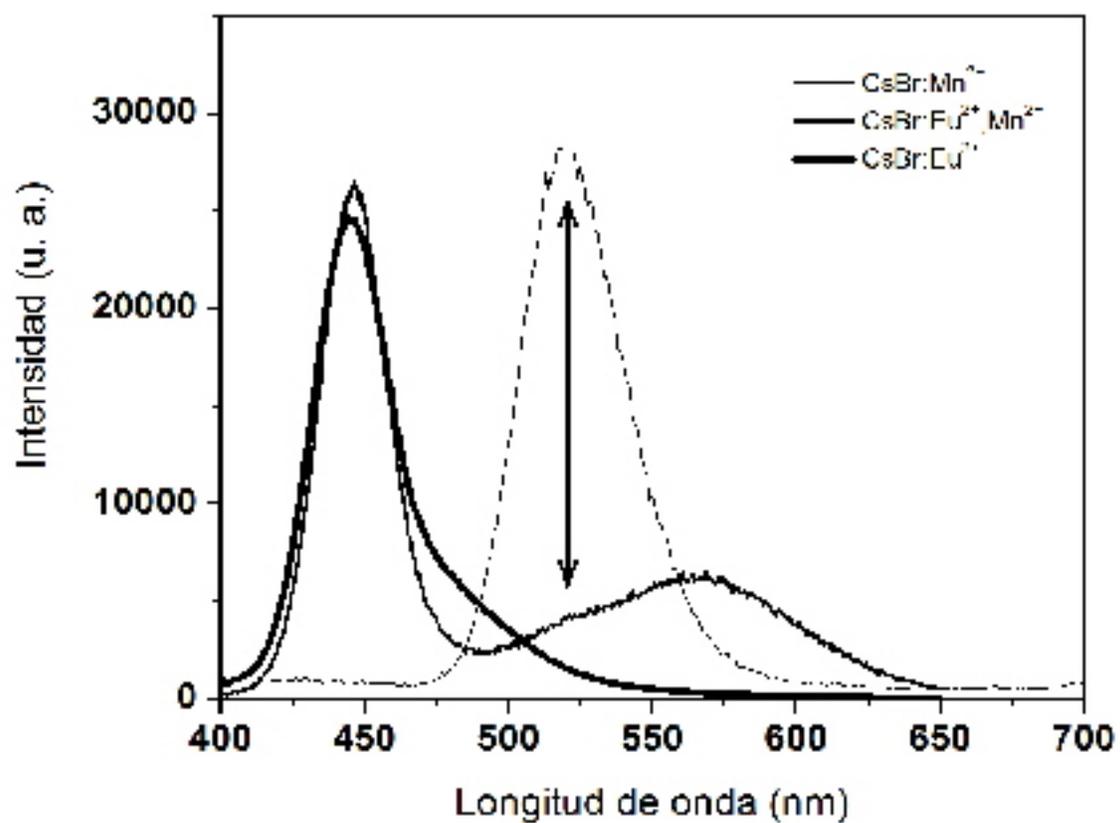


Figura 3.2.13. Espectros de emisión de los cristales Q a TA de los cristales CsBr:Eu²⁺, Mn²⁺, CsBr:Eu²⁺ y CsBr:Mn²⁺ con longitud de emisión en 365nm.

Capítulo 4

Análisis y Discusión de resultados

En este trabajo se han estudiados las propiedades espectroscópicas de cristales de CsBr dopados con impurezas de Eu^{2+} y Mn^{2+} . Los espectros de excitación y emisión de los materiales recién crecidos y tratados térmicamente se describen ampliamente en el capítulo anterior. El análisis y la discusión de esos resultados es el objetivo de este capítulo.

