

UNIVERSIDAD DE SONORA  
CENTRO DE INVESTIGACION EN FISICA

"LUMINISCENCIA DE  $\text{Yb}^{2+}$  EN CRISTALES  
DE HALOGENUROS ALCALINOS"

T E S I S

que para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias (Física)

P R E S E N T A

RAUL PEREZ SALAS

HERMOSILLO, SONORA.

1988

15-Mayo

# 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

A mis padres

A mi esposa

A mis hijos

A mis compañeros

Agradezco infinitamente la atención, entusiasmo y constante  
dirección puesta por el Dr. José Manuel Hernández (UNAM), en la dirección  
este trabajo y las atinadas observaciones del Dr. Julio Rubio  
(UNAM) sobre el mismo.

# INDICE

## INTRODUCCION.

### CAPITULO I. ANTECEDENTES.

- I.1 Impurezas Divalentes en Halogenuros Alcalinos y Alcalino-Térreo.
- I.2 Teoría de Campo Cristalino.
- I.3 Absorción de  $\text{Yb}^{2+}$  en Cristales con Simetría Cúbica.
- I.4 Emisión de Iones de Yb Divalente en Cristales con Simetría Cúbica.

### CAPITULO II. EXPERIMENTACION.

- II.1 Obtención de los Cristales.
- II.2 Equipo de Absorción: Espectrofotómetro.
- II.3 Técnica de Absorción.
- II.4 Equipo de Luminiscencia Espectrofluorómetro.
- II.5 La Técnica de Luminiscencia.

### CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION.

- III.1 Absorción.
- III.2 Emisión.
- III.3 Conclusiones.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

## INTRODUCCION

En años recientes las propiedades ópticas de los materiales han jugado un papel muy importante debido al desarrollo de los lasers de estado sólido con los cuales se pretende cubrir el espectro electromagnético, pero además porque se encontró una amplia gama de aplicaciones entre las cuales se puede mencionar la fabricación de ventanas ópticas, convertidores de luz y detectores de radiación.

Desde los años 60's se han venido estudiando los elementos de tierras raras y con mayor interés los lantánidos, en el interior de cristales porque presentan una gran actividad óptica debida a transiciones desde una subcapa  $4f$  incompleta a distintos niveles de subcapas inmediatas, e incluso transiciones  $4f \rightarrow 4f$  [5-17]. Hoy en día existe una gran cantidad de estudios realizados sobre estos iones, pero aún el tema dista mucho de estar agotado.

Se ha descubierto que algunas propiedades de absorción y emisión de luz se deben principalmente a que contienen elementos activos ópticamente en forma disuelta. Estos elementos, denominados impurezas, constituyen uno de los defectos de los sólidos puros, en particular de los cristalinos. El desarrollo de este tipo de defecto no se ha restringido a descubrir materiales naturales con impurezas sino más que nada a crearlos para producir las respuestas ópticas requeridas. Debido a la complejidad de algunos materiales en su estructura, se ha optado

por producir y estudiar aquellos que posean la mayor sencillez y se puedan describir a través de un formalismo matemático simple, además de tener una amplia región de transparencia. Los compuestos de halogenuros alcalinos y alcalino-térreos están dentro de esta restricción.

La respuesta óptica de un cristal es explicada combinando las simetrías locales de la red con las simetrías de las funciones de onda de la impureza libre, dando como resultado un estado base y un conjunto de estados excitados cuyas diferencias predicen el espectro de absorción del cristal, comparables con los resultados experimentales.

A diferencia de los elementos o iones libres, los cuales absorben y emiten luz de la misma energía, en los cristales con defectos activos ópticamente ocurren una diversidad de fenómenos en los cuales la luz absorbida es distinta de la luz emitida. Esto se debe al acoplamiento entre los electrones de la impureza y la red.

En este trabajo se reportan los resultados experimentales de absorción óptica y luminiscencia en los cristales de KCl, KBr y NaCl conteniendo iones de yterbio divalente, en una concentración de 0.4% en peso del fundente, en el intervalo de 10-300°K de temperatura, para cristales recién templados. El objetivo de este trabajo es analizar el efecto que tiene el campo cristalino sobre las transiciones del yterbio divalente desde el punto de vista experimental.

El trabajo está dividido en tres capítulos. En el primero se describen en forma resumida los antecedentes teóricos

que se han utilizado para describir el comportamiento óptico del yterbio, y los antecedentes experimentales encontrados sobre este material en cristales de halogenuros con estructura cúbica. El segundo contiene una descripción sobre las técnicas experimentales utilizadas. En el tercero se muestran los resultados de absorción y luminiscencia y se hace una discusión de ellos en base a los antecedentes dados en el capítulo I. Al final de este capítulo, como una sección del mismo se establecen las conclusiones del trabajo.

Agradezco al personal que labora en este Centro por su colaboración entusiasta tanto en la parte de laboratorio como en la parte teórica; al IFUNAM por permitirme el uso de la Biblioteca y de sus instalaciones en Edo. Sólido y por la asesoría recibida.

## C A P I T U L O I

## I.1 IMPUREZAS DIVALENTES EN HALOGENUROS ALCALINOS Y ALCALINO-TERREOS

Existe cierta facilidad para introducir iones divalentes en una red de halogenuros alcalinos o alcalino térreos debido a las vacancias de anión y de catión que en equilibrio térmico existen dentro de los cristales [2]. Esto se logra a través de un proceso de difusión o bien a través de la mezcla del fundente. La impureza se desplaza (en ambos casos) a través de la red via una serie de intercambios con la vacancia, lográndose a determinadas temperaturas una concentración uniforme.

Dado que los cristales mantienen un equilibrio eléctrico hay acuerdo en que se crean vacancias de catión adicionales que compensan la carga excedente de la impureza. Un ión de impureza se asocia a una vacancia de catión por medio de una fuerza coulombiana. Por ser esta de largo alcance, existe una distribución de sitios permitidos para la vacancia alrededor de la impureza. Tomando en cuenta posiciones de primeros y segundos vecinos en la subred de cationes, Crawford y Slifkin<sup>(2)</sup> hacen un análisis cuasiquímico de estos defectos aplicando la ley de acción de masas a ambos defectos como si fuesen especies distintas  $\alpha$  y  $\beta$ , entre las cuales hay una reacción de la forma  $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons I+V$  de tal forma que la ecuación de acción de masas queda como

$$x_{\alpha} / [x_{\alpha} (C_1 - x_{\alpha} - x_{\beta})] = z_{\alpha} \exp(\Delta g_{\alpha} / kT) = K_{\alpha}$$

donde  $C_I$  es la concentración total de impurezas,  $x_i$  es la concentración de la especie  $i$ ,  $z_\alpha$  es el número de orientaciones de la especie  $\alpha$  y  $\Delta g_\alpha$  es la energía libre de Gibbs de asociación de la misma especie. Para la especie  $\beta$  se da una expresión análoga.

Por su naturaleza, la vacancia tiene la facilidad de moverse dentro de la red en una serie de intercambios con los cationes de la red o con la impureza misma. Así, el complejo impureza-vacancia de catión constituye un dipolo eléctrico (I-V) que rota y se traslada dentro de la red. Se ha encontrado que la energía para la rotación de la mayoría de las impurezas se encuentra entre 0.5 y 0.7 eV [3], mientras que la energía de traslación es un poco mayor (0.9 eV) [4] y es más ó menos igual que la de difusión de la impureza dentro de la red.

En los cristales alcalino-térreos tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), la impureza conserva la simetría del ión sustituido (cúbica), mientras que en los halogenuros alcalinos, la presencia de la vacancia modifica la simetría local, reduciéndola en algunos casos a  $C_{2v}$ , en otros a  $C_{4v}$  y en otros más a tetragonal simple. Estos tipos de simetrías se pueden comprender basándose en la figura I.1. La simetrías están orientadas en la dirección del dipolo, la  $C_{2v}$  en la dirección (110) y la  $C_{4v}$  en la (100). Debido a la movilidad de la vacancia, en un cristal pueden coexistir varios tipos de simetría, de las cuales la más probable es la que afectará mayormente las propiedades físicas del cristal en su conjunto. La movilidad de la vacancia se restringe a la vecindad de la impureza debido a la fuerza de atracción elec

trostática entre ambos, pero depende fuertemente de la temperatura. Al respecto, los trabajos de Fong y Wong [5] por medio de efecto Zeeman luminiscente a 4.2K muestran que la simetría mayoritaria en  $KCl:Sm^{2+}$  es la  $C_{2v}$ , mientras que el estudio de Watkins [6] con Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) en  $NaCl:Mn^{2+}$  encuentra una simetría mayoritaria  $C_{4v}$ . El modelo de simetría  $C_{2v}$  es utilizado por Bron y Wagner [7] para explicar las frecuencias del espectro vibrónico, de halogenuros alcalinos conteniendo impurezas de europio, samario e yterbio divalentes. Mediante el modelo, las frecuencias observadas se ajustan a los modos normales de vibración local del defecto.

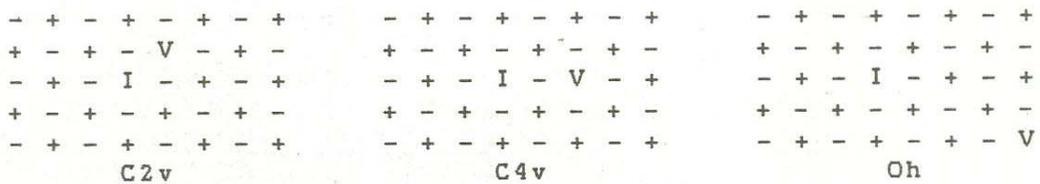


Fig. I.1 Algunas de las posibles simetrías del dipolo I-V  
I=impureza divalente, V=vacancia de catión.

### I.2 TEORIA DE CAMPO CRISTALINO

El espectro de absorción de los iones de Tierras Raras se describe bastante bien con ayuda de la aproximación de campo cristalino. Por esta razón se agregan en este reporte los aspectos fundamentales de la Teoría de Campo Cristalino (CC).

En un cristal iónico, los electrones de la impureza se mueven dentro del campo eléctrico originado por las cargas positivas y negativas de los iones de la red. Más sin embargo, el efecto que causan las cargas distantes es mucho menor que el producido por los iones inmediatos. Particularmente la teoría de campo cristalino (CC) considera [8] que el efecto más notorio se debe a los iones más próximos tomados como cargas puntuales, las cuales ocupan posiciones fijas, sin tomar en cuenta efectos de traslape entre las funciones de onda de los electrones del ión central y las de los primeros vecinos. Si el radio de las funciones de onda no alcanza a los iones vecinos de tal forma que aún durante las transiciones este permanece sin mezclarse con los ligandos se denomina al modelo teoría de Campo Cristalino (TCC) y si los electrones se mezclan con los ligandos se le llama Teoría de Campo Ligando. Ambas están basadas en los mismos elementos de simetría. Para el caso que nos ocupa solo nos referiremos a la primera.

