

LUMINISCENCIA Y TRANSFERENCIA DE
ENERGIA $Ti^{+} \rightarrow Mn^{2+}$ EN EL SISTEMA
MONOCRISTALINO DE NaCl

TESIS QUE PRESENTA
FAUSTO RAMOS LARA

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN FISICA

SEPTIEMBRE DE 1996

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA—IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE FISICA

Agradecimientos:

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Ulises Caldiño García y al M. en C. Gerardo Muñoz por su valiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Quiero agradecer al Conacyt por el apoyo otorgado en la realización de este trabajo.

Quiero finalmente expresar mi agradecimiento a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, y muy especialmente, al personal del laboratorio de espectroscopía-magneto óptica por las facilidades y ayuda prestada en la realización de este trabajo. □

F. Ramos

Dedicada a Olivia González Silva.

Dentro de la vida de un individuo, las ideas nuevas provocan cambios creadores, y el hecho es que nuestra existencia entera tiene un carácter irreversible, de crecimiento. Incluso las premisas y los métodos de la ciencia sufren cambios irreversibles y creadores con cada acto de descubrimiento. Nos enfrentamos a un futuro indefinido, a medida que las consecuencias de nuestros esfuerzos y percepciones de los acontecimientos circundantes se despliegan por vías imprevisibles. No ha de hallarse nuestra seguridad en la certidumbre sino en la fe, la fe en que podemos establecer aún más contacto con la realidad y en que podemos enfrentarnos juntos a problemas, no solo científicos sino también técnicos y especialmente humanos, si estamos en condiciones de aprovechar en comunidad nuestras capacidades mentales y de percepción.

El mundo de los científicos y de todos los seres humanos, así como el mundo natural en que moramos, es dinámico, creador, impredecible, y, pese a toda su miseria, está repleto de disfrute y esperanza. □

CONTENIDO

INTRODUCCION

CAPITULO I. GENERALIDADES ACERCA DE LOS SOLIDOS CRISTALINOS

- 1.1 Sólidos cristalinos y amorfos
- 1.2 Halogenuros alcalinos
- 1.3 Cristales iónicos
 - 1.3.1 Propiedades del cristal iónico de NaCl
 - 1.3.2 Conductividad eléctrica
 - 1.3.3 Propiedades ópticas
 - 1.3.4 Energía de cohesión
- 1.4 Imperfecciones de los cristales iónicos
 - 1.4.1 Carga efectiva de defectos puntuales
 - 1.4.2 Impurezas intersticiales
 - 1.4.3 Vacancias

CAPITULO II. EL FENOMENO LUMINISCENTE EN LOS SOLIDOS

- 2.1 Clasificación de los sistemas luminiscentes
 - 2.1.1 Representación cualitativa de un proceso luminiscente
- 2.2 Niveles de energía del ión Mn^{2+} en un campo cristalino octaédrico
- 2.3 Teoría del campo cristalino
- 2.4 Modelo de dos niveles para el proceso de absorción y emisión de radiación
 - 2.4.1 Absorción inducida
 - 2.4.2 Emisión espontánea
 - 2.4.3 Emisión inducida o estimulada
 - 2.4.4 Tratamiento matemático
- 2.5 Tratamiento semiclásico de la interacción radiación-materia

CAPITULO III. TRANSFERENCIA DE ENERGIA

- 3.1 Diferentes mecanismos de transferencia de energía

- 3.1.1 Proceso de fotoconductividad
- 3.1.2 Proceso de reabsorción radiativa (mecanismo radiativo)
 - 3.1.2.1 Eficiencia de un proceso de transferencia de energía radiativa
 - 3.1.2.2 Identificación de un sistema que presenta transferencia de energía radiativa
- 3.1.3 Transferencia de energía no radiativa
 - 3.1.3.1 Mecanismo resonante
 - 3.1.3.2 Mecanismo no resonante
 - 3.1.3.3 Diferentes mecanismos de interacción en una transferencia de energía no radiativa
 - 3.1.3.3.1 Interacción dipolo-dipolo eléctrico
 - 3.1.3.3.2 Interacción dipolo-cuadrupolo eléctrico
 - 3.1.3.3.3 Interacción cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico

CAPITULO IV. TECNICA EXPERIMENTAL

- 4.1 Preparación de las muestras
- 4.2 Equipo experimental
 - 4.2.1 Espectrofotómetro UV/visible
 - 4.2.2 Espectrofluorímetro
 - 4.2.3 Espectrofluorímetro LS-5

CAPITULO V. ANTECEDENTES

- 5.1 Luminiscencia del ión Tl^+ en halogenuros alcalinos monocristalinos
- 5.2 Luminiscencia del ión Mn^{2+} en halogenuros alcalinos monocristalinos
 - 5.2.1 Luminiscencia del ión Mn^{2+} en monocristales de NaCl

CAPITULO VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES

- 6.1 Espectroscopía óptica del ión Tl^+ en el monocristal de NaCl
- 6.2 Estudio de la transferencia de energía $Tl^+ \rightarrow Mn^{2+}$ por espectroscopía de tiempo resuelto en el sistema NaCl:Tl(8 ppm), Mn(16 ppm)

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

□

INTRODUCCION

El siglo diecinueve fue particularmente importante en el desarrollo y consolidación de la espectroscopía como ciencia experimental. El desarrollo de los espectrómetros ópticos en la primera mitad del siglo diecinueve, permitió a los espectroscopistas comenzar la ardua tarea de clasificar miles de espectros.

En 1814 Fraunhofer descubrió las líneas de absorción, y en 1859, Bunsen y Kirchhoff utilizaron el estudio de las líneas espectrales para identificar algunos elementos (así se descubrieron el rubidio, cesio, helio y hafnio). Sin embargo, a pesar de la enorme cantidad de información disponible, no se tenía una explicación teórica para estas líneas. Fue la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno la que mostró el camino a seguir. Bohr demostró que existía un buen acuerdo entre el espectro del hidrógeno atómico y su teoría. La teoría de Bohr mostró con claridad que los espectros ópticos de los gases atómicos eran una manifestación fundamental de su naturaleza cuántica. Con esto, la espectroscopía atómica se convirtió en una especie de "prueba" experimental básica para el ulterior desarrollo de la mecánica cuántica.

Para el caso de la materia sólida las cosas resultaron ser mucho más complicadas. La espectroscopía óptica del estado sólido requería conocer la estructura de los sólidos, el comportamiento de sus electrones, así como la naturaleza de sus excitaciones elementales.