4.1. Cristales dopados con Eu^{2+}

El dopamiento de cristales de CsBr con impurezas de europio divalente da lugar a un conjunto de bandas de emisión traslapadas en el rango visible del espectro electromagnético. La complejidad y variedad de los defectos asociados a estos centros de emisión se observa claramente con los tratamientos térmicos que se realizan en los cristales dopados. El espectro de excitación en el rango de 310 a 425nm muestra la estructura típica (staircase) la cual corresponde a la banda de absorción de baja energía de los iones de Eu^{2+} [43]. La presencia de la banda azul con máximo en el rango 430-440 nm ha sido asociada con las transiciones $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de las impurezas de Eu^{2+} en centros de dipolos aislados $\text{Eu}^{2+}-V_C$. Sin embargo, aún en este defecto (aparentemente el más conocido) no hay una única posición asociada al máximo de la banda de emisión reportada en la

literatura [9, 40, 50]. Por un lado, en [9] Zorenko et al. ha reportado esta posición en 431 nm, mientras que el mismo Zorenko et al. en [43] reporta dicha posición en 434 nm. Por su parte, en [39] la misma transición se ha reportado en 440 nm y en un cristal con TT a 473 K se observa un corrimiento de la banda de 431 nm en la dirección de baja energía para ubicarse en alrededor de 442 nm [9].

Meanwhile, J. Zimmermann et al. reportaron una banda en 440nm [50]. En el presente estudio, la posición del pico de la banda azul del cristal AG en 436nm, se recorre a 444nm para el cristal Q. Debido a que en las muestras AG se espera que tenga centros de agregados, la emisión en 436nm se podría asociar a los iones de Eu^{2+} de estos AC y la emisión en 444nm a las transiciones electrónicas de los iones de Eu^{2+} en IDC. Esto ocurre porque al Q los cristales es un método que produce dipolos. Sin embargo las asignaciones para las emisiones en azul del Eu^{2+} mencionadas anteriormente, los picos para las diferentes posiciones de la banda se podría asociar a otro defecto de dipolo $\text{Eu}^{2+}-V_C$. En relación a los defectos de agregados, la situación es más compleja como se observa en las curvas de emisión de los cristales AG y Q. La rápida agregación que presentan los dipolos $\text{Eu}^{2+}-V_C$ aún a RT puede propiciar la formación de centros agregados de diferentes tipos.

Una explicación tentativa podría ser considerando la presencia de impurezas de oxígeno, donde se confirma la existencia en varias sales comerciales de CsBr, independientemente de la pureza [51]. En una red de CsBr: Eu^{2+} las impurezas de oxígeno han sido consideradas como una opción de compensación de carga de los iones de Eu^{2+} en IDC [52]. En este defecto, los iones de Br adyacentes a los iones de Eu^{2+} son remplazados por los iones de O_2 y entonces se forman los dipolos de $\text{Eu}^{2+}-\text{O}_2$. En nuestros cristales AG observando detenidamente la emisión azul en 436nm se mira un pequeño hombro del lado derecho de la banda. Entonces, haciendo un ajuste de funciones gaussianas, como se observa en la figura 3.2.2, sugiere la presencia de dos defectos asociados a los iones de Eu^{2+} con emisión en 432 y 442nm. La coincidencia de estas emisiones con las reportadas en [9, 40, 43, 50] sugiere dos diferentes compensaciones de carga de los iones divalentes de Eu^{2+} en la matriz monovalente de CsBr, los cuales son $\text{Eu}^{2+}-V_C$

(432nm) y $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^2$ (442nm). La existencia de dos tipos de IDC en el cristal AG podría ser debido a la baja concentración de Eu^{2+} y la contaminación de oxígeno, lo que es más probable en cristales de CsBr (en el material BaFBr: Eu^{2+} Spaeth et al. reporto 100ppm típicos de la contaminación de O^2 [53]). Entonces, en la muestra AG los dos IDC muestran intensidades similares, pero en cristales Q el dipolo de $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^2$ domina más. Lo cual podría ser debido a la pérdida de los dipolos de $\text{Eu}^{2+}-\text{V}_C$, proceso que no ha sido comprendido completamente. Por lo tanto, los resultados obtenidos en nuestro trabajo se pueden asignar a la presencia de estos dos dipolos $\text{Eu}^{2+}-\text{V}_C$ en la emisión en 436nm (AG) y la emisión en 444nm (Q) con el dipolo $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^2$. La banda que aparece alrededor de 480nm, Zorenko et al. reporto esta emisión para cristales con TT arriba de 473K [9]. Con base a esa investigación el autor postulo la existencia de nanocristales con estructura Cs_4EuBr_6 para dicha emisión. Y transiciones electrónicas $5d \rightarrow 4f^7$ de los iones de Eu^{2+} en esta nanoestructura.