Para el ión central el Hamiltoniano puede establecerse en forma aproximada como

$$H = H_0 + H_{cc}$$

en donde  $H_0$  es el hamiltoniano del ion libre y  $H_{cc}$  es la interacción con el campo cristalino. A su vez  $H_0$  puede aproximarse por

$$H_0 = T + V_{ne} + V_{ee} + H_{so}$$

en donde  $T$  es el operador de energía cinética,  $V_{ne}$  el de interacción electrostática entre el núcleo y los electrones,  $V_{ee}$  el de interacción electrostática entre los electrones mismos y  $H_{so}$

el de acoplamiento spin-órbita. En la aproximación de Campo Central, la solución a la ecuación de Schrödinger por el método de Hartree-Fock con los dos primeros términos de  $H_0$  da como resultado funciones de onda hidrogenoide para cada electrón, y el producto de ellas también es una solución. La solución general estaría dada por el determinante de Slater, el cual obedece el principio de exclusión de Pauli. El hamiltoniano conmuta con  $l_z(i)$  y  $s_z(i)$  y por lo tanto conmuta con los momentos totales  $L_z$  y  $S_z$ . Las funciones de onda se pueden representar como  $|L S M_L M_S\rangle$ .

Segun Bethe [9] se pueden hacer tres aproximaciones al comparar la interacción electrostática y la interacción spin-órbita con  $H_{cc}$ : campo cristalino débil, medio y fuerte; establecidos de la siguiente forma:

Débil:  $H_{cr} \ll H_{so} \ll H_{ee}$

Medio:  $H_{so} \ll H_{cr} \ll H_{ee}$

Fuerte:  $H_{so} \ll H_{ee} \ll H_{cr}$ .

En principio se considera que los campos cristalinos que aparecen sobre iones de Tierras Raras son de tipo débil porque sus capas 4f son comprimidas y apantalladas por las capas externas 5s.

En el caso de acoplamiento normal de electrones, la interacción electrostática entre los electrones crea <sup>no</sup> terms que se caracterizan por un cierto momento orbital L y un espinorial S. La interacción Spin-Orbita reduce parcialmente la degeneración múltiple  $(2L+1)(2S+1)$  y forma una estructura de multipletes para el ión libre. Al considerar los desdoblamientos en un

campo cristalino debil se usan las eigenfunciones del momento angular  $J=L+S$   $|L S J J_z\rangle$  como una base de la aproximación de orden cero. Los desdoblamientos por el campo cristalino son mas pequeños que las diferencias de energía entre los terms de la aproximación Russell-Saunders de la misma multiplicidad, pero mayores que el desdoblamiento de estructura fina en un ión libre tal que se puede distinguir entre ellos.

En el esquema de campo cristalino débil, el Hamiltoniano del ión se puede escribir como

$$H=H_0 + H_{so} + H_{cr}$$

donde  $H_0$  incluye la interacción electrón-electrón. Los eigenestados de  $H_0$  quedan caracterizados por los números cuánticos  $L, S, M_L, M_S$  en la aproximación Russell-Saunders. Debido a la interacción spin-órbita se obtienen estados representados por los números cuánticos  $L, S, J, M_J$ , con los cuales se calcula la perturbación del campo cristalino a primer orden. La perturbación se expresa como

$$H_{cr} = \sum_i eV(r_i)$$

para un cierto número de ligandos.

Diversos autores [12,15] han tratado este problema para el caso de tierras raras y coinciden en afirmar que es conveniente usar un esquema de tipo  $J-j$  para los estados excitados  $f(n-1)l$  ( $l=s,p,d$ ). La razón es que se ha probado que en iones tierras raras la interacción spin-órbita tiene un orden de magnitud equivalente a la interacción electrónica, por lo que el esquema R-S no es apropiado.

### I.3 ABSORCION DE $\text{Yb}^{2+}$ EN CRISTALES CON SIMETRIA CUBICA

El espectro de absorción óptica de cristales con simetría cúbica conteniendo iones divalentes de Yb como activadores en forma sustitucional esta formado por 4 grupos en el intervalo de longitudes de onda de 180 a 400 nm, los cuales se etiquetan como A, B, C y D en orden de menor a mayor energia en la nomenclatura usada por Bland y Smith.

El origen de este espectro se ha atribuido a las transiciones  $4f^{14}(1S_0) \rightarrow 4f^{13} 5d (2F_7)5d$  perturbadas por su interacción con el campo cristalino. Empleando teoría de perturbaciones a primer orden, Bryant [11] calculó los niveles de energía del ión libre de yterbio divalente. Tomó como nivel cero de energía el correspondiente al estado base  $1S_0$ . La matriz de energía total la obtuvo sumando las contribuciones de la interacción electrostática y la de spin-órbita. No consideró otras interacciones tales como la de spin-spin, spin con otras orbitas, etc. Propuso un esquema de acoplamiento J-j equivalente a un agujero positivo moviéndose en la capa 4f y un electrón en la capa 5d. Con este esquema supone que es mas fuerte la interacción spin-orbita del electron 5d que su interacción electrostática con la coraza. El momento angular L del hueco positivo en la capa 4f es 3 y el del electron d es 2, por tanto los niveles Russell-Saunders son (P, D, F, G, H) como singletes y tripletes sumando un total de 20 niveles con una degeneración de 140. Los mismos 20 niveles de energía se obtienen para  $J=0,1,\dots,6$ , y se ajustaron bien a los niveles de absorción ob-

servados experimentalmente, los cuales fueron encontrados en la region ultravioleta de 180 a 400 nm.

Para el análisis de los espectros de absorción y emisión de luz en cristales que contienen impurezas activas ópticamente se toma como base el comportamiento del ión libre, el cual se considera sumergido en un campo eléctrico producido por los iones del cristal vecinos al ión libre produciéndose así un efecto Stark que desdobla los niveles de ión libre. Para el Yb divalente en cristales de tipo fluorita con simetría cubica (Oh), Piper et al. [12] calcularon el efecto de la aproximación de campo cristalino utilizando funciones de onda  $|L S J M_j\rangle$ . Propuso un hamiltoniano de la forma

$$H = H_0 + H_{cr}(f) + H_{cr}(d)$$

donde  $H_0$  incluye las interacciones electrostáticas y de spin-órbita de los electrones f3 y d. La matriz de energía se encuentra que es la suma directa de representaciones del grupo Oh:

$$6A_{1u} \oplus 5A_{2u} \oplus 12E_u \oplus 18T_{1u} \oplus 17T_{2u}$$

resultando un total de 58 niveles de diferente degeneración. Dado que en esta simetría el momento dipolar eléctrico se transforma como la representación  $T_{1u}$ , solamente las transiciones  $1S_0 \rightarrow 18T_{1u}$  son permitidas. Si se aplican las reglas de selección  $\Delta S = 0, \pm 1$ ;  $\Delta J = \pm 1$ ;  $\Delta L = \pm 1$ , la intensidad de las 18 transiciones debe ser proporcional al cuadrado del coeficiente del term  $|P_1|$  en cada nivel. Las transiciones contienen como parámetro el  $D_q$ , el cual es función de la variable  $r$  en la integración de los elementos de matriz calculados para el campo crista

lino a primer orden. La figura I.2 muestra el comportamiento de los niveles de energía de la matriz respecto al parámetro  $Dq$ . El  $Dq$  es la respuesta del electrón  $d$  al campo producido por los iones vecinos por lo que es una característica fija para un cierto cristal que tiene determinada constante de red  $r$ . De esta forma el resultado de Piper et al es aplicable a toda una familia de cristales con  $Dq$  entre  $-1600$  y  $+1600$ . Los menores que cero corresponden a cristales tipo fluorita y los mayores que cero a los del tipo NaCl. En la misma gráfica se presentan las intensidades relativas de los niveles y se presentan la contribución del estado  $1P_1$  al nivel correspondiente. En la gráfica se observa que con  $Dq$  entre  $800$  y  $1200$  hay 3 grupos de absorción y arriba de  $1200$  el medio se separa en 2 formándose un total de 4, 2 que se corren a mayores energías y 2 que se corren a menores energías.

Piper et al también calcularon las energías de los niveles prohibidos  $E_u$  y  $T_{2u}$  las cuales quedaron por debajo del nivel mínimo de  $T_{1u}$  aproximadamente  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

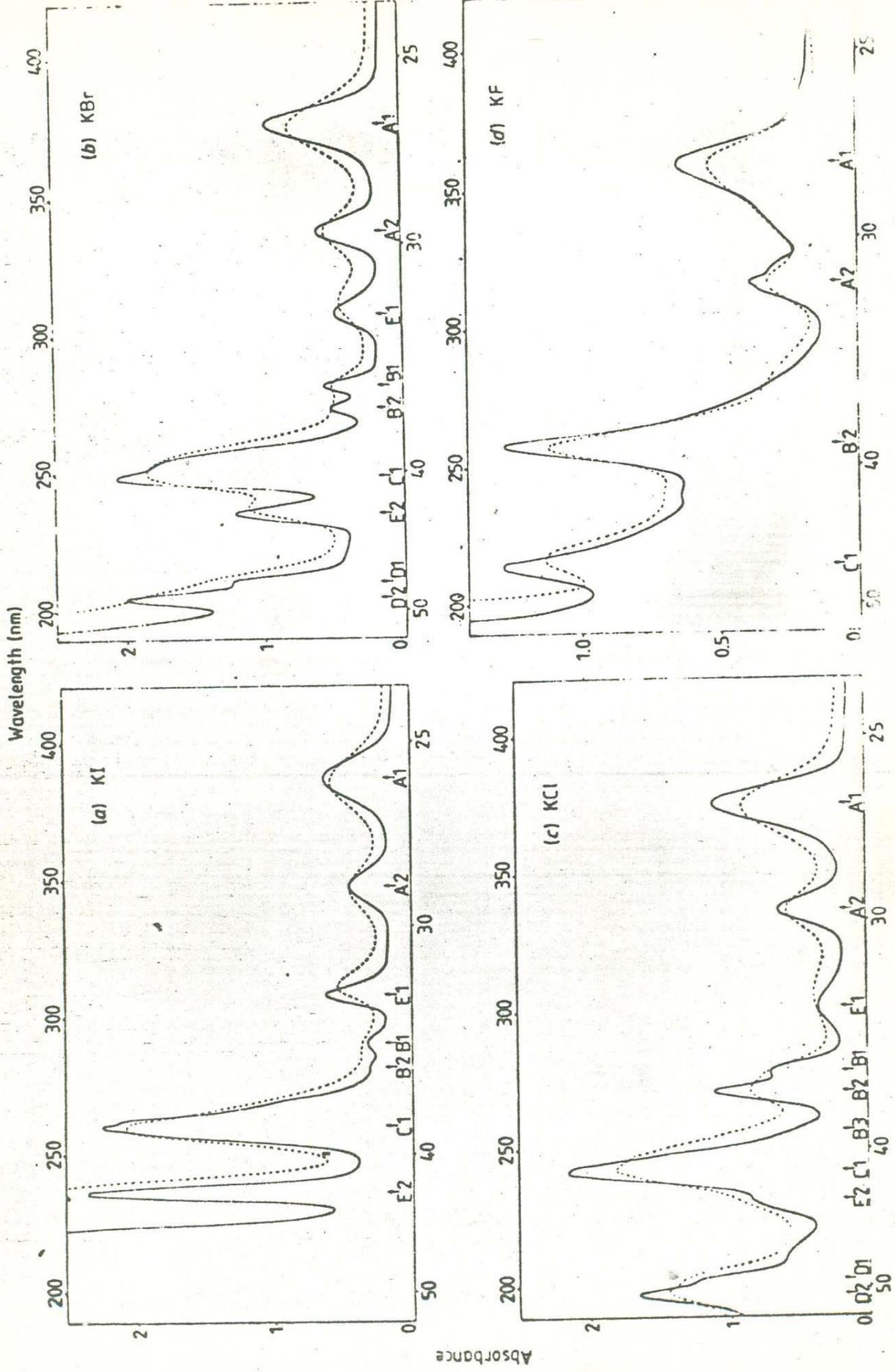
Eremin [13] hizo un cálculo semejante obteniendo el esquema de niveles y los cuatro grupos A, B, C y D usando la teoría de representaciones de la teoría de grupos. Estos grupos corresponden a un esquema simple propuesto por Loh [14] para la absorción en cristales de  $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ , el orbital  $5d$  es desdoblado por la interacción con el campo cristalino en un nivel  $eg(5d_{3/2})$  y otro  $t_{2g}(5d_{5/2})$  el cual interactúa con un estado  ${}^2F_7$  desdoblado por interacción spin-órbita como  ${}^2F_{7/2}$  y  ${}^2F_{5/2}$  produciendo los niveles  ${}^2F_{5/2}(5d_{5/2})$ ,  ${}^2F_{7/2}(5d_{5/2})$ ,  ${}^2F_{5/2}(5d_{3/2})$ ,  ${}^2F_{7/2}(5d_{3/2})$  en orden decreciente de energía.