Fue hasta 1929 cuando se mostró el camino a seguir: el físico alemán Hans Bethe publicó un artículo acerca de la teoría del campo cristalino, el cual consideraba el campo electrostático del sólido huésped como una perturbación estática que interacciona con el campo del ión libre¹. Posteriormente, el mismo Bethe procedió a clasificar los nuevos niveles como representaciones del grupo de simetría del campo cristalino. Desarrollos posteriores de la teoría de Bethe proporcionaron el fundamento teórico para el estudio espectroscópico de la mayoría de los iones metálicos de transición y

de las tierras raras. Actualmente, la espectroscopía del estado sólido es una mezcla de mecánica cuántica, teoría de grupos, mecánica estadística, electrodinámica, mecánica, medidas espectroscópicas y de innovación experimental.

Las propiedades ópticas de los sólidos han sido objeto de un continuo interés científico y tecnológico por más de tres siglos. En el siglo dieciocho ya se conocían bandas de absorción en el diamante y en el rubí. Pero es desde principios de este siglo que se han venido estudiando sistemáticamente los procesos luminiscentes que ocurren en materiales sólidos, buena parte de esto se debe a su gran aplicación tecnológica. Los materiales luminiscentes son ampliamente utilizados en los tubos de rayos catódicos para televisión y radar, así como en la industria de las lámparas fluorescentes. Desde hace algunos años se les ha venido usando también como convertidores de luz invisible en visible (ultravioleta al visible o infrarrojo al visible).

De entre todos los sólidos cristalinos sujetos a estudio, destacan principalmente los halogenuros alcalinos, que desde hace varias décadas han sido los más estudiados (ver Sec. 1.2). Una característica muy importante de estos materiales es que son "transparentes" a la radiación visible que incide sobre ellos, propiedad que puede ser drásticamente modificada cuando se les contamina con pequeñas concentraciones de impurezas. Una vez que el material ha sido dopado, se observa la aparición de bandas en su espectro de absorción en la región ultravioleta-visible. Estas bandas están asociadas con procesos de excitación de las impurezas. Sin embargo, si la impureza es el manganeso, no es posible observar fácilmente sus bandas en el espectro de absorción para pequeñas concentraciones (transiciones prohibidas por espín y paridad) por lo que se requieren concentraciones mayores.

En los sólidos cristalinos aislantes no dopados, la emisión de radiación se encuentra en la región ultravioleta, por lo que no se presenta luminiscencia en la región visible para un halogenuro alcalino puro. Las impurezas y los defectos en el sólido son casi siempre los responsables de la luminiscencia en la región visible. Sin embargo, en cristales con altas concentraciones de impurezas un nuevo fenómeno se presenta: ocurre la formación de pequeños agregados (dos, tres, cuatro o más iones), y finalmente precipitados

(gran número de impurezas), que modifican la forma en que las impurezas ejercen su influencia en el comportamiento físico del sólido anfitrión. Propiedades como la absorción óptica o la luminiscencia dependen fuertemente del estado de agregación de las impurezas.

Cuando se hace incidir radiación visible o ultravioleta sobre un halogenuro alcalino previamente dopado, parte de esta radiación es absorbida por el sólido. Inmediatamente después de la absorción se pueden presentar dos fenómenos interesantes: la luminiscencia y la transferencia de energía. La luminiscencia de las impurezas en el sólido está relacionada con transiciones radiativas entre niveles de energía electrónica. Para que la transición de un nivel electrónico superior a uno inferior este acompañada por la emisión de un fotón, se requiere que la separación energética entre los niveles involucrados sea mayor que un cierto valor crítico (ver Sec. 2.1.1).

Otro fenómeno que se presenta es la transferencia de energía, la cual consiste, en que desde que la radiación es absorbida por los iones (impurezas), hasta que abandona el material o se disipa mediante la emisión de luz o calor, la energía puede viajar dentro del material pasando de un ión a otro. Al ión que emite la energía se le conoce como ión activador, mientras que al ión que absorbe la energía que luego transmite al activador se le conoce como ión sensor. Existen tres mecanismos por medio de los cuales el proceso puede llevarse a cabo en un sólido cristalino. El primer mecanismo está estrechamente relacionado con el fenómeno de la fotoconductividad (ver Sec. 3.1.1). El segundo mecanismo de transferencia se conoce como proceso de "reabsorción radiativa" (Sec. 3.1.2). El tercer mecanismo se conoce como "transferencia no radiativa" de energía (ver Sec. 3.1.3). Este fenómeno es uno de los los problemas importantes de la física del estado sólido, debido principalmente a su importancia en aplicaciones tecnológicas.

El objetivo de este trabajo es el de aportar nuevos datos que contribuyan a entender mejor los estados electrónicos de los iones de Tl^+ en los halogenuros alcalinos, y de investigar si es posible que se presente un proceso de transferencia de energía entre los iones de Tl^+ y Mn^{2+} en la red de NaCl. Se investigan además, las propiedades ópticas (absorción, luminiscencia y tiempo de decaimiento de la excitación del estado excitado) de monocristales

de cloruro de sodio ligeramente dopados con Tl^+ , y doblemente dopados con iones de Tl^+ y Mn^{2+} . También se lleva a cabo un estudio de la fluorescencia Tl^+-Mn^{2+} en la red de cloruro de sodio usando la técnica de espectroscopía de tiempo resuelto.

El ión talio es un ión cuyas propiedades espectroscópicas se han venido estudiando cuando se introduce como impureza en diferentes redes especialmente en los halogenuros alcalinos (NaI , CsI , KBr , KI y KCl). Fue F. Seitz, en 1938², el primero que intentó explicar el mecanismo de la absorción y de la luminiscencia de los iones de Tl^+ . Seitz sugirió que los iones de talio sustituyen a los cationes en el cristal huésped, y que las bandas de absorción para bajas concentraciones, se deben a transiciones ópticas entre el estado base y los estados excitados. En los halogenuros alcalinos con altas concentraciones de Tl^+ , se han observado bandas de absorción y de luminiscencia que no logran ser apreciadas en cristales ligeramente dopados. Las intensidades de estas bandas varían con el cuadrado de la concentración y fueron atribuidas por Seitz a dímeros de talio. El origen de estas bandas fue confirmado posteriormente por Yuster y Delbecq³.

Para esta investigación se escogió el halogenuro alcalino del cloruro de sodio como cristal huésped, y los iones de Tl^+ y Mn^{2+} , como iones impurezas. Se seleccionaron estos iones, porque se sabe de la literatura que el espectro de emisión del talio (banda UV) traslapa al espectro de absorción del manganeso, hecho que permite pensar que una transferencia de energía $Tl^+ \rightarrow Mn^{2+}$ pudiera llevarse a cabo en el monocristal de $NaCl$.

El ión manganeso se seleccionó para esta investigación debido a que es un mal absorbedor de radiación en la región ultravioleta visible. Todas las transiciones ópticas que puedan darse entre el estado base y los estados excitados están fuertemente prohibidas (probabilidad de transición de 10^{-7}). Lo anterior garantiza que el proceso de transferencia de energía entre el ión de Tl^+ y el de Mn^{2+} sea no radiativo^{1,2}, como se requiere para este trabajo.