Zorenko et al. [9] en base a resultados previos de difracción de RX en cristales de CsBr: Eu^{2+} [7, 41] y estudios de PL en cristales de CsBr: Pb^{2+} [45, 46] han postulado la existencia de nanocristales con estructura del tipo CsEuBr_3 y Cs_4EuBr_6 y relacionado las bandas de emisión a RT en 516 y 480 nm, respectivamente con esas fases. Los mismos autores relacionan una banda de emisión con máximo en 409 nm con una fase más estable de EuBr_2 . Estudios posteriores de la estructura de un cristal simple de CsEuBr_3 confirma la simetría octahédrica del material [40]. Sin embargo, en ese trabajo los mismos autores encuentran que la emisión de Eu^{2+} en la estructura CsEuBr_3 se origina de la transición electrónica $5d \rightarrow 4f^7$ y el máximo de la banda de emisión la reportan en 452 nm. Un resultado muy diferente al valor reportado por Zorenko et al. (516 nm) para la misma estructura [9]. Evidentemente la luminiscencia de los cristales de CsBr: Eu^{2+} muestran la formación de diversos centros de agregados de Eu^{2+} así como dipolos aislados. Sin embargo, muy probablemente solo las fases de CsEuBr_3 y los dipolos aislados de Eu^{2+} se pueden asignar a las emisiones en 452 y 430-440 nm, respectivamente. El origen de las bandas de emisión restantes que se observan en nuestros cristales AG y Q y también en la literatura (con máximos en 560, 516 y

480 nm) por el momento no es posible asignarlas con algún compuesto de europio. Sin embargo, como se ha mostrado en la literatura [45 – 46] para cristales dopados con Pb^{2+} diferentes TT producen AC del tipo CsPbBr_3 , Cs_4PbBr_6 , entonces se ha considerado que los AC que contribuyen a la PL de CsBr:Eu^{2+} se han adscrito con el mismo tipo de fases.

4.2. Cristales dopados con Mn^{2+}

La característica principal de la PL de cristales de CsBr:Mn^{2+} en muestras AG y Q es la banda verde en 520nm cuyo ancho medio y posición permanece sin cambio por el proceso de Q. La diferencia es una banda en 430nm de poca intensidad que se muestra en los cristales AG la cual desaparece por el Q. Obviamente esa banda se puede asociar a un CA de Mn^{2+} que se forma durante el proceso de crecimiento y cuya estructura es desconocida. Sin embargo, para propósitos del presente trabajo su existencia es irrelevante ya que nuestro interés es principalmente en cristales Q. El estudio de iones de Mn^{2+} en cristales HA con la estructura de CsCl es escaso y la revisión de la bibliografía sobre el tema no arrojó resultados previos para el caso de cristales de CsBr:Mn^{2+} , ya que la emisión verde en 520nm no es típica para iones de Mn^{2+} dopados en cristales HA. Por otra parte, una gran cantidad de estudios de espectroscopía óptica han sido reportados para iones de Mn^{2+} en cristales HA con la estructura NaCl los cuales corresponde a la transición electrónica ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ de MnBr_6^{-4} de simetría octahédrica, la emisión de los iones de Mn^{2+} típicamente se encuentra en el rango 580-650 nm [33]. En forma dipolar y formando CA se encuentra que cuando los iones de Mn^{2+} en la estructura fcc el campo cristalino genera un complejo espectro de absorción en el rango óptico cuyo origen se asocia con las transiciones de los electrones d en una simetría cúbica. La diferencia del espectro entre los CA o IDC de Mn^{2+} se refleja en la diferencia del 10Dq (ver sección 1.5) y la destrucción de una banda intensa en alrededor de 230 nm cuando la CA es destruido y se forma el IDC. K. Tewari et al. en cristales