En el caso de fluoritas, que ya se habían estudiado experimentalmente, el ajuste del análisis teórico de Eremín resultó bastante bueno.

En 1985 Bland y Smith [15] obtuvieron los espectros de absorción de la familia de sodios y de potasios en los halogenuros alcalinos (fig I.3) encontrando 4 grupos de picos, y ajustaron sus resultados a un esquema de acoplamiento J-j como el empleado por Bryant para el ión libre. Sus resultados de energía contra el  $Dq$  son similares a los de Eremín (fig I.4). Los grupos son etiquetados como A, B, C, y D en orden creciente de energía. Entre 800 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  del  $Dq$  hay una mezcla de niveles de los grupos B y C. Tomando en cuenta las diferencias entre las posiciones de los picos hicieron un ajuste de los parámetros teóricos cuyos resultados se muestran en la TABLA I.1.

TABLA I.1 Valores óptimos de los parámetros que se han obtenido usando un procedimiento iterativo por Bland y Smith.

Cristal	$Dq(\text{cm}^{-1})$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$F(\text{cm}^{-1})$	$G(\text{cm}^{-1})$	$\zeta(\text{cm}^{-1})$	$d(\text{Å})$
KI	900	34341	104.4	111.5	2802.7	3.533
NaI	1030	34256	105.7	101.4	2861.7	3.238
KBr	1080	35915	117.7	116.9	2861.7	3.300
NaBr	1180	35815	121.0	119.6	2905.9	2.987
KCl	1240	36676	116.4	110.3	2920.7	3.146
NaCl	1360	36856	127.0	117.9	2950.2	2.820
KF	1635	39661	170.5	165.0	2950.2	2.672



Wavenumber ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )

Fig. I.3 Espectros de absorción óptica experimentales asociados con  $\text{Yb}^{2+}$  en halógenuros alcalinos obtenidos por Bland y Smith (15).

en donde F y G son los parámetros electrostáticos de las integrales de Slater,  $\xi$  es el parámetro de la interacción spin-órbita. A pesar de todo, el ajuste a los valores experimentales no puede ser total. Las bandas E1 y E2 que aparecen en los espectros de absorción (fig I.4) se salen del espectro de energías calculadas. A estas bandas les atribuyen un efecto de traslape de las funciones de onda del electrón d con los orbitales de los aniones vecinos o ligandos. Volviendo a la figura vemos que al incrementarse el campo cristalino los grupos se separan notablemente. Las bandas C y D se corren a mayores energías y las bandas A y B a menores energías.

#### I.4 EMISION DE IONES DE Yb DIVALENTE EN CRISTALES DE SIMETRIA CUBICA.

La emisión de Yb divalente se ha estudiado mas en cristales tipo fluorita que en los halogenuros alcalinos. Como ya se ha dicho, el ión se encuentra en forma sustitucional. Su estado excitado de mínima energía es de la forma  $4f^{13} 5d$  desde el cual decae en forma radiativa al estado base  $4f^{14}$ . Este mecanismo debería de tener un espectro de una sola banda de emisión. Sin embargo Witzke [16] encontró en  $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$  varias bandas de emisión cuya intensidad es afectada por la temperatura en forma muy especial.

Se conoce que la emision de algunos defectos en cristales tales como el europio divalente es afectada por la temperatura en forma tal que el ancho de banda como la altura cambian [17]. Este efecto proviene de la dependencia del estado vibra-

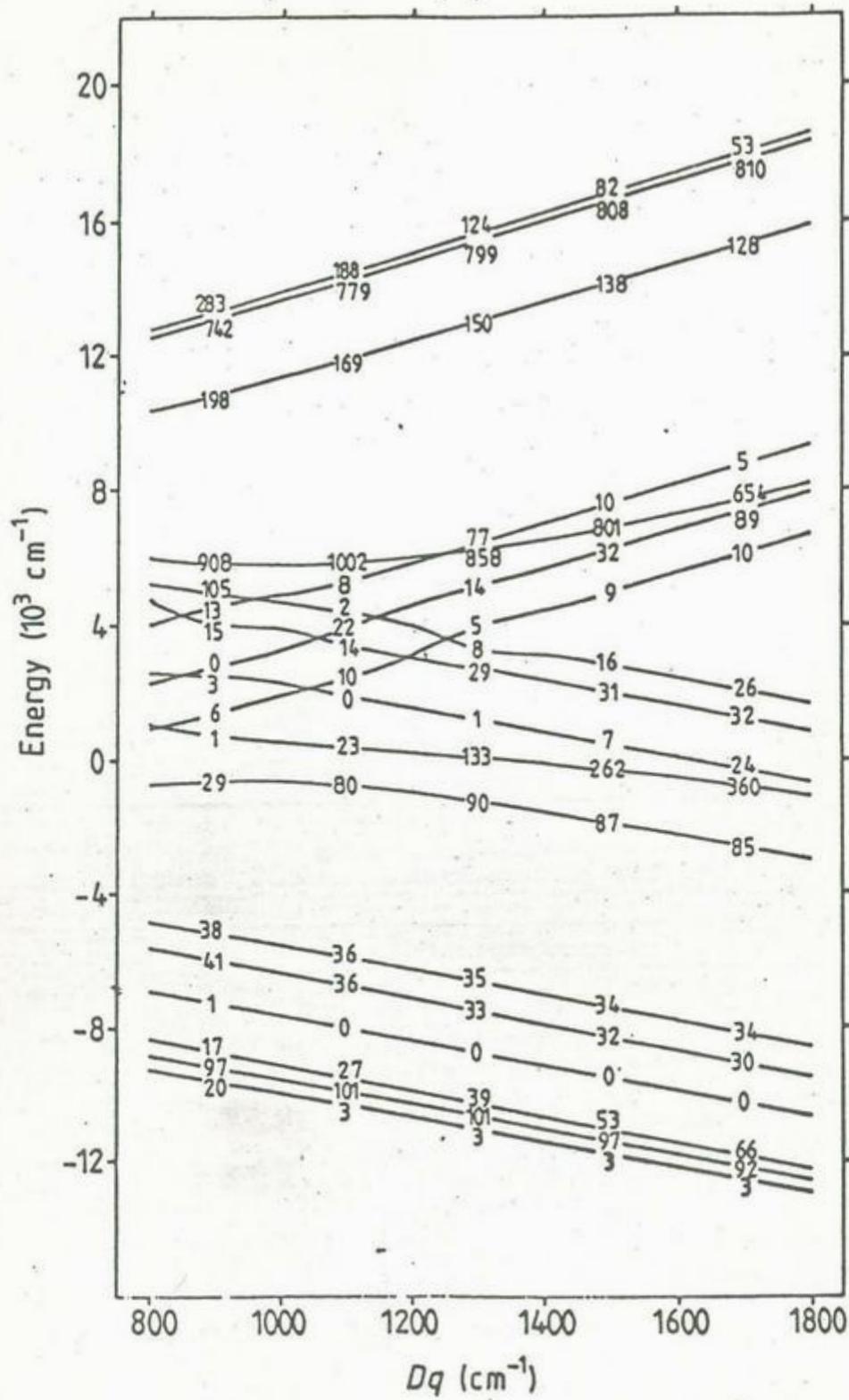


Fig. I.4 Niveles de energía para cristales con simetría octahédrica  $H_h$  calculados por Bland y Smith.

cional del cristal con la temperatura. Por medio del modelo de coordenadas de configuración se encuentra que el ancho de banda H varía con la temperatura como

$$H(T) = H(0) [\coth(\hbar\omega/2kT)]^{1/2} \quad (5)$$

donde  $\hbar\omega$  es la energía del modo vibracional del cristal que interactúa con el electrón de la transición.

Lo observado por Witzke et al difiere de este tipo de comportamiento. Dos de las bandas, etiquetadas como I y II en orden decreciente de energía, muestran un cambio en la intensidad. Al bajar la temperatura la banda I crece y la II disminuye. La vida media de la I varía de 50 a 250 microsegundos y de la II de 520 a 1300  $\mu$ s. Con estos datos propusieron que lo más probable es que a temperaturas altas se estén poblando los estados prohibidos  $E_u$  y  $T_{2u}$  encontrados por Piper et al y aseguran que la débil absorción mostrada por un cristal grueso de alta concentración corresponde a estos estados.

Tsuboi et al encontraron resultados de emisión similares en  $\text{NaCl:Yb}^{2+}$ . Este material emite dos bandas, una en  $\sim 400$  (banda I) y la otra en  $\sim 435$  nm (banda II). Encontraron que la vida media de la segunda variaba entre  $\sim 200$  microsegundos a temperatura ambiente hasta  $\sim 1000$  microsegundos a temperatura de helio líquido.

## C A P I T U L O I I

## EXPERIMENTACION

En este capítulo se describen los aspectos importantes del trabajo experimental realizado como son la obtención de los cristales, la descripción del equipo y las técnicas de absorción y luminiscencia.

## II.1 OBTENCION DE LOS CRISTALES.

En un principio nos propusimos el estudio de la familia completa de halogenuros alcalinos conteniendo Yterbio divalente a excepción de los compuestos de Cesio. Sin embargo, el proceso de difusión de  $\text{Yb}^{2+}$  en estos materiales resultó un poco complicada. Primeramente encontramos que el yterbio se encuentra en los compuestos de haluros en forma trivalente  $\text{YbX}_3$  en donde X es el haluro, lo cual hacía necesario pasar el compuesto de haluro de  $\text{YbX}_3$  a  $\text{YbX}_2$ . Entonces se utilizó la técnica empleada para reducir las sales de europio. Esta técnica consiste en: primero, hacer un secado de la sal  $\text{MX}_3$ , en donde M es el metal trivalente, dentro de un tubo al vacío, para luego hacer pasar hidrógeno gaseoso  $\text{H}_2$  a través del polvo previamente secado tal que la reacción entre la sal y el gas resulte en la reducción requerida:



hasta el momento en que por el extremo opuesto del tubo apa-

rezca hidrógeno gaseoso. Esto último se prueba haciendo un delgado mechero en el extremo de salida del tubo como se ve en la figura II.1

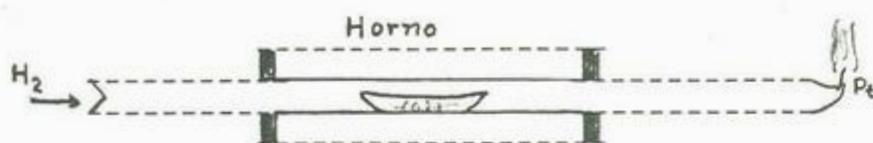


Fig II.1 Sistema para reducción de Yb

Los cristales se crecieron por la técnica de Czochralsky. En este método de crecimiento, la sal debe fundirse y llevarse a temperaturas ligeramente mayores que su temperatura de fusión. Una vez que la sal ha sido completamente fundida se inicia el proceso de crecimiento. Una semilla del mismo material se baja hasta hacer contacto con la superficie libre del fundente. Luego se sube lentamente buscando mantener un suave contacto entre el material enfriado y el líquido con un gradiente de temperatura constante en la interfase. Al final se obtiene un lingote de Cristal. Para nuestros propósitos es deseable que el cristal crecido sea un monocristal sin dislocaciones. Los cristales fueron crecidos en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del IFUNAM y han resultado de buena calidad en ese sentido.