Recientemente se observó un eficiente proceso de transferencia de energía $Sn^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ en cristales de $NaCl$ ⁴ y KBr ⁵ dopados con muy bajas concentraciones de Sn^{2+} y Mn^{2+} . Se encontró que este proceso ocurre en pequeños complejos $Sn-Mn$ formados en cristales severamente templados en acetona. Debido a que los iones de Sn^{2+}

tienen la misma configuración s^2 que los iones de Tl^+ , es de esperarse que se presente un proceso de transferencia de energía al cambiar el ión de Sn^{2+} por el ión de Tl^+ en la red de NaCl.

Por otro lado, Rubio y colaboradores propusieron en 1985 el criterio del radio iónico para explicar la tendencia al apareamiento entre los iones empleados considerando sus radios iónicos. La importancia del radio iónico reside en que éste sugiere en qué sistemas un proceso de transferencia de energía entre dos iones seleccionados puede ser eficiente. Para este trabajo si se escoge al sodio como catión huésped, y al Tl^+ (1.54 Å) y Mn^{2+} (0.8 Å) como impurezas, se tiene que el radio iónico promedio (1.17 Å) de estos iones no es semejante al de los iones de Na^+ (0.99 Å). Es de esperar entonces, que no se favorezca el apareamiento TL-Mn en la red de NaCl, y por lo tanto la transferencia de energía $Tl^+ - Mn^{2+}$ sea poco eficiente.

El presente trabajo se encuentra dividido en seis capítulos. En el capítulo I se presenta un resumen de las propiedades más importantes de los sólidos cristalinos, en especial de los halogenuros alcalinos. En el capítulo II se describe el fenómeno luminiscente de manera general, y se presenta un modelo de dos niveles de energía para el proceso de absorción y emisión de radiación. En el capítulo III se describen los diferentes mecanismos de transferencia de energía; utilizando la teoría de Dexter para el caso de la transferencia no-radiativa. En el capítulo IV se presentan las técnicas experimentales y una descripción básica del equipo utilizado en esta investigación. En el capítulo V se presentan las características espectroscópicas de los iones de Tl^+ y Mn^{2+} en algunos halogenuros alcalinos.

Los cristales ($NaCl:Tl^+$ y $NaCl:Tl^+,Mn^{2+}$) se crecieron en el laboratorio de crecimiento de cristales en diferentes concentraciones, y los resultados obtenidos se presentan en el capítulo VI. En el capítulo VI también se muestran y analizan los resultados obtenidos en este trabajo, los cuales fueron aceptados para su publicación en la revista Journal of Materials Science Letters⁶. Finalmente, se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos en la presente investigación. □

CAPITULO I

GENERALIDADES ACERCA DE LOS SOLIDOS CRISTALINOS

1.1 SOLIDOS CRISTALINOS Y AMORFOS

Es un hecho asombroso de la naturaleza el que la mayoría de los sólidos sean cristalinos. Los átomos, iones o moléculas que los forman mantienen patrones tridimensionales ordenados que se repiten a grandes distancias. Un ordenamiento que se repite regularmente recibe el nombre de "cristalino"; toda sustancia de átomos o moléculas que tenga esta propiedad es un "cristal" o un conjunto de ellos. Las dimensiones en el ordenamiento para poder considerar a una sustancia "cristalina" es de aproximadamente una millonésima de pulgada (~ un millón de átomos ordenados)⁷.

Una pregunta interesante podría ser: ¿cómo se puede saber que los sólidos están ordenados?. Se pueden utilizar aparatos de laboratorio, pero hay un conjunto de hechos observables a simple vista. Consideremos la sal de mesa. Si se la disuelve en agua, que luego se deja evaporar lentamente, la recuperamos en pequeños cubos de caras planas. Si dejamos secar uno de los cubos y después lo clivamos con una navaja de afeitar, según planos paralelos a las caras del cubo, obtenemos más cubos semejantes al original. Es fácil entonces llegar a la conclusión de que todos los átomos están dispuestos de algún modo regular tal que la sal está formada de cubos.

Otro punto importante por mencionar es que el orden de los cristales es de cierto tipo: se basa en la repetición. Se pueden imaginar muchos tipos de orden, pero no están basados en la repetición y, por ende, no son los que adoptan los átomos para formar cristales.

En la figura 1.1.1 puede apreciarse un ejemplo de orden que no pertenece al tipo que adoptan los átomos de un cristal. Las posiciones de los átomos se ubican en círculos cada vez mayores, y

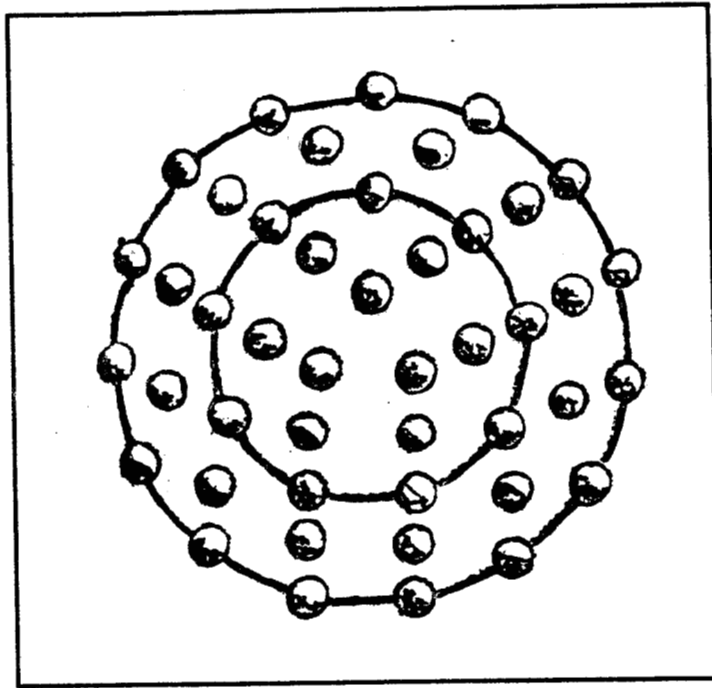


Fig. 1.1.1. Distribución ordenada "no cristalina".