$CsCl:Eu^{2+},Mn^{2+}$ atribuye las emisiones de los iones de Mn^{2+} con la fase Suzuki [54]. Recientemente en cristales de $KBr:Mn^{2+}$ se reportó una luminiscencia verde alrededor de 520 nm la cual no es una emisión típica en los cristales HA que involucran unidades $MnBr_6^{-4}$ de simetría octahedrica [42], por otro lado la emisión verde se relaciona en sistemas con unidades $MnBr_4^{-2}$ de simetría tetrahedricos debido a que el rompimiento por el campo cristalino y el 10Dq es menor que en estos sistemas que en aquellos para simetría cúbica [36]. La comparación de los espectros de excitación de la emisión verde en $KBr:Mn^{2+}$ [42] y en [36] de coordinación tetrahedrica con la obtenida en nuestros cristales de $CsBr:Mn^{2+}$ se muestra en la tabla 1. La coincidencia entre ambos espectros es notable lo cual sugiere que la emisión verde en $CsBr:Mn^{2+}$ puede deberse a un CA de Mn^{2+} con unidades $MnBr_4^{-2}$ de simetría tetragonal. La presencia de estos complejos puede ser explicada en una fase que pueda acomodar unidades de $MnBr_4^{-2}$ en su estructura cristalográfica. De acuerdo a la sugerencia por M. Moreno et al. [33] esta podría corresponder a la fase Cs_2MnBr_4 , como la estructura ortorrómbica K_2SO_4 . Es importante recordar que la estructura cristalina de $CsBr$ es bcc por lo que la fase Cs_2MnBr_4 deberá acomodarse en dicha estructura. Además, como se sugiere por la luminiscencia del cristal de $CsBr:Mn^{2+}$ AG y Q, el centro agregado es una fase muy estable que se forma durante el crecimiento y la temperatura de Q (500 C) no es suficiente para deshacerlo.

4.3. Cristales co-dopados con Eu^{2+} y Mn^{2+}

La luminiscencia de las emisiones en un rango de 460-650nm traslapadas azul y verde-naranja de los iones de Eu^{2+} y la banda verde de Mn^{2+} obtenidas con longitud de onda de excitación en 360 nm del cristal de $CsBr$ doblemente dopado sugiere la existencia de centros de agregados similares a aquellos que se forman en los cristales simplemente dopados con Eu^{2+} (480nm) ó Mn^{2+} (520nm), y en consecuencia la coexistencia de los CA en el cristal co-dopado (570nm). Los AC relacionados a la emision con maximo en