Cuando se mezclan dos sales en polvo que tienen temperaturas de fusión diferentes, no es fácil mantener la proporción de la mezcla en el sólido porque existe una segregación de una

de las sales. La solubilidad de una sal en otra, estara limitada por las propiedades fisicas de cada una. Este fue uno de los problemas presentados en el crecimiento de los cristales con Yb.

Se logró la difusión de  $Yb^{2+}$  en los cristales  $NaCl:Yb^{2+}$ ,  $KCl:Yb^{2+}$ ,  $KI:Yb^{2+}$  en muy baja concentración como se podrá ver en los espectros de absorción correspondientes, y un poco más de concentración en  $KBr:Yb^{2+}$  para condiciones similares de preparación de la mezcla en polvo: 0.4% en peso de  $YbX_2$  en M X. Debido a esto no fue posible establecer con seguridad el número nominal de impurezas en cada una de las muestras. Tampoco fue posible hacer una medición de concentración por absorción atómica ya que el Yb metálico no es muy común en los laboratorios debido a su alto precio.

Las muestras analizadas fueron clivadas del lingote en placas de  $\sim 1 \times 6 \times 6$  mm sobre los planos equivalentes (100). Previo al análisis óptico se les recoció a  $500^\circ C$  durante 30 minutos y se les enfrió súbitamente poniéndolos sobre una placa de cobre con el fin de "congelar" la distribución de las impurezas y evitar las fases precipitadas [6].

## II.2 EQUIPO DE ABSORCION: ESPECTROFOTOMETRO.

Las medidas de absorción se hicieron en un espectrofotómetro de doble haz Lambda 9 de PERKIN-ELMER, el cual se describe a grandes rasgos. Las partes fundamentales de un espectrofotómetro son:

- a) la fuente de luz
- b) el monocromador
- c) el divisor de haz
- d) el detector

En la fig II.2 puede verse el arreglo esquemático de la parte óptica del espectrofotómetro Lambda 9. En la región marcada con R1 se encuentra la fuente de luz visible y Ultravioleta en forma separada en dos lámparas, una de halógeno(vis), y otra de Deuterio (UV) para cubrir el intervalo de longitudes de onda entre 185 y 3000 nm. En la región R2 se tiene el monocromador, el cuál utiliza un par de monocromadores en serie que le permiten tener mayor selectividad o un ancho de banda mas angosto. Saliendo de R2 el haz monocromado, es separado en dos por un "choper". Ambos haces pasan por el compartimiento de la muestra en donde son reunidos sobre el detector. Uno de los haces, pasa por la referencia R y el otro por la muestra bajo estudio S.

El ancho de banda promedio mínimo en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 400 nm es de .05 nm.

El sistema tiene un bajo nivel de ruido y grafica con una repetibilidad de .05 nm en el intervalo de UV/VIS. En cuanto a la intensidad esta linealizado respecto de los espectros de las lámparas, del detector y de la óptica.

### II.3 TECNICA DE ABSORCION.

Cuando se hace pasar radiación electromagnética a través de una muestra de espesor  $x$ , la cual absorbe  $dI$  fotones en un espesor  $dx$ , entonces la cantidad absorbida  $\propto$  por unidad de

longitud es proporcional a la disminución de intensidad e inversamente proporcional a la intensidad I,

$$\alpha = - dI/I dx$$

de donde 
$$\alpha = (2.303 \log(I_0/I)) / x \quad (1)$$

La cantidad  $\log(I_0/I)$  se denomina densidad óptica (O.D.) es la cantidad medida por el espectrofotómetro.

Por otra parte, para una determinada concentración de impurezas dentro del cristal, la cantidad  $\alpha$  será función de la concentración N y de la probabilidad de absorción que tengan. Esta probabilidad, conocida como intensidad de oscilador f, depende de los estados inicial y final de la transición electrónica. Para la transición dipolar eléctrica de un oscilador el tratamiento matemático da como resultado la relación

$$Nf = (9mc/2 \pi^2 e^2 \hbar) (n/(n^2+2)^2) \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(E) dE \quad (2)$$

donde m es la masa del electrón, e su carga eléctrica, n es el índice de refracción del cristal que se supone no cambiar debido a las impurezas. E es el valor de la energía y  $\alpha$  ahora es la distribución de energía para un determinado estado. Para distribuciones gaussianas de energía, la integral en la ecuación (2) resulta  $\sqrt{[(\pi/\ln 2)/2]} \alpha(\max) H$ . Sustituyendo las constantes y calculando se llega a la expresión

$$Nf = 0.87 \times 10^{17} (n/(n^2+2)^2) \alpha(\max) \cdot H \quad (3)$$

donde  $\alpha$  se expresa en  $\text{cm}^{-1}$  y H en electronvolts. La relación (3) es conocida como la ecuación de Smákula [17].

### II.3 EQUIPO DE LUMINISCENCIA: ESPECTROFLUOROMETRO.

La emisión de las muestras se midió en un equipo integrado MPF-66 interfaceado a una computadora que utiliza el sistema Unix, a través del software CLS Rev. D de PERKIN-ELMER.

Un espectrofluorómetro es un arreglo óptico con el que se puede medir la intensidad de la luz monocromática emitida por la muestra analizada. La diferencia con el espectrofotómetro es el uso de un monocromador que recibe la luz emitida por la muestra cuando es excitada por luz. El arreglo óptico del MPF-66 se puede ver en la figura II.3.

El espectrofluorómetro esta equipado con una lámpara de Xenón libre de ozono de 150W sellada. Contiene dos monocromadores tipo Czerny-Turner de un ancho de banda mínimo de 0.30 nm. utiliza un fotomultiplicador como detector. Su intervalo de trabajo es 200 a 900 nm más un orden cero para cada monocromador. Del haz de excitación, una porción es llevada a un contador cuántico (el cuál usa Rhodamina 101) y a un fotomultiplicador de referencia. Este sistema de referencia compensa los cambios en la energía del haz de excitación por cambios en la longitud de onda y dependientes del tiempo mediante un ajuste de la ganancia del fotomultiplicador.

Las señales del fotomultiplicador de la muestra son digitalizadas y enviadas a la computadora para su análisis y procesamiento. El número de lecturas que se pueden hacer al máximo es de 5 por cada nm.

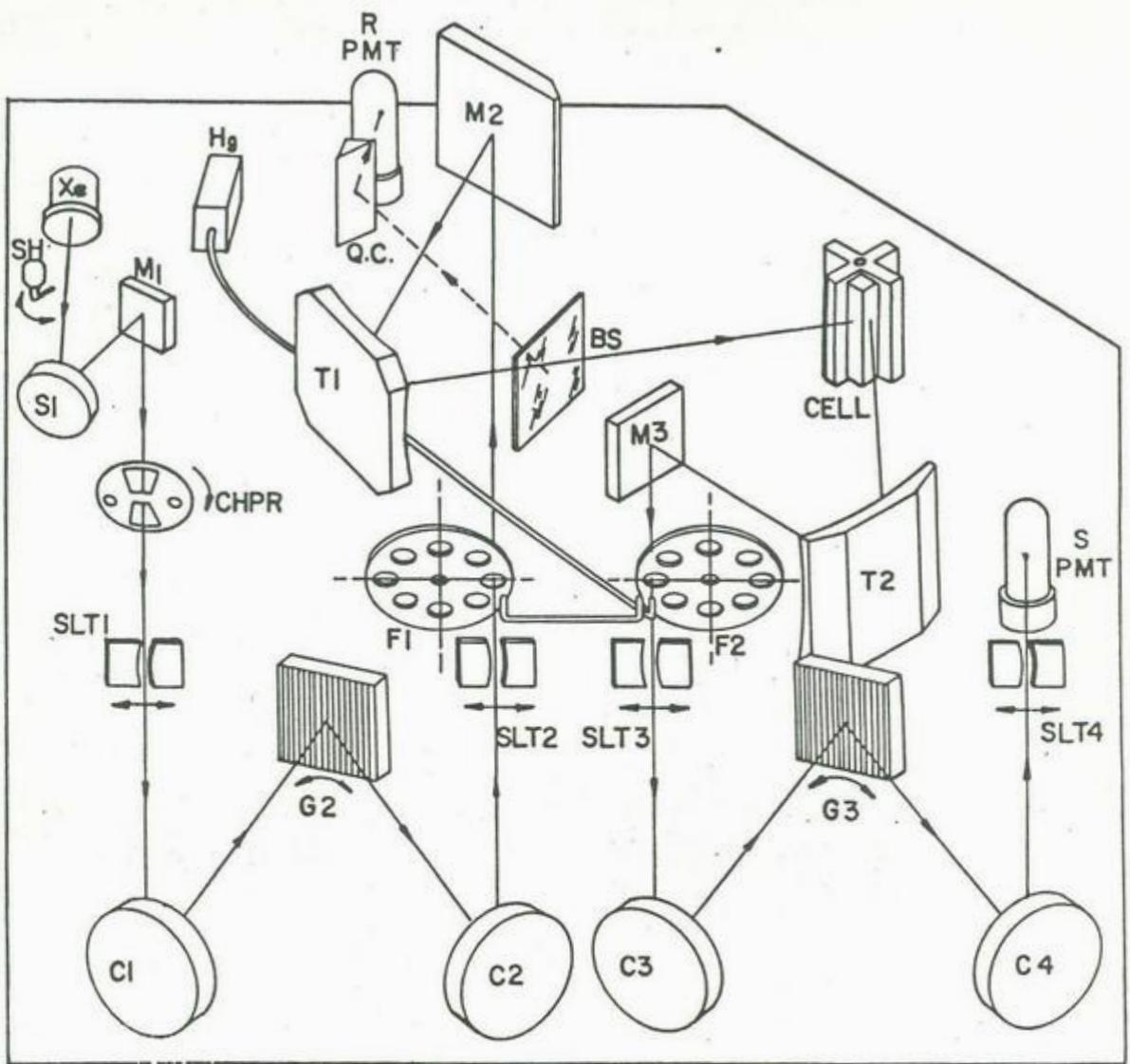
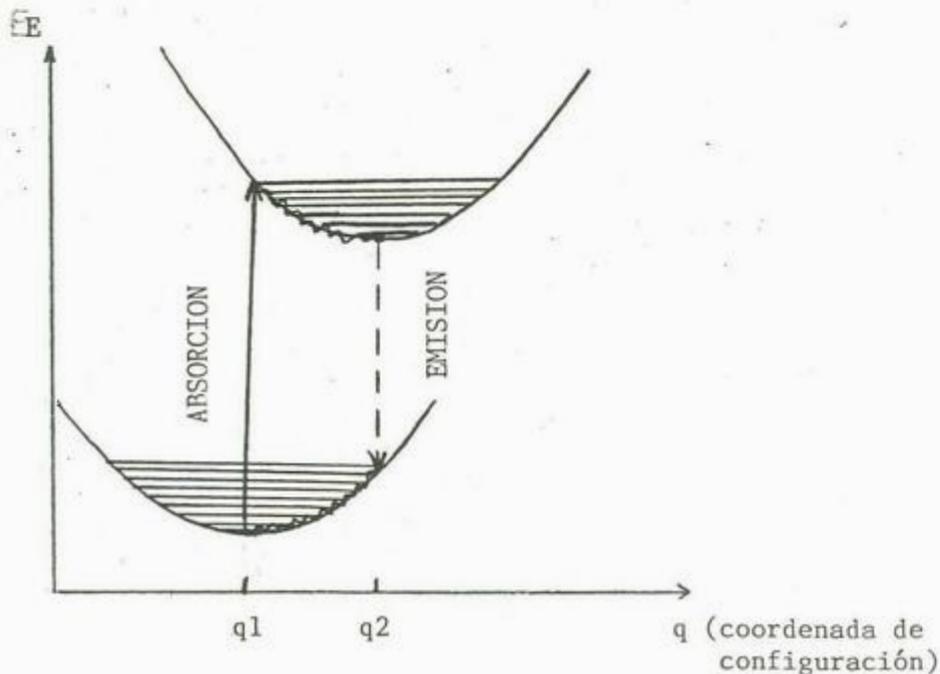


Fig. II.3 Arreglo experimental del espectrofluorómetro del MPF-66.