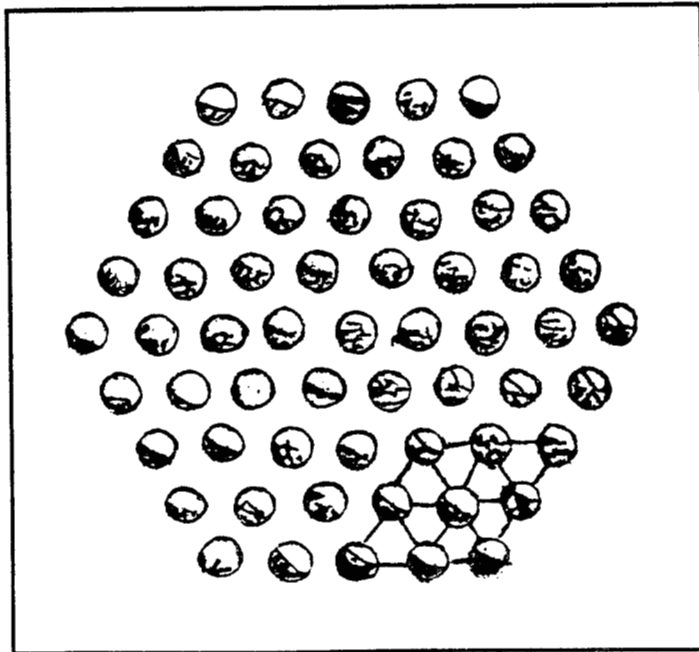


Fig. 1.1.2. Distribución ordenada "cristalina".

de la constante aplicación de la misma, se obtiene cierto tipo de ordenamiento atómico. Inclusive, tal disposición daría al sólido resultante la misma densidad en todas sus partes. Pero la regla seguida no es de las que repiten el mismo modelo de lugar en lugar, por lo que a este modelo se le conoce como no "cristalino". Sin embargo, en la figura 1.1.2 se representa una clase de orden que se repite una y otra vez, a medida que se extiende. Los átomos están emplazados en la intersección de las líneas de una red triangular regular: forman un molde repetido que es "cristalino".

Existen varias clases de sólidos, duros y blandos, transparentes y coloreados, de alto y de bajo punto de fusión; se trata de una variedad mucho mayor que la que se encuentra en los gases. Estos últimos solo difieren en el tipo de moléculas que los componen. Una razón de la mayor variedad de los sólidos es el hecho de que hay más sustancias químicamente estables en forma sólida. Los sólidos no difieren solamente en la clase de moléculas de que están compuestos, como los gases, sino que también en el tipo de orden que estas moléculas adoptan.

El orden comprende tantas posibilidades distintas que prácticamente cada sustancia posee un tipo de orden que le es propio. Por esta razón, cuando varias sustancias se disuelven juntas en una solución, generalmente cristalizan por separado. Hay algunos casos, sin embargo, en los cuales las mezclas de diferentes sustancias se combinan en forma ordenada. La aleación de mercurio y plata es una de ellas.

Los líquidos y gases están desordenados completamente, y los sólidos son cristalinos o amorfos, pero hay una clase de "sólido" que no es cristalino: el vidrio, el cual es como un sólido en su rigidez y como un líquido en su desorden. Sus moléculas no pueden deslizarse entre sí con facilidad, pero vibran alrededor de posiciones más bien desordenadas. En todo caso, "sólido" o no, un vidrio no es cristalino. □

1.2 HALOGENUROS ALCALINOS

Los halogenuros alcalinos son los sistemas cristalinos más ampliamente demandados para realizar estudios

espectroscópicos. Esta marcada preferencia, sobre otros sistemas cristalinos, se debe principalmente a que ofrecen las siguientes ventajas: su estructura cristalina es simple (lo que permite hacer modelos teóricos sencillos que expliquen las propiedades físicas medidas experimentalmente), se pueden preparar con un alto grado de pureza química, se pueden dopar con una amplia variedad de impurezas y concentraciones, y lo que es muy importante presentan una ventana óptica amplia (~ 10 eV)⁸. Su diamagnetismo y alta resistencia eléctrica permiten el uso de métodos de resonancia de espín.

Las propiedades mecánicas de los cristales de halogenuros alcalinos tales como la distribución de esfuerzos y su microdureza, son bastante sensibles a la presencia de impurezas divalentes, las cuales entran de forma sustitucional. Por medio de experimentos de difracción de rayos x se ha logrado saber que la estructura cristalina de los halogenuros alcalinos es de la forma de una red cúbica centrada en las caras (ver Fig. 1.2)⁹.

Las impurezas más ampliamente usadas como dopantes en los halogenuros alcalinos son monovalentes o divalentes. Las impurezas divalentes ocupan sitios sustitucionales en el cristal anfitrión, por lo que se presenta una carga, e , con respecto a la red anfitriona. Como resultado, al dopar con impurezas divalentes se produce una cantidad igual de vacancias catiónicas para conservar la neutralidad eléctrica del cristal. Es muy importante observar que a temperaturas cercanas o por debajo de la temperatura ambiente, las vacancias y las impurezas forman complejos impureza-vacancia que se comportan como dipolos eléctricos⁹. □

1.3 CRISTALES IONICOS

Los enlaces iónicos se producen cuando átomos que tienen baja energía de ionización, y que pierden electrones con facilidad, entran en contacto con otros. Los primeros ceden electrones a los segundos, de tal forma que aquellos se convierten en iones positivos (cationes) y los segundos en iones negativos (aniones). En un cristal iónico, los iones forman una configuración de equilibrio, donde la fuerza de atracción entre iones de distinto signo predomina sobre la repulsión entre los del mismo signo. En general, cada ión