570nm es desconocida. Es importante mencionar que la emisión en 565nm del cristal CsBr:Eu²⁺ AG se transforma cuando el cristal es Q (480nm). Por lo tanto, las bandas de emisión en 565-570nm del cristal dopado con Eu²⁺ y las bandas del cristal co-dopado (AG y Q) se puede decir que son muy semejantes. Desafortunadamente no se ha encontrado el origen de esas bandas, por lo cual no podemos asociarlo a los defectos debido a los iones de Eu²⁺. La banda azul que muestra estos cristales alrededor de 444nm son muy parecidas. Para el cristal co-dopado la PLE en 525nm se forma por la combinación de los espectros de PLE de los cristales dopados solo con iones de Eu²⁺ y Mn²⁺. Esto significa que en el cristal co-dopado no se forman AC relacionados a las impurezas Eu²⁺ y Mn²⁺. Durante el crecimiento de estos cristales se producen defectos separados similares a los defectos que se obtienen para los cristales de Eu²⁺ y Mn²⁺. Por otra parte en la figura 3.2.12 se observa la luminiscencia a 15 K del cristal co-dopado obtenida con excitación en 378nm, la cual muestra las bandas de emisión de Eu²⁺ y Mn²⁺ bien separadas. En la misma figura aparece la PLE para las emisiones de Mn²⁺ (522nm) y Eu²⁺ (425nm). Sin embargo el espectro de excitación de la emisión de Mn²⁺ en 522nm no da clara evidencia de la presencia del espectro de excitación de Eu²⁺. Esto podría significar que la emisión se produce por la excitación directa de los iones de Mn²⁺ y no a través de un proceso de transferencia de energía como es común en otros sistemas dopados con iones de Eu²⁺ y Mn²⁺ [20 – 21, 23 – 24]. La figura 3.2.12 muestra una notable coincidencia entre los espectros de emisión de Eu²⁺ y de excitación de Mn²⁺. En el espectro de emisión de Eu²⁺ alrededor de 440nm se observa un cambio de pendiente que coincide exactamente con el nivel ⁴A₁(G), ⁴E(G) de los iones de Mn²⁺. Además en 460nm sucede un efecto especial ahora con el nivel ⁴T₂(G) de Mn²⁺. Evidentemente estas observaciones requieren un estudio más detallado antes de que el proceso de transferencia de energía pueda ser descartado.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Se estudiaron las propiedades de luminiscencia de los cristales CsBr a RT y 15K dopados y co-dopados con iones de Eu^{2+} y Mn^{2+} . En el cristal $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ se observó las siguientes bandas azul y verde-naranja. La banda azul fue asignada a los dos IDC $\text{Eu}^{2+}-V_C$, $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^2$ y nanocristales con estructura Cs_4EuBr_6 . Mientras que el origen de la banda verde-naranja alrededor de 565-570nm por el momento no es posible identificarla. En los cristales $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ se observó una banda verde en 520nm y fue asignada al origen de AC de iones de Mn^{2+} con unidades de MnBr_4^{-2} de simetría tetrahedricos. En el cristal co-dopado los iones de Mn^{2+} favorecen la formación de los dipolos $\text{Eu}^{2+}-\text{O}^2$ y para estabilizan los AC, por lo cual eso no depende del TT donde es observado. En el cristales $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ no se observó proceso de transferencia de energía entre los iones de Eu^{2+} y Mn^{2+} . Los resultados obtenidos nos lleva a que los iones de Eu^{2+} y Mn^{2+} forman AC y IDC. Por otro lado se podría asociar un posible proceso de transferencia de energía, si traslapamos las emisiones a 15K de Eu^{2+} y Mn^{2+} , con sus respectivos niveles de energía $^4\text{A}_1(\text{G})$, $^4\text{E}(\text{G})$ y $^4\text{E}(\text{G})$ y $^4\text{T}_2(\text{G})$. Sin embargo es necesario estudiar con más detalle para confirmar la hipótesis.

Bibliografía

- [1] Laser Systems, part 2. Group VIII Advanced Materials and Technologies Volumen 12, 2008,pp. 141-147.
- [2] H. Nanto, A. Nishimura, M. Kuroda, Y. Takei, Y. Nakano, T. Shoji, T. Yanagita, S. Kasai, Nucler Instruments and Methods in Physics Research Seccion A: Accelerators, Spectrometers, Detector and Associated Equipment. 580 (1), 2007 278-281.
- [3] S. Zazuborich, Radiation Measurements 33 (2001) 699-704.
- [4] Mirosław Batentschuk, Andres Osvet, Gabi Schierning, Andreas Klier, Jürgen Schneider and Albrecht Winnacker, Radiation Measurements 38 (4-6), (2004) 539-543
- [5] Paul Leblans, Dirk Vandenbrouke and Peter Willems 2011 Materials (ISSN 1996-1994) 4, 1034.
- [6] A.R. Cowen, A.G. Davis and S.M. Kengylics, Clin. Radiol. 62 (2007) 1132-41.
- [7] F. Loncke,H. Vrielinck, P. Matthys, F. Callens, J.P. Tahon and P. Leblans, Appl. Phys. Lett. 92, (2008) 204102.
- [8] B. Schmitt, M. Fucks, E. Hell, W. Kneupfer, P. Hackenschmied, and A. Winnacker, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 191, (1-4)(2002) p 163-167.
- [9] Yu. V. Zorenko, R. M. Turchak, W. Gryk, M. Grinberg, J. Luminiscence, 106 (2004) 313.