## II.5 LA TECNICA DE LUMINISCENCIA

La luz monocromática de energía  $h\nu$  que es emitida por el monocromador de excitación como se ve en la fig. II.3, es absorbida por la muestra y en particular es empleada por el ión impureza cuando esta energía es la requerida para pasar de un nivel a otro permitido por las reglas de selección y la paridad del operador de transición. En la aproximación Born-Openheimer la rapidez de transición es tan grande que el ion en su conjunto mantiene la configuración al principio, luego se relaja utilizando parte de la energía absorbida. Mas tarde el ión vuelve a su estado base emitiendo un fotón de energía menor que la absorbida. Esto es mejor explicado por el modelo de coordenadas de configuración:



## C A P I T U L O     I I I

## RESULTADOS Y DISCUSION

## III.1 ABSORCION.

Se crecieron los cristales de NaCl:Yb, KCl:Yb, RbCl:Yb, KBr:Yb, KI:Yb, de los cuales se obtuvieron los espectros de absorcion, un análisis de estos nos permite afirmar que, por el metodo de crecimiento usado, segregó muy poca cantidad de yterbio en estos cristales. En KI:Yb y RbCl:Yb el contenido fue practicamente nulo. El KBr fue el material que aceptó mayor concentracion de Yb y su espectro de absorción (figura III.1) muestra varias bandas; su forma y la posición de sus máximos son justamente los reportados por Bland y Smith. Una de las razones de no tener un espectro suficientemente claro del yterbio divalente en los materiales crecidos es su baja intensidad de oscilador. Como hemos visto en el capítulo II, la intensidad de oscilador puede calcularse por medio de la ecuacion de Smakula. Para SrCl:Yb, la intensidad de oscilador del conjunto de picos fue calculada por Piper de aproximadamente 0.1. Los cálculos que hemos hecho para la banda C en SrCl:Yb resultan de aproximadamente 0.001, lo cual indica que se requiere una fuerte concentración que permita detectar por absorción las bandas de Yb. La concentracion utilizada en los cristales de SrCl fue 0.05% molar, y la utilizada en NaCl por Tsuboi esta entre 0.02% a 0.05% molar. Aunque la cantidad disuelta en el fundente de nuestros cristales fue de 0.4% molar, es evidente que en el creci-

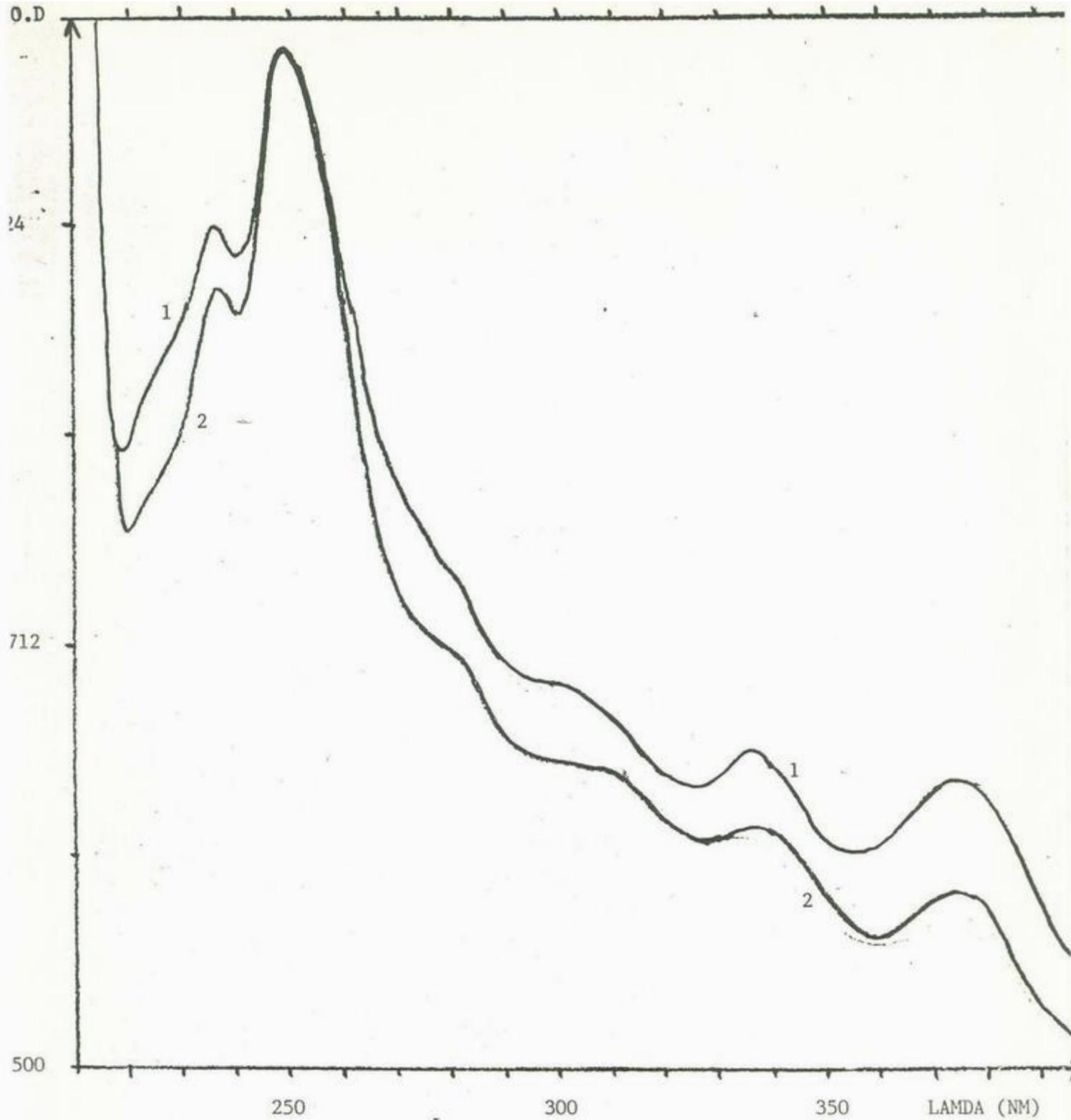


Fig. III.1 Espectro de absorción de KBr: Yb<sup>2+</sup> a T.A.  
1) Quenchado, 2) Sin tratamiento.

miento sólo se disolvió un porcentaje muy pequeño de esta cantidad.

Sin embargo encontramos que el ion yterbio divalente es muy eficiente emitiendo y gracias a ello pudimos obtener los espectros de luminiscencia de 3 de los materiales: NaCl, KCl y KBr. Se detectaron dos bandas de emisión en cada material de las cuales se obtuvieron sus espectros de excitación (fig III.2). La comparación de estos espectros con los de absorción de Bland y Smith muestran bastante coincidencia lo que hace afirmar que la emisión observada corresponde a los iones de Yb divalente y que hay muy poca interacción con otros defectos.

En la Tabla I se enlista la posición de los máximos de las bandas de excitación y absorción. En el listado se agregan las bandas E omitidas por Bland y Smith. En adelante nos referiremos indistintamente a las bandas de excitación como a las de absorción.

TABLA I. Energías de los máximos de los espectros de excitación.

Banda	NaCl		KBr		KCl	
	E (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )*	E (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )*	E (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )*
A1	26001	26219	26595	26596	26581	26624
A2	29223	29394	29621	26621	29744	29656
E1	-	-	32573	-	33445	-
B1	35336	35778	35486	35562	35971	35971
B2	36684	36832	36576	36630	37037	36969
B3	38790	38910	39216	-	-	39062
C1	42230	42017	40193	40274	41322	41322
E2	45331	-	42626	-	43478	-

\*Valores de Bland y Smith.