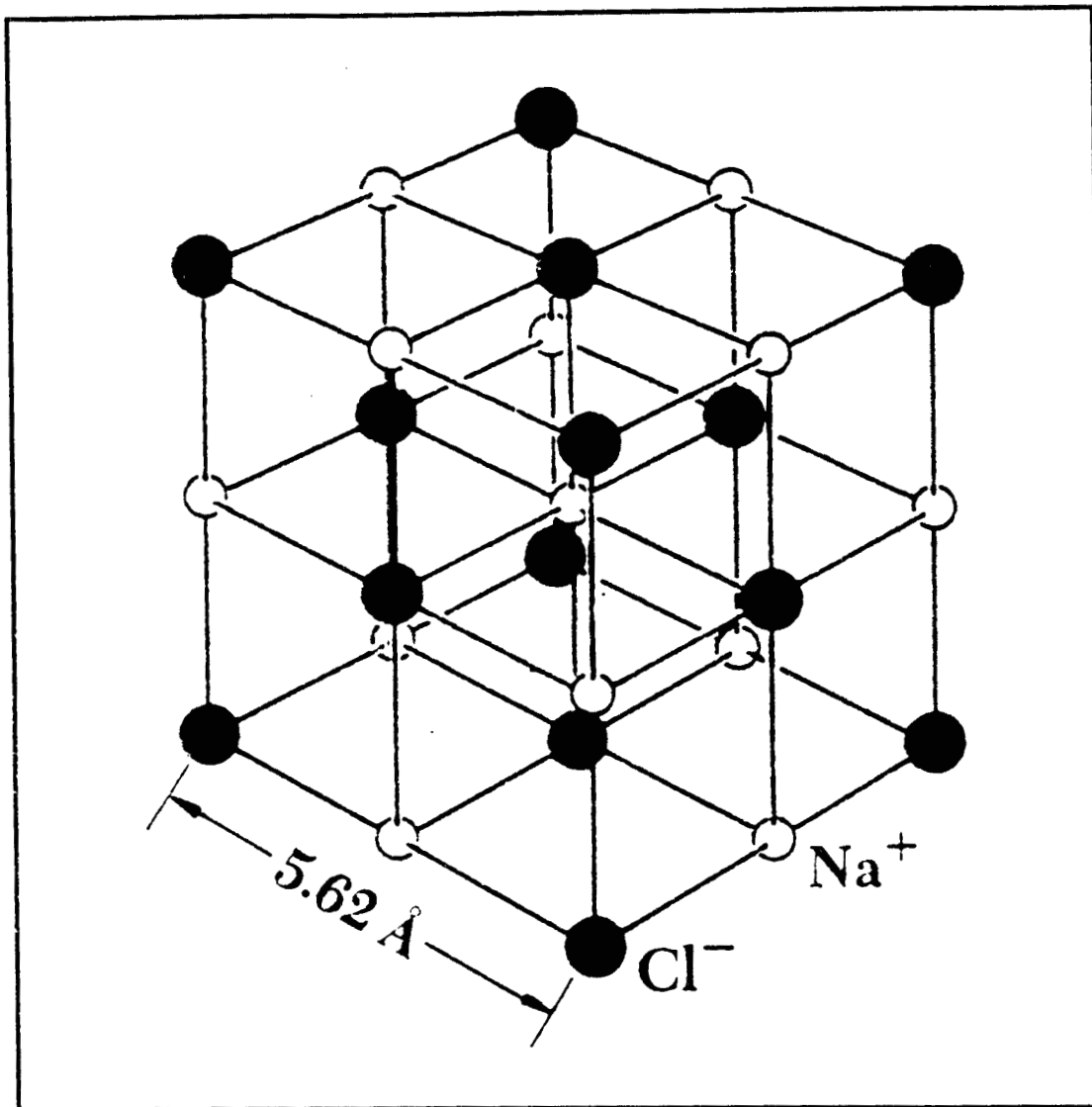


Fig. 1.2. Estructura cúbica centrada en las caras de un cristal de NaCl. Puede apreciarse que el número de coordinación (número de los vecinos mas próximos de cada ión) es 6.

en el cristal iónico se encuentra rodeado por muchos iones del signo opuesto, lo que lleva a un máximo de estabilidad. □

1.3.1 PROPIEDADES DEL CRISTAL IONICO DE NaCl

Las propiedades de los cristales iónicos están íntimamente relacionadas con la naturaleza química de los compuestos. La valencia del sodio Na es +1; esto es, tiene un electrón que puede ceder fácilmente, el electrón 3s. Por otro lado el cloro tiene una valencia de -1; esto es, aceptará un electrón. Este electrón completa su capa 3p. Al transferir el sodio su electrón 3s a la capa 3p del cloro, ocurre un cambio en la energía, puesto que ambos iones tienen sus capas completas. Estos iones se atraen por fuerzas coulombianas, y la energía potencial puede tomar un valor mínimo si los iones se aproximan. □

1.3.2 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

La conductividad eléctrica de los cristales iónicos es menor que la de los metales, sin embargo, es interesante observar que la conductividad de los cristales iónicos se incrementa con la temperatura, en contraste con los metales, cuya conductividad aumenta con la disminución de la temperatura. Es importante señalar que el transporte de carga en los cristales iónicos se lleva a cabo por los iones. Esto queda probado por el hecho de que el flujo de corriente va acompañado por transporte de masa de los iones, en contraste con los metales en donde el transporte es electrónico. □

1.3.3 PROPIEDADES OPTICAS

Los cristales iónicos son transparentes para casi todas las frecuencias por debajo de la frecuencia fundamental de absorción. A frecuencias mayores que la fundamental, los cristales iónicos absorben fuertemente. Los electrones que se encuentran en la banda más alta no tienen niveles cercanos adyacentes; la banda ocupada más

alta está llena. A la frecuencia fundamental de absorción los fotones incidentes tienen la energía suficiente para excitar electrones a través de la separación entre estados energéticos, por lo que los fotones que tienen energías mayores que este mínimo son fácilmente absorbidos.

Cuando una onda electromagnética incide sobre un cristal, el campo eléctrico oscilante ejerce fuerzas sobre los iones, haciendo que estos vibren. La mayor parte de las veces, estas fuerzas originan vibraciones de gran amplitud solamente cuando la frecuencia de la radiación incidente es la misma que la frecuencia natural de vibración de los iones en el cristal. A esta frecuencia resonante, las oscilaciones se hacen grandes, y durante las colisiones de los iones con sus vecinos disipan algo de energía en forma de calor. La frecuencia de vibración de los iones en un sólido es de aproximadamente 100 billones de ciclos por segundo (10^{12} c/s), por lo que estas frecuencias se encuentran en la región del infrarrojo.

Existe otro tipo de absorción en los cristales, debida a las impurezas que contienen, o a los defectos de la red. Las bandas de absorción debidas a las impurezas en el cristal se encuentran generalmente en la parte visible del espectro, y son responsables del color de muchos cristales iónicos. Como ejemplo interesante se tiene el mineral corindón (Al_2O_3 , alúmina anhidra cristalizada); la piedra más dura después del diamante, y que carece de color cuando es pura. Si se le agrega pequeñas trazas de impurezas metálicas (Ti^{3+}) toma un color azul, y se le llama zafiro ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$). Otra impureza el Ni^{3+} , le da un color verdoso, y forma la esmeralda ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$). Una tercera impureza, el Cr^{3+} le da un color rojo, lo que da lugar al rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). □

1.3.4 ENERGIA DE COHESION

La energía de cohesión en un cristal iónico es la energía que se liberaría en la formación del cristal a partir de átomos neutros individuales. Esta energía se expresa generalmente en eV/átomo o kcal/mol. La principal contribución a la energía de cohesión de un cristal iónico es la energía potencial electrostática, V , de los iones. Consideremos un ión de Na^+ en NaCl . Sus vecinos más cercanos

son seis iones de Cl^- , cada uno separado por una distancia r , por lo que la energía potencial del ión Na^+ debido a estos seis iones de Cl^- está dada por¹⁰:

$$V = - \frac{6e^2}{4\pi\epsilon_0 r} . \quad (1.3.4.1)$$

Los demás vecinos más cercanos son 12 iones de Na^+ , separados cada uno por la distancia $\sqrt{2}r$ (diagonal de un cuadrado de radio r). La energía potencial del ión Na^+ debida a los 12 iones de sodio esta dada por:

$$V = \frac{12e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2} r} . \quad (1.3.4.2)$$

Si ahora se suman todos los iones positivos y negativos de un cristal de tamaño "infinito" se tiene que:

$$V = - \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} . \quad (1.3.4.3)$$