- [10] Lee Seonghoon, Soo Yeon Seo, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) J85-J88
- [11] “A europium (III) organic ternary complex applied in fabrication of near UV-based white emitting diodes” H. Wang, P. He, S. Liu, J. Shi and M. Gong, *Applied Phys. B-Laser and Optics* 97 (29), 2009, 481-487.
- [12] “Ultraviolet light induced with light emission in Ag and Eu³⁺ co-doped oxyfluoride glasses”, Guo H (Guo, Hai), Wang XF (Wang, XiaoFeng), Chen JD (Chen, DinDeng) and Li F (Li, Fang), *Optics Express* 18 (18), (2010), 18900-18905.
- [13] Luminescence properties of blue La_{1-x}Ce_xAl(Si₆-ZAlZ)(N₁₀-ZOZ) (Z⁻¹) oxynitride phosphor and their application in white light-emitting diode”, Kohsei Takahashi, Naoto Hirotsuki, Rong-Jun Xie, Masamichi Harada, Ken-ichi Yoshimura and Yoshitaka Tomomura, *Appl. Phys. Letters* 91, (2007) 091923-1,-?
- [14] “Tailoring of clusters of active ions in sintered nanoporous silica gel glass for white light luminescence”, Yang, LY (Lang, Luyun), Dai, NL (Dai, Nengli), Liu, ZJ (Liu, Zhijun), Jiang, ZW (Jiang, Zuowen), Peng, JG (Peng, Jinggang); Li, HQ (Li, Haiqing); Li, JYY (Li, Yinyan); Yamashita, M (Yamashita, Masaru); Akai, T (Akai, Tomoko), *Journal of Materials Chemistry*, 21(17), 2011, 6274-6279
- [15] “Tunable-white-light-emitting nanowire sources”, Seo K (Seo, Keumyoung; Lim T (Lim, Taekyung); Kim S (Kim, Sangdan); Park HL (Park, Hong-Lee) and Ju S (Ju, Sanghyun), *Nanotechnology*, 21(25), (2010), 255201.
- [16] “Room-Temperature Red Emission From a p-Type/Europium-Doped/n-Type Gallium Nitride Light-Emitting Diode Under Current Injection”, *Applied Physics Express* 2(7), (2009), 071004.
- [17] “Phosphor-free white light-emitting diode with laterally distributed multiple quantum wells”, Il-Kyu Park, Ja-Yeon Kim, Min-Ki Kwon, Chu-Young Cho, Jae-Hong Lim and Seong-Ju Park, *Applied Phys. Letters* 92 (2008), 091110.

- [18] "Phosphor converted Three-band white LED" Young-Duk Huh, Jong-Yun Park, Seok-Soon Kweon, Ji-Hyun Kim, Jong-Gyu Kim, and Young Rag Do, Bull. Korean Chem. Soc., 25(10), (2004) 1585-1588.
- [19] "New Phosphor converted Three-band white LED's. Material Design Concepts" M. Mikami, H. Watanabe et al. 2009 IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 1 012002.
- [20] Nam-Sik Choi, Kwang-Won Park, Boo-Won Park, Xin-Min Zhang, Jong-Su Kim, Patrick Kung, Seongsin Margaret Kim, Journal of Luminescence 130 (2010) 560-566.
- [21] "Luminescent properties of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ as a potential phosphor for UV-LED-based white LEDs's", Guo, C (Guo, C.); Luan, L (Luan, L.); Ding, X (Ding, X.); Zhang, F (Zhang, F.); Shi, FG (Shi, F.G.); Gao, F (Gao, F.); Liang, L (Liang, L.), Appl. Phys. B-Laser and Optics 95(4), (2009) 779-785.
- [22] "luminescent properties of Mn^{2+} Co-doped $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_{-2}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor and its application in White LEDs", Park SH (Park, Seung Hyok); Park, JK (Park, Joung Kyu); Kim CH (Kim, Chang Hae); Jang HG (Jang, Ho Gyeom), Bulletin of the Korean Chemical Society 31(11), (2010) 3075-3076.
- [23] "Preparation and Luminescence Characteristics of $\text{Ba}_{1-1.97x}\text{Ca}_x(\text{B}_3\text{O}_6)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ Phosphor for White LED", Spectroscopy and Spectral Analysis 30(12), (2010) 3191-3194.
- [24] "White light emitting diode by using $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor", Zhendong Hao, Jiahua Zhang, Xia Zhang, Xiaoyuan Sun, Yongshi Luo, Shaozhe Lu and Xiaojun Wang, Applied Physics Letters 90, 261113-1, (2007).
- [25] Yu. V. Zorenko, R. M. Turchak, T. I. Voznyak, and A. P. Luchechko, J. Appl. Spectroscopy, Vol. 73, No. 2 (2006).
- [26] J. Hernandez A., W. K. Cory, and J. Rubio O. J. Chem. Phys. 72(1), 1980, 198-205.