ESPECTROS DE EXCITACION A 10K  
EN LAS EMISIONES DE ALTA ENERGIA

- 1. NaCl:Yb
- 2. KCl:Yb
- 3. KBr:Yb

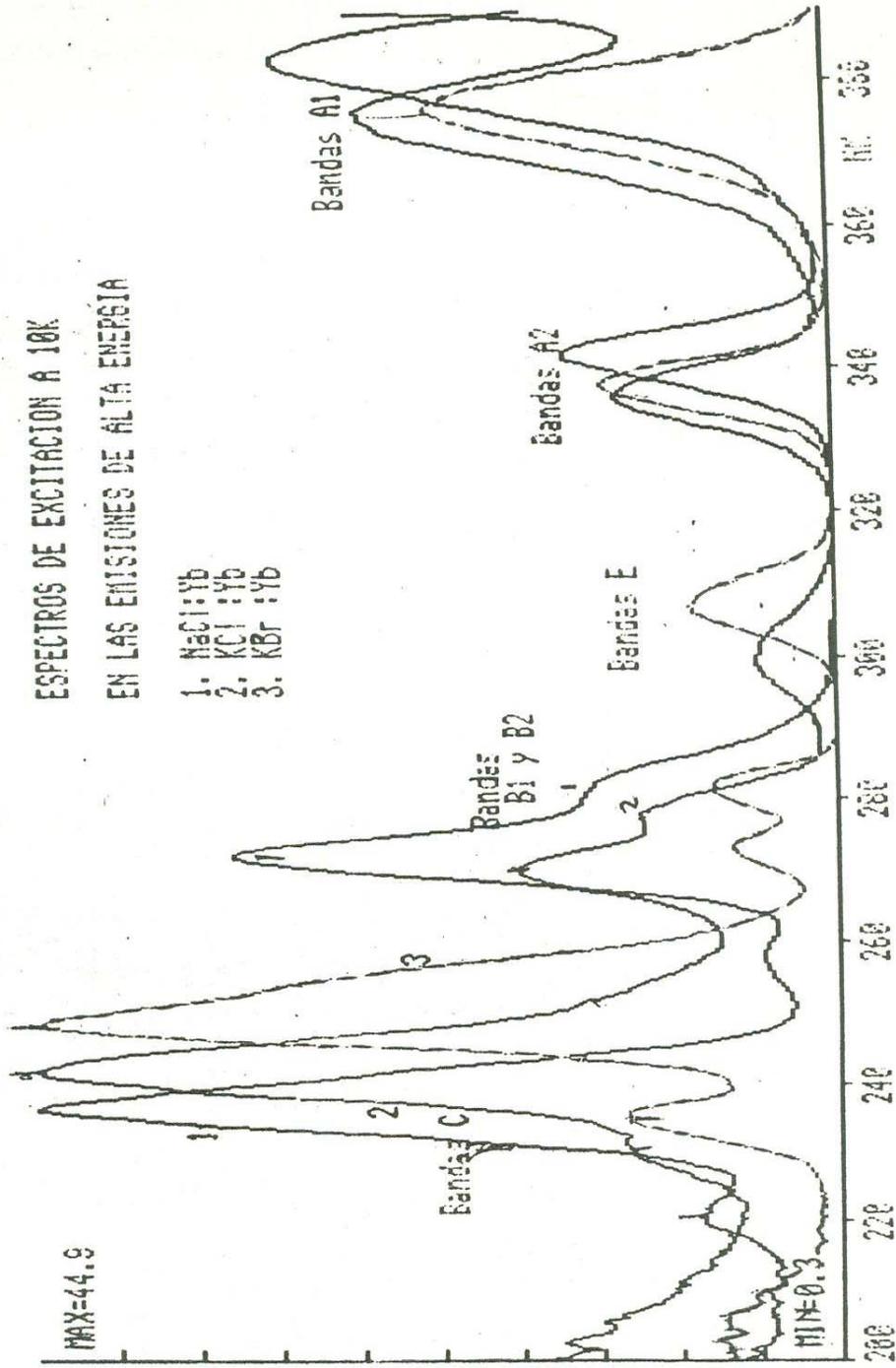


Fig. III.2 Espectros de Excitación a 10K de:  
1) NaCl:Yb<sup>2+</sup>, 2) KCl:Yb<sup>2+</sup>, 3) KBr:Yb<sup>2+</sup>

Reordenando los valores de energía de los picos de absorción en la Tabla II para las familias de potasios y sodios puede verse el efecto del anión y el catión sobre el electrón 5d.

TABLA II. Valores de absorción de las familias de potasios y de sodios. Todos estan en  $\text{cm}^{-1}$ .

	E2	C1	B2	B1	E1	A2	A1
POTASIOS							
Cl-	43478	41322	36969	35971	33445	29656	26624
Br-	42626	40274	36630	35562	32573	29621	26596
I -	42312	38462	35587	34435	32436	28736	25873
SODIOS							
Cl-		42017	36832	35778		29394	26219
Br-		40486	36311	35298		29112	26028
I -		38168	35026	34188		28050	25157

En la gráfica de la figura III.3 podemos ver como al pasar de Cl- a I-, la energía de absorción para cada banda disminuye, pero el corrimiento es más fuerte para la Banda C1 tanto en sodios como en potasios. La variación energética de las bandas A y B es muy similar y difieren en comportamiento de las bandas E. En el esquema simple que propone Loh [13] podemos considerar las bandas A y B como niveles  $t_{2g}$  y a las bandas C y D

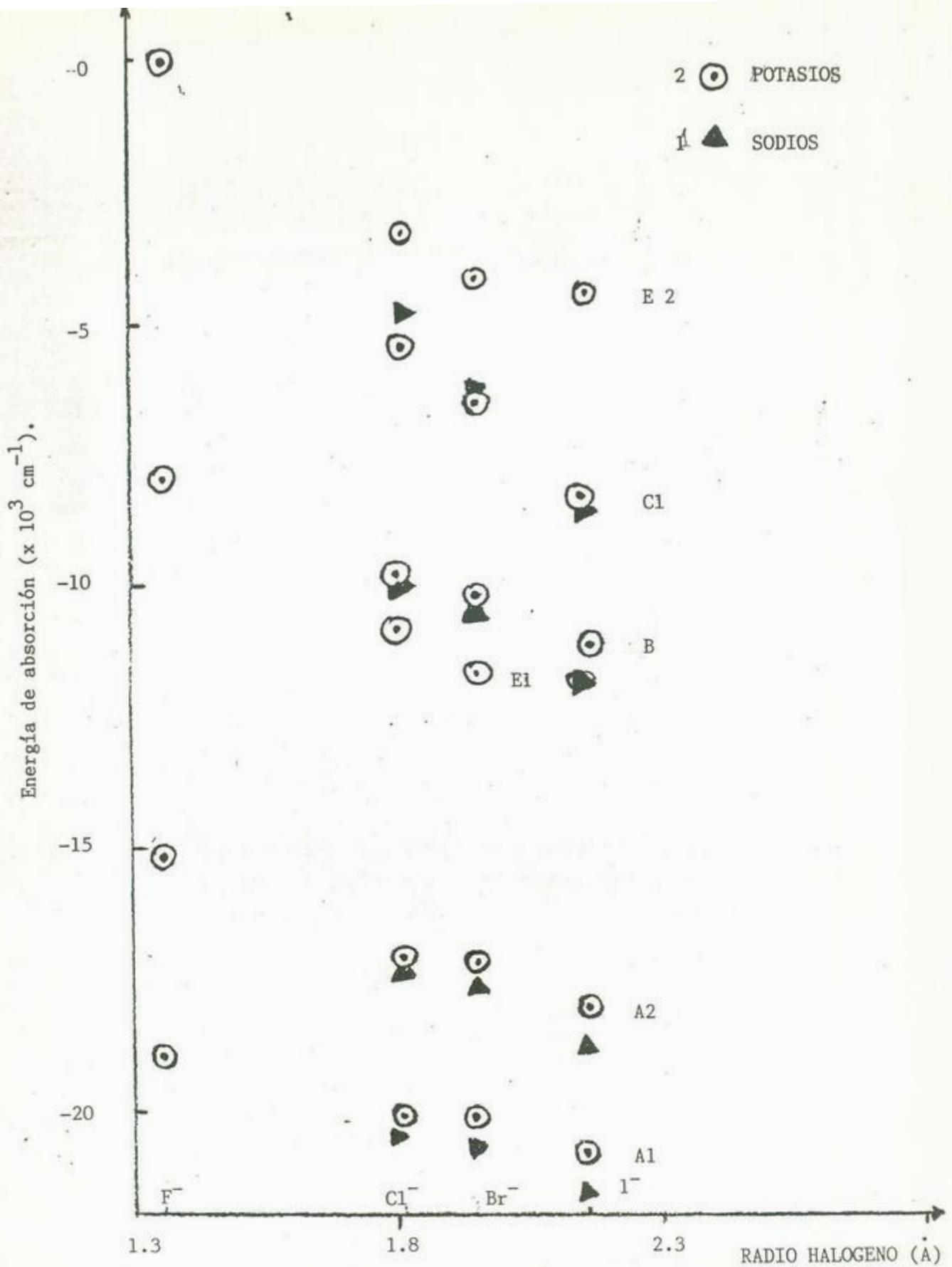


Fig. III.3 Valores de energía VS radio del anión para las familias de 1) Sodio 2) Potasios tomados para espectros obtenidos a 10K. El cero de referencia es el valor más alto de la Banda Cl de KF.

como niveles  $e_g$ , de las cuales las A y las C corresponden al term  $^2F_{7/2}$  y las B y D al  $^2F_{5/2}$ . El efecto que tiene el cambio de catión es mínimo sobre las bandas B y C, pero es marcado sobre las bandas A, mientras que el cambio de anión afecta principalmente las bandas C. Es por esto que las bandas A pueden, en un esquema simple corresponder a un estado  $t_{2g}$  del electrón 5d. En general el catión no afecta fuertemente las transiciones del electrón 5d y de ahí que la presencia de la vacancia no se deje sentir y responda más a una simetría Oh que a una  $C_{2v}$ .

Hemos observado que la intensidad de las bandas E aumenta y de las bandas B disminuye cuando la constante de red aumenta (tabla III) o el anión es mayor.

TABLA III. Relación entre el anion y las intensidades de las bandas B y E1 respecto a la banda A1.

CRISTAL	I(B1)	I(B2)	I(E1)	I(A1)
KI:Yb	21	5	60	100
KBr:Yb	35	28	37	100
KCl:Yb	54	83	32	100

En el esquema utilizado por Eremin para las funciones de onda las intensidades tienen este comportamiento para la banda B1 pero no para la B2, y probablemente las bandas E1 y E2 formen parte de los grupos B y C respectivamente.

En la tabla IV se muestran las diferencias en energía de las parejas de A-C y E1-E2. Resalta el hecho de que las primeras son proporcionales al Dq, pero los valores son mayores a los obtenidos por Bland y Smith (cap. II) En cambio la diferencia entre las E permanece aproximadamente constante.

TABLA IV. Cálculos del esquema simple.

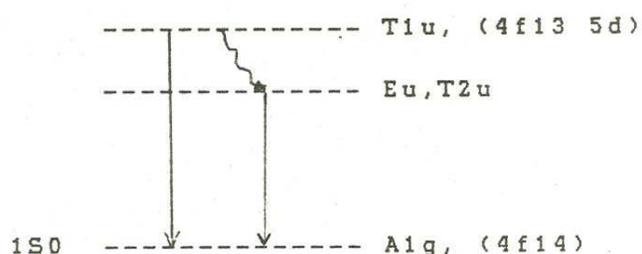
	A1-C1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	A2-C1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	E2-E1 ( $\text{cm}^{-1}$ )
KI	12589	9726	9876
KBr	13598	10572	10033
KCl	14741	11578	10053
NaCl	16230	13007	—

### III.2 EMISION.

A temperatura ambiente encontramos en cada material una banda de emisión bastante clara por su intensidad con máximos entre 420 y 440 nm (tabla V) y otra banda muy poco intensa comparada con la primera con máximo entre 390 y 410 nm. Al disminuir la temperatura hemos visto aumentar la intensidad de la segunda y disminuir la de la primera. No se ha detectado corrimiento en la posición del máximo con la variación de la temperatura. Siguiendo la identificación de Tsuboi llamamos banda I a la de alta energía y II a la de baja energía.