La expresión (1.3.4.3) es válida para la energía potencial de un ión de Cl^- . La cantidad α recibe el nombre de constante de Madelung del cristal y es la misma para todos los cristales de la misma estructura. Por otro lado, la contribución a la energía potencial de las fuerzas de repulsión (debidas al principio de exclusión) está dada por¹⁰:

$$V_r = \frac{B}{r^n} . \quad (1.3.4.4)$$

La expresión anterior corresponde a una fuerza de corto alcance que aumenta rápidamente al disminuir la distancia r . La energía total V de cada ión debida a sus interacciones con todos los demás está dada por:

$$V = - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} . \quad (1.3.4.5)$$

A la distancia de equilibrio, $r = r_0$ es un mínimo por definición y, $dV/dr = 0$ cuando $r = r_0$, por lo que $B = (\alpha e^2 / 4\pi\epsilon_0 n) r_0^{n-1}$. Con este resultado la energía potencial total está dada por:

$$V = - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) . \quad (1.3.4.6)$$

El exponente n se puede calcular a partir de las compresibilidades observadas de los cristales iónicos. El resultado promedio es $n \approx 9$, por lo que la fuerza de repulsión varía bruscamente con r . Para el caso del NaCl, $r_0 \approx 2.81 \text{ \AA}$, $\alpha = 1.748$ y $n = 9$, por lo que usando la expresión (1.3.4.6) se tiene que $V = -3.99 \text{ eV}$ (se toma la mitad porque no se puede contar cada ión más de una vez). Hay que tomar además en cuenta la energía para transferir un electrón del átomo de Na al de Cl y formar un par de iones $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$. Esta energía de transferencia de electrones es la diferencia entre la energía de ionización del Na, (5.14 eV) y la afinidad electrónica del Cl, 1.53 eV. Por lo tanto, cada átomo contribuye con 0.77 eV a la energía de cohesión; por lo que la energía total del átomo está dada por $E_{\text{cohesión}} = (-3.99 + 0.77) \text{ eV/átomo} = -3.22 \text{ eV/átomo}$.

El valor empírico de la energía de cohesión de un cristal iónico se puede obtener midiendo su temperatura de evaporación, su energía de disociación, y su energía de intercambio de electrones. El resultado para el NaCl, es 3.28 eV, el cual concuerda con el resultado teórico. \square

1.4 IMPERFECCIONES EN LOS CRISTALES IONICOS

Los defectos puntuales son errores en puntos aislados de la red de un cristal. Como ejemplo de este tipo de defectos se tienen las vacancias (sitios en la red donde no hay átomos). Se tienen también las impurezas intersticiales (extra átomos acomodados en los espacios entre los átomos del cristal), y finalmente se tienen las impurezas sustitucionales en donde un sitio ocupado por un átomo de

la red es ocupado por un átomo extraño.

Las vacancias son defectos de dimensiones atómicas. Sin embargo, a pesar de su tamaño los defectos puntuales juegan un importante papel en algunos de los procesos que tienen lugar en los cristales. Las vacancias se encuentran presentes en todos los cristales, sin importar que tan cuidadosamente se hayan preparado. De hecho, se sabe que en los halogenuros alcalinos las fluctuaciones térmicas en el cristal crean y ocupan constantemente las vacantes del cristal. □

1.4.1 CARGA EFECTIVA DE DEFECTOS PUNTUALES

Puesto que los defectos en los cristales iónicos representan reacomodos de los iones, estos crean campos eléctricos en el cristal. Por ejemplo, se puede alterar la neutralidad de la carga en la vecindad inmediata de una vacancia de un ión positivo. La región local que contiene la vacancia tiene menos iones positivos que negativos, y desde el punto de vista del cristal, una carga neta esta presente en el lugar de la vacancia. Ahora bien, puesto que la vacancia es causada por la remoción de un ión positivo, la carga neta en la vacancia es la carga negativa del ión. Los electrones u otras vacancias interactúan con la vacancia como si fuera una carga puntual negativa en el cristal. □

1.4.2 IMPUREZAS INTERSTICIALES

Los átomos de distintos elementos difieren en tamaño, y si un cristal crece en presencia de átomos extraños, suficientemente pequeños, puede alojar a algunos átomos en los pequeños claros que deja su estructura ordenada. Estos átomos se ubican en los intersticios sin afectar la ordenación atómica del huésped. El ordenamiento de los átomos en el germanio por ejemplo, tiene una estructura lo suficientemente abierta como para alojar al hidrógeno como impureza intersticial.

Las impurezas intersticiales deben satisfacer la conservación de la carga en el cristal. Cuando un ión positivo es llevado desde la superficie del cristal, e introducido en una posición intersticial,

el interior del cristal adquiere un exceso de carga positiva, mientras que la superficie presenta un déficit. Las impurezas intersticiales producen campos eléctricos dentro del cristal. El balance de carga en el cristal se puede mantener si se toman iones positivos de la propia red y luego se reacomodan. Para este caso, el defecto en la red es el ión intersticial más la vacante de donde se tomó. Este defecto se conoce como defecto de Frenkel (ver Fig. Fig. 1.4.2.1). □

1.4.3 VACANCIAS

Aún en el caso de que no haya impurezas, un cristal puede adquirir defectos. Una forma en que esto podría suceder es por medio de una impureza sustitucional "vacía", o por la remoción de un ión positivo. El sitio donde se encuentra la vacancia tiene un poco menos de carga positiva que negativa, lo que da lugar a que una carga neta este presente.

En la figura 1.4.2.2. se muestra un plano $\langle 100 \rangle$ de un cristal de cloruro de sodio que presenta vacancias en sitios ocupados previamente por iones de sodio. Estas vacancias se forman al transferir iones de sodio del interior del cristal a la superficie. Así, en la superficie se presenta un exceso de iones de sodio, lo que da lugar a que esta presente una carga positiva neta. Este desplazamiento de carga proporciona la energía necesaria para que se formen vacancias adicionales de tal forma que el exceso de vacancias en alguna parte de la red sea pequeña. Sin embargo, si el mismo número de vacancias son producidas en forma homogénea en la red entonces, el interior del cristal, es en promedio neutro. Por consiguiente, es de esperarse, que la formación de vacancias tenga lugar en cristales iónicos para preservar la neutralidad de la carga. Así, se tiene que la unidad básica en un cristal iónico como el cloruro de sodio está compuesta de una vacancia de un ión-positivo y una vacancia de un ión-negativo, defecto que se conoce como defecto Schottky. □