- [27] Rubio O., J. H. Murrieta S., E. Muñoz P., J. Boldu O. Y G. Aguilar S. J. Chem Phys 63 (1975) 4222.
- [28] López, F. J. Murrieta S. J. Hernández A. and J. Rubio O Phys. Rev B 22, 1980, 6428.
- [29] Donald S. McClure, Solid State Physics. Edit., Frederick Seitz and David Turnbull, Academic Press, 1954 407.
- [30] G.D. Watkins, Phys. Rev. 113 (1959) 91.
- [31] T.p.p. Hall, W Hayes. R.W.H. Stevenson and J. Wilkens, J. Chem. Phys. 38 (1963), 1977
- [32] F. Rodríguez, M. Moreno, F. Jaque, and F. J. López; J. Chem. Phys. 78 (1), (1983) 73-78
- [33] M. Moreno, F. Rodríguez, J.A. Aramburu, F. Jaque and F.J. López; Phys. Rev. B 28(10), (1983) 6100-6103
- [34] Robert Eisberg y Robert Resnick; Física Cuántica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas (Ed. Limusa, México 2005) p 817
- [35] J. Rubio O., J. Phys. Chem. Solids 52(1), (1991) p 105.
- [36] Handbook of Inorganic Chemical.
- [37] J. D. Lee; Concise Inorganic Chemistry (Ed. Chapman and Hall, Fifth edition 1996, London, UK) p 219-220.
- [38] ICDD Card No. 5-0588 (unpublished).
- [39] Hesse S, Zimmermann J, Seggern H von, Ehrenberg H, Fuess H, Fasel C and Riedel R 2006 J. Appl. Phys. 100 083506.

- [40] Zorenko Yu, Turchak R M, Voznjak T I and G.B. Stryganjuk G B 2005 *phys. stat. sol. (c)* 2(1) 535.
- [41] Appleby G A, Zimmermann J, Hesse S, Karg O and Seggern H von 2009 *J. Appl. Phys* 105 073511.
- [42] Study of precipitated Phases in Mn^{2+} Single Doped KBr Crystals by Optical Spectroscopy and EPR, M.C. Marco de Lucas, F. Rodríguez, and M. Moreno; *phys. stat. sol. (b)* 172, 719-731 (1992)
- [43] Yu. Zorenko, R. Turchak, T. Voznjak, *Radiation Measurements* 42 (2007) 672-674.
- [44] P. Hackenschmied et al. *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5109
- [45] M. Nikl et al, *J. Lumin* 72-74 (1997) 377-379.
- [46] M. Nikl et al, *Phy Rev B* 51 (8), (1995) 5192-5199
- [47] V. Babin et al., *J. Luminicence.* 101 (2003) 209-226.
- [48] F. A. Cptton et al, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 167.
- [49] M. Wrighton et al, *Chem. Phys.* 4 (1974) 295.
- [50] J. Zimmermann, S. Hesse, H. von Seggern, M. Fuchs, W. Knupfer, *Journal of Luminescence* 114 (2005) 24-30
- [51] G. A. Appleby, J. Zimmermann, S. Hesse, H. von Seggern, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 013507
- [52] S. Hesse, J. Zimmermann, H. von Seggern, H. Ehrenberg, H. Fuess, *Radiation Measurements* 42 (2007) 638-643
- [53] J.M. Speth, Th. Hangleiter, F.K. Koschnik, Th. Pawlik, *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology* 135 (1995) 1-10

- [54] K.K. Tewari, S.D. Pandey, P. Chand, Solid State Communications 69 (1989) 1109-1112