A temperatura de  $\sim 10\text{K}$ , la intensidad de la banda II es casi nula. En la tabla V se anotan los valores de la posición

del máximo, para cada material, de ambas bandas. Se verificó que se obtienen estas dos emisiones con la misma proporción excitando con cualquiera de las energías de los picos de absorción. Se ha supuesto que la emisión se da para la transición del nivel más bajo de absorción al nivel base 1S0, pero como se puede ver en la misma tabla V, la energía de emisión es menor que la de absorción mínima, lo cual acusa una relajación que da el corrimiento de Stokes haciéndose mas fuerte en el KBr. Según este esquema habría un solo pico de emisión. Como propone Piper (cap. II) debe existir otro nivel de desexcitación que no es observado en el espectro de absorción, llamados Eu y T2u, los cuales están por debajo del mínimo del grupo T1u. Estos parecen poblarse desde el nivel mínimo de T1u (Tsuboi) y desde ahí se emite con menor energía (banda II). El diagrama de niveles sería



En las figuras III.4 y 5 pueden verse las bandas de emisión para los tres materiales a temperatura ambiente y a baja temperatura respectivamente. La diferencia de energías entre las bandas I y II es de aproximadamente  $1900 \text{ cm}^{-1}$  y debe corresponder a la diferencia entre los niveles T1u y T2u. En la grafica de la

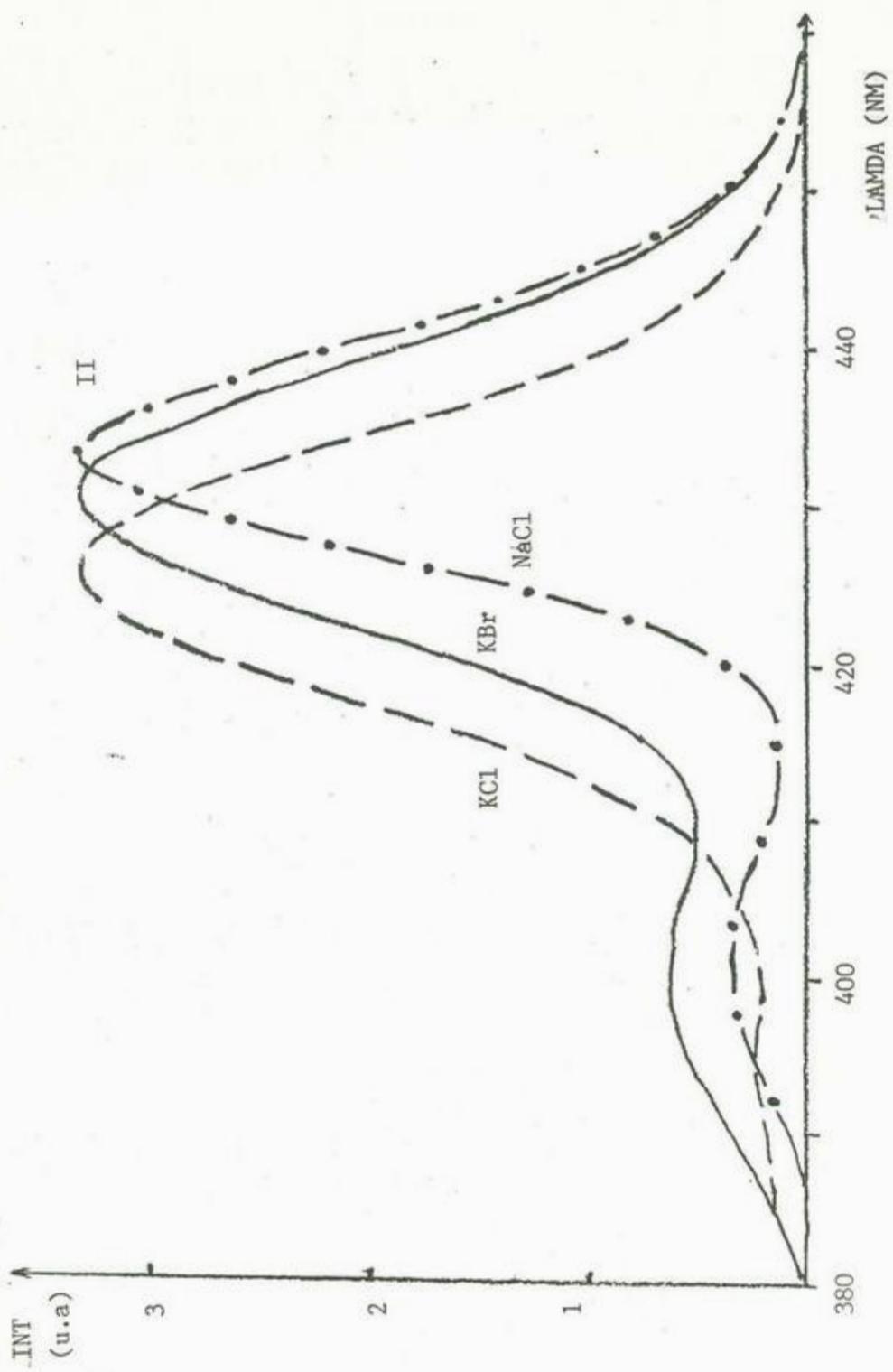


Fig. III.4 Espectros de emisión de NaCl, KBr, y KCl a temperatura ambiente.

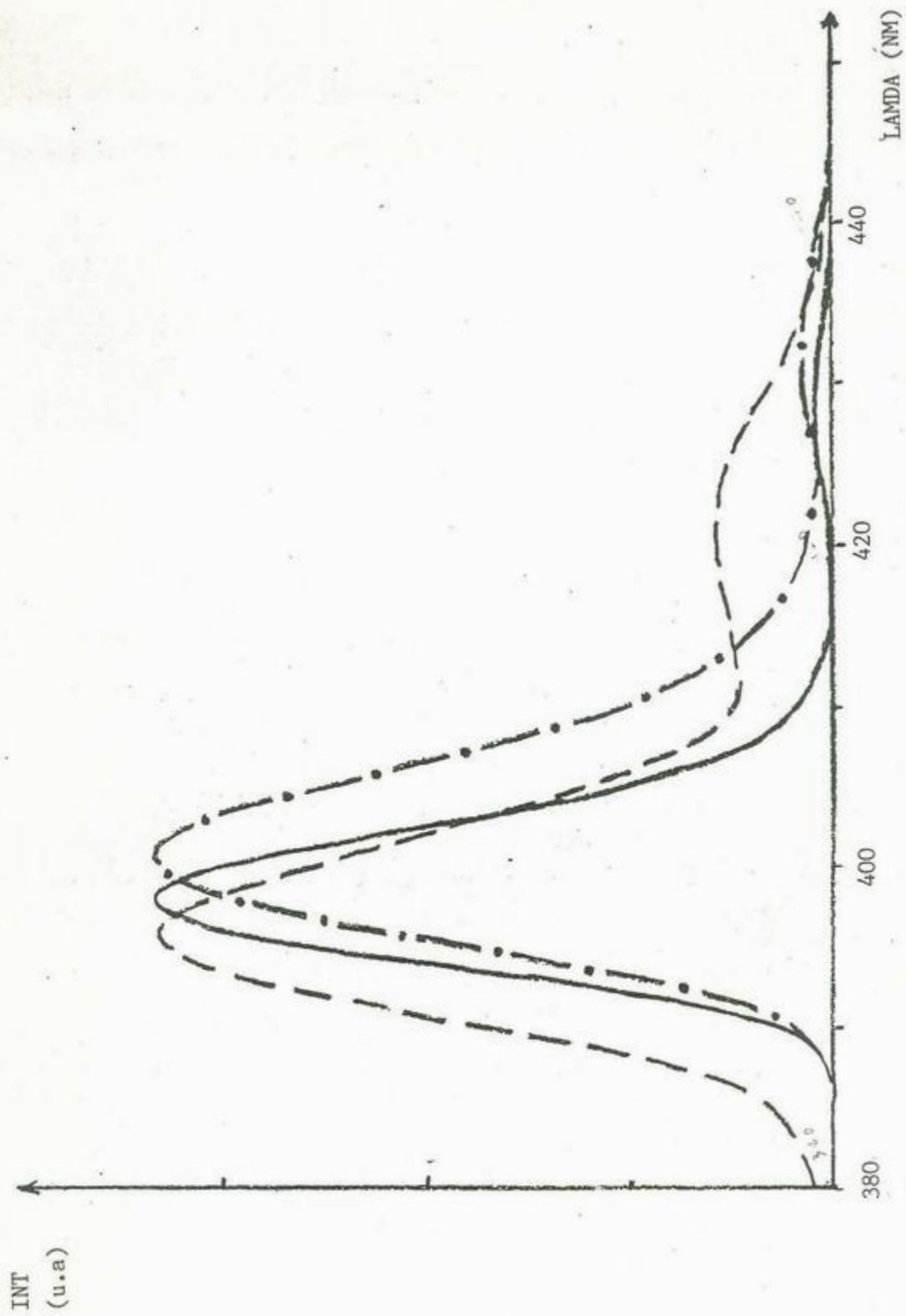


Fig. III.5 Emisión a baja temperatura de NaCl, KCl y KBr.

figura III.6 puede verse el comportamiento de la emisión con la constante de red. Hemos hecho un seguimiento de la intensidad de estas bandas en función de la temperatura y hemos obtenido los resultados que se muestran en las figuras III.7,8 y 9 donde hemos graficado intensidad contra temperatura. Al enfriar se el cristal se inhibe la transición no radiativa, evitando la población del nivel prohibido  $E_u$  y  $T_{2u}$ .

### III.3 CONCLUSIONES.

Hemos visto como los espectros de absorción y excitación coinciden entre sí en posiciones e intensidades, por lo cual podemos tener la certeza de que las bandas de absorción observadas corresponden a transiciones  $4f_{14} \rightarrow 4f_{13} 5d$  a las cuales también pertenecen las bandas E. Esto nos lleva a pensar que los esquemas utilizados siguen siendo esquemas burdos para predecir los niveles y las intensidades de las transiciones.

Por otra parte, podemos afirmar que la emisión de la banda de baja energía (II) es un decaimiento desde los niveles prohibidos  $E_u$  y  $T_{2u}$  poblados desde el nivel mínimo del grupo  $T_{1u}$  ( $A_1$ ) a través de su acoplamiento con las vibraciones de la red. Cuando este acoplamiento se hace menor por disminución de la temperatura, la probabilidad de poblar los niveles prohibidos también disminuye y la intensidad de la emisión del nivel  $A_1$  al estado base es incrementada. Se sigue de esto que la emisión del Yb divalente es explicada por un esquema de 3 niveles.