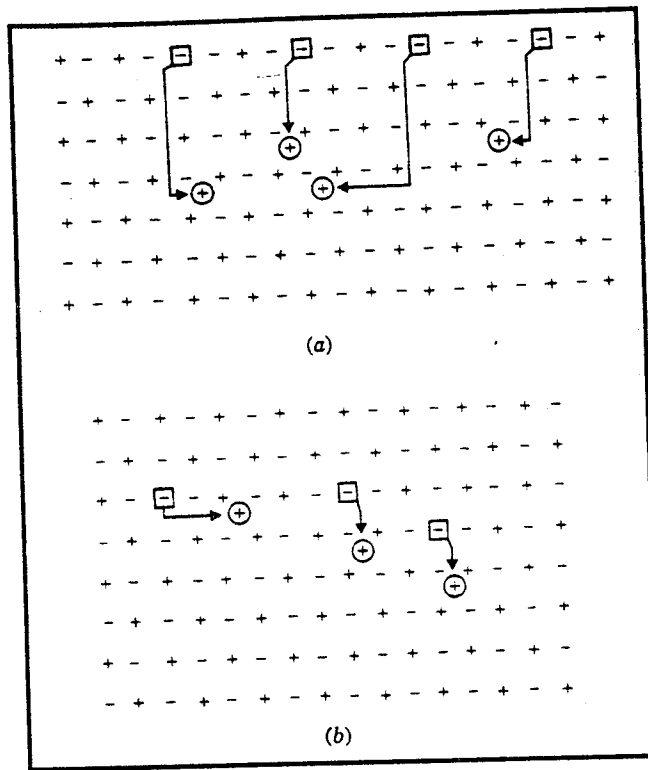


Fig. 1.4.2.1. Defecto de Frenkel

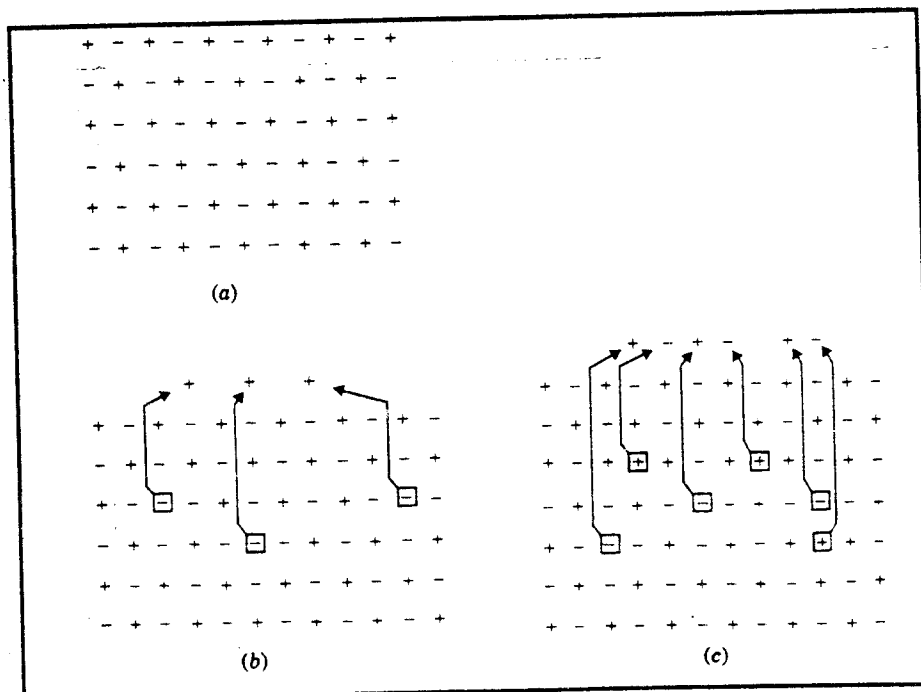


Fig. 1.4.2.2. Defecto de Schottky

CAPITULO II

EL FENOMENO LUMINISCENTE EN LOS SOLIDOS

Existe una amplia variedad de materiales que presentan el fenómeno de la luminiscencia. Para que se presente la emisión luminiscente se requiere primero que el sólido experimente un proceso de excitación previa, por lo que resulta lógico que los diferentes tipos de luminiscencia existentes se clasifiquen de acuerdo al proceso de excitación empleado:

- a) Fotoluminiscencia, tiene lugar cuando la excitación se lleva a cabo por medio de fotones.
- b) Catodoluminiscencia, ocurre cuando la excitación se da por medio de electrones (rayos catódicos).
- c) Electroluminiscencia, tiene lugar cuando la excitación se produce por medio de la aplicación de un voltaje (campo eléctrico).
- d) Triboluminiscencia, ocurre cuando la excitación se lleva a cabo por medio de trituración (energía mecánica).
- e) Quimioluminiscencia, tiene lugar cuando la excitación se realiza por medio de una reacción química. □

2.1 CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS LUMINISCENTES

Los sistemas luminiscentes pueden ser divididos para su estudio en tres grandes grupos:

- a) Sistemas en los cuales la absorción y la emisión de energía

ocurren en el mismo centro (ión).

b) Sistemas en los cuales el fenómeno se presenta por medio del movimiento de portadores de carga.

c) Sistemas en los cuales la absorción de energía ocurre en un centro, y la emisión en otro.

Para el presente trabajo solo interesa el inciso (c).

Un átomo aislado constituye el sistema electrónico más simple capaz de emitir luz. Este tipo de sistemas se estudian cuando se producen descargas eléctricas en gases a bajas presiones. Los átomos del gas son llevados a estados excitados por medio de una descarga eléctrica, después de la cual los átomos sufren un proceso de relajación, emitiendo su energía en forma de fotones. Ahora bien, como el gas se encuentra a una baja presión, los átomos pueden ser considerados como independientes, lo que significa que no es necesario considerar las interacciones mutuas. Así, para explicar su luminiscencia bastará con considerar un átomo emisor representativo, para después hacer un análisis estadístico del gas. Para estos átomos (o iones) libres, los espectros de absorción y de emisión son líneas angostas, que provienen de las transiciones electrónicas que ocurren entre estados con una energía bien definida.

Un sólido, por otro lado, constituye un sistema electrónico mucho más complejo; está formado por un gran número de átomos, cada uno de ellos interaccionando con muchos átomos o iones vecinos. Los niveles de energía del sólido, por lo tanto, son característicos no solamente de los átomos o iones que lo forman, sino también de la forma en que los átomos o iones se combinan en el material.

□

2.1.1 REPRESENTACION CUALITATIVA DE UN PROCESO LUMINISCENTE

Con el objeto de describir cualitativamente los procesos que ocurren en los centros luminiscentes, se acostumbra hacer uso de un "diagrama configuracional" (Fig. 2.1.1). La suposición básica de este diagrama, es que las fuerzas que mantienen unidos a los iones con el centro luminiscente, obedecen la ley de Hooke (de ahí la

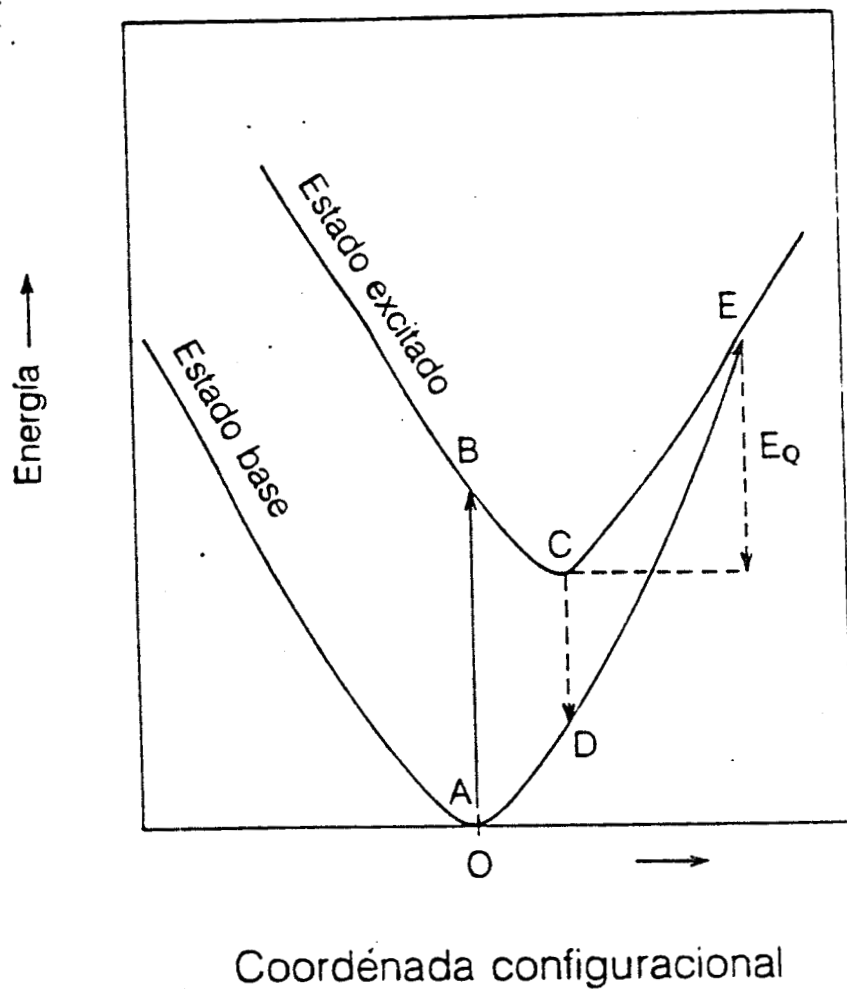


Fig. 2.1.1. Diagrama configuracional que representa los procesos de absorción y de emisión para los estados básico y excitado de un centro luminiscente.

configuracional" representa la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente¹².

Si las funciones de onda que representan al centro luminiscente son poco extensas, la coordenada configuracional describe la posición de los iones que se encuentran a menor distancia del centro luminiscente. Por otra parte, si las funciones de onda del centro luminiscente son muy extensas, entonces la coordenada configuracional representa la posición de un gran número de iones en los alrededores del centro luminiscente.

El punto A representa la posición de equilibrio del centro luminiscente (ión). Si el ión absorbe radiación electromagnética pasa al estado excitado B. Se supone que la excitación ocurre en un tiempo muy pequeño tal que, no se mueve el centro luminiscente (principio de Franck-Condon). Lo anterior puede apreciarse en la figura 2.1.1 por la flecha vertical que va de A a B (coordenada configuracional constante)¹²⁻¹⁴.

El centro luminiscente (ión) no se mantiene estable en el punto B del estado excitado, sino que interacciona con la red e intercambia energía, de forma que el cambio ΔE_{CB} está dado por $\Delta E_{CB} = E_C - E_B$. Este intercambio de energía es en forma de fonones (forma vibracional) por lo que se presenta un proceso no radiativo.

El centro luminiscente (ión) en la posición de equilibrio C experimenta otra transición al estado D. Como la separación energética, $\Delta E_{DC} = E_D - E_C$, entre estos estados es grande, se presenta un proceso radiativo. Por lo tanto, la energía radiativa está dada por $\Delta E_{rad} = E_D - E_C = \Delta E_{em}$. De lo anterior se concluye que $\Delta E_{abs} > \Delta E_{em}$. La diferencia de energía se conoce como "corrimiento de Stokes"¹¹, y también puede verse de la siguiente forma:

$$\Delta E_{abs} = hc/\lambda_{abs} \quad \text{y} \quad \Delta E_{em} = hc/\lambda_{em}, \quad \text{de donde se sigue que } \lambda_{em} > \lambda_{abs}.$$

El centro luminiscente no se mantiene en el estado E_D sino que experimenta otra transición del estado E_D al estado base E_A , proceso que es no radiativo. Esta transición también se debe a la interacción del centro luminiscente con la red. □

2.2 NIVELES DE ENERGIA DEL ION Mn^{2+} EN UN CAMPO CRISTALINO OCTAEDRICO

La configuración del estado base del manganeso es d^5 , pero la capa 3d necesita 10 electrones para estar completa. Los niveles de energía del Mn^{2+} libre se desdoblán cuando el ión se encuentra en un campo cristalino de simetría octaédrica, y por lo tanto, en el ión se presentan absorciones en la parte visible y ultravioleta del espectro¹⁵⁻¹⁶.

Cuando el ión Mn^{2+} pasa a un nivel energético excitado, decae no radiativamente a un nivel adyacente, y continúa así hasta alcanzar el estado excitado más bajo ${}^4T_{1g}$. La separación energética entre este estado excitado y el estado base ${}^6A_{1g}$ es de 2.2 eV, la cual es demasiado grande para ser cubierta por un decaimiento no radiativo, por lo que el estado metaestable ${}^4T_{1g}$ decae radiativamente: ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$, emitiendo radiación (fotones) amarillo-naranja¹¹.

El nivel fundamental del ión manganeso es simétrico, y no puede desdoblarse debido a que es orbitalmente no degenerado. En la figura 2.2 se puede observar que los primeros niveles excitados corresponden a estados cuádrupletes de espín, lo que genera que las transiciones de absorción del Mn^{2+} sean prohibidas por la regla de selección de espín. Por otro lado, como las transiciones son entre orbitales del mismo tipo (d-d), estas transiciones son prohibidas por la regla de paridad (o de Laporte)¹⁷. □

2.3 TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

Supongamos que se tiene un ión de un metal de transición en presencia de seis cargas en una configuración octaédrica. Los cinco orbitales d son perturbados, y deben clasificarse de acuerdo al grupo puntual O_h . Por su importancia, en la tabla 2.3 se dan los desdoblamientos de los orbitales d en diferentes grupos puntuales¹⁸. En la tabla 2.3 se puede apreciar que el efecto del campo cristalino octaédrico de los ligandos sobre el ión es desdoblar los orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ en un orbital e_g , doblemente degenerado, y los orbitales d_{xy} , d_{yz} , y d_{xz} en un orbital t_{2g} , triplemente