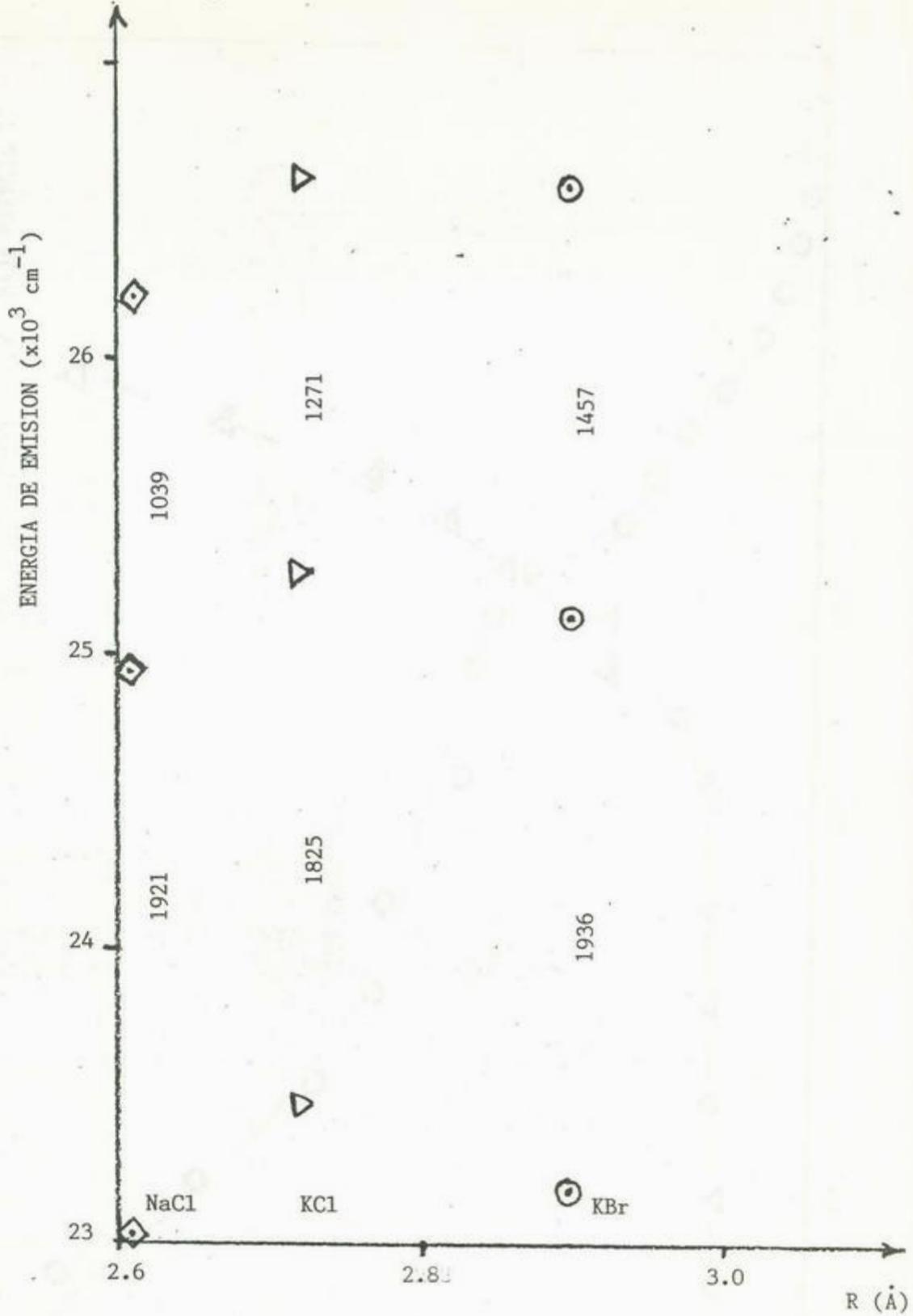


Fig. III.6 Valores de energía de emisión, contra distancia anión-catión.

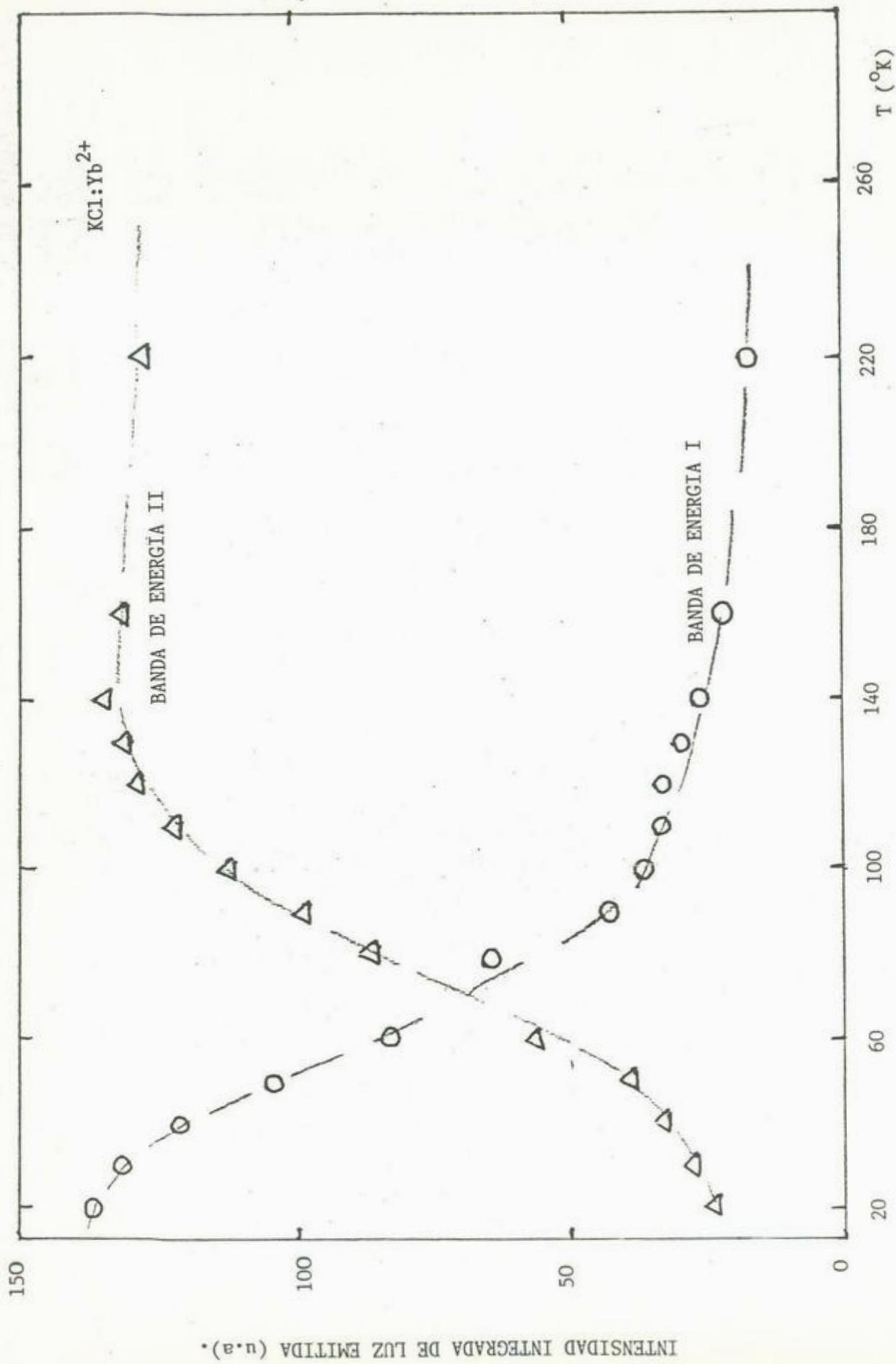


Fig. III.8 I vs T en KCl:Yb<sup>2+</sup>

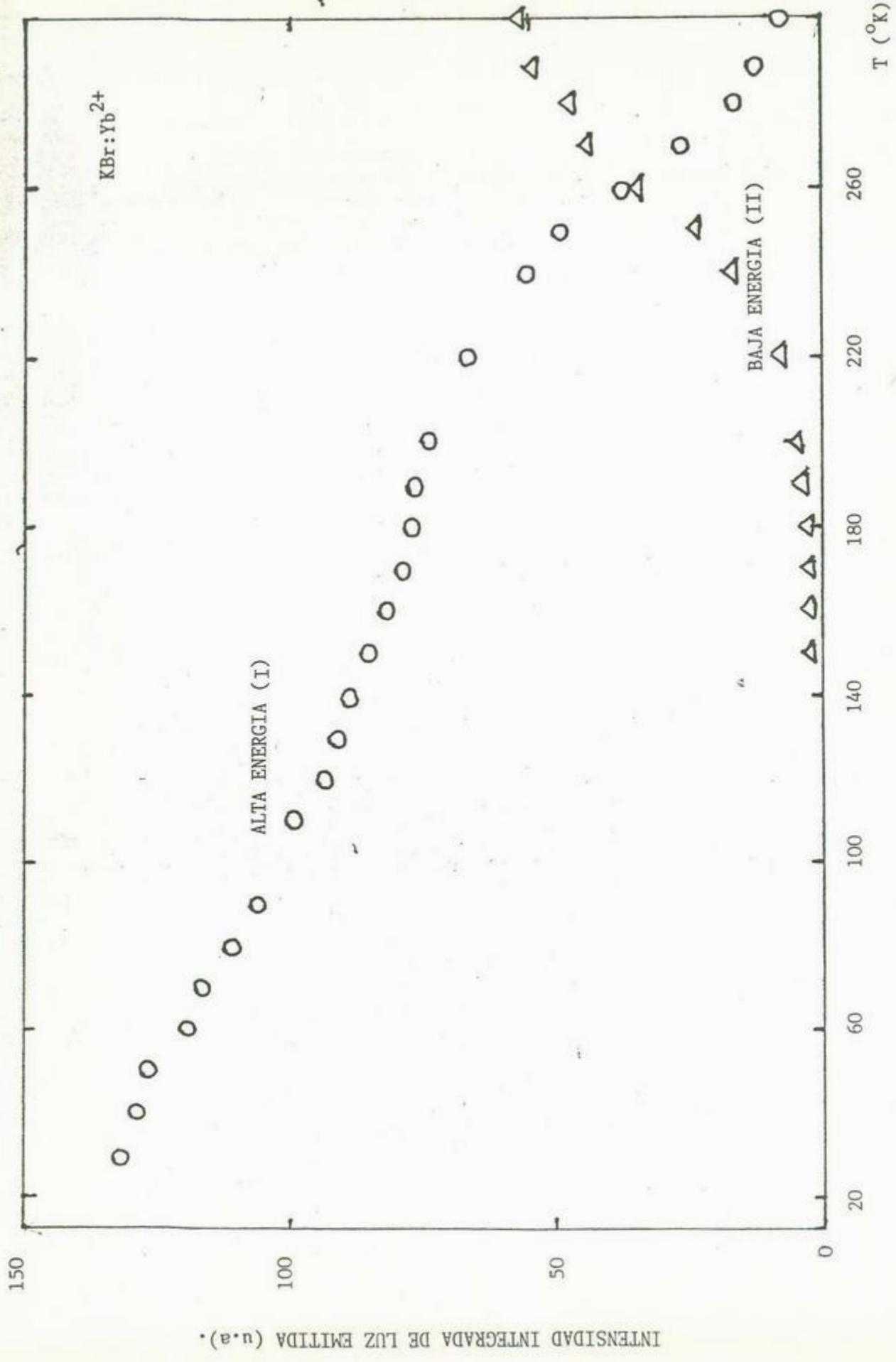


Fig. III.9 I vs T en KBr:Yb<sup>2+</sup>

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. A. A. Kaminskii, Laser Crystals. Springer-Verlag. Optical Sciences. New York (1975).
2. J. H. Crawford Jr. and L. M. Slifkin. Point Defects in Solids, Vol. I. General and Ionic Crystals(Plenum Press New York) (1972).
3. R. Capelletti and E. DeBenedetti. Phys. Rev. 165, 981(1968).
4. J. S. Cook and J. S. Dryden. Proc. Phys. Soc.(London) 80, 479 (1962).
5. F. K. Fong and E. Y. Wong. Optical Properties of Ions in Crystals (editado por H. M. Crosswhite and H. W. Moos) pag. 137 (1966).
6. G. D. Watkins, Phys. Rev. 113, 91 (1959).
7. M. Wagner and W. E. Bron, Phys. Rev. 139, 223 (1965).
8. C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York (1962).
9. H. A. Bethe, Ann. Phys. 3, 133 (1929).
10. T. Tsuboi, H. Witzke and D. S. McClure, J. Luminiscence 24/25, 305 (1981).
11. B. W. Bryant, J. Opt. Soc. Am. 55, 771 (1965).
12. T. S. Piper, J. P. Brown and D. S. McClure, J. Chem. Phys. 16, 1353 (1967).
13. M. V. Eremin, Opt. Espectrosc. 29, 53 (1970).
14. E. Loh, Phys. Rev. 7, 1846 (1973).
15. S. W. Bland and M. J. A. Smith, J. Phys. C Solid State

K.P. 79  
140191

Phys. 18, 1528 (1985).

16. H. Witzke, D. S. McClure and B. Mitchell, Luminiscence of Cryst. Molec. and Solut. Proceed. of The Int. Conf. on Luminisc. Leningrado USSR. Edit. F. Williams (Plenum Press New York) (1973).
17. J. M. Hernández. Tesis Doctoral (1980), UNAM.



7M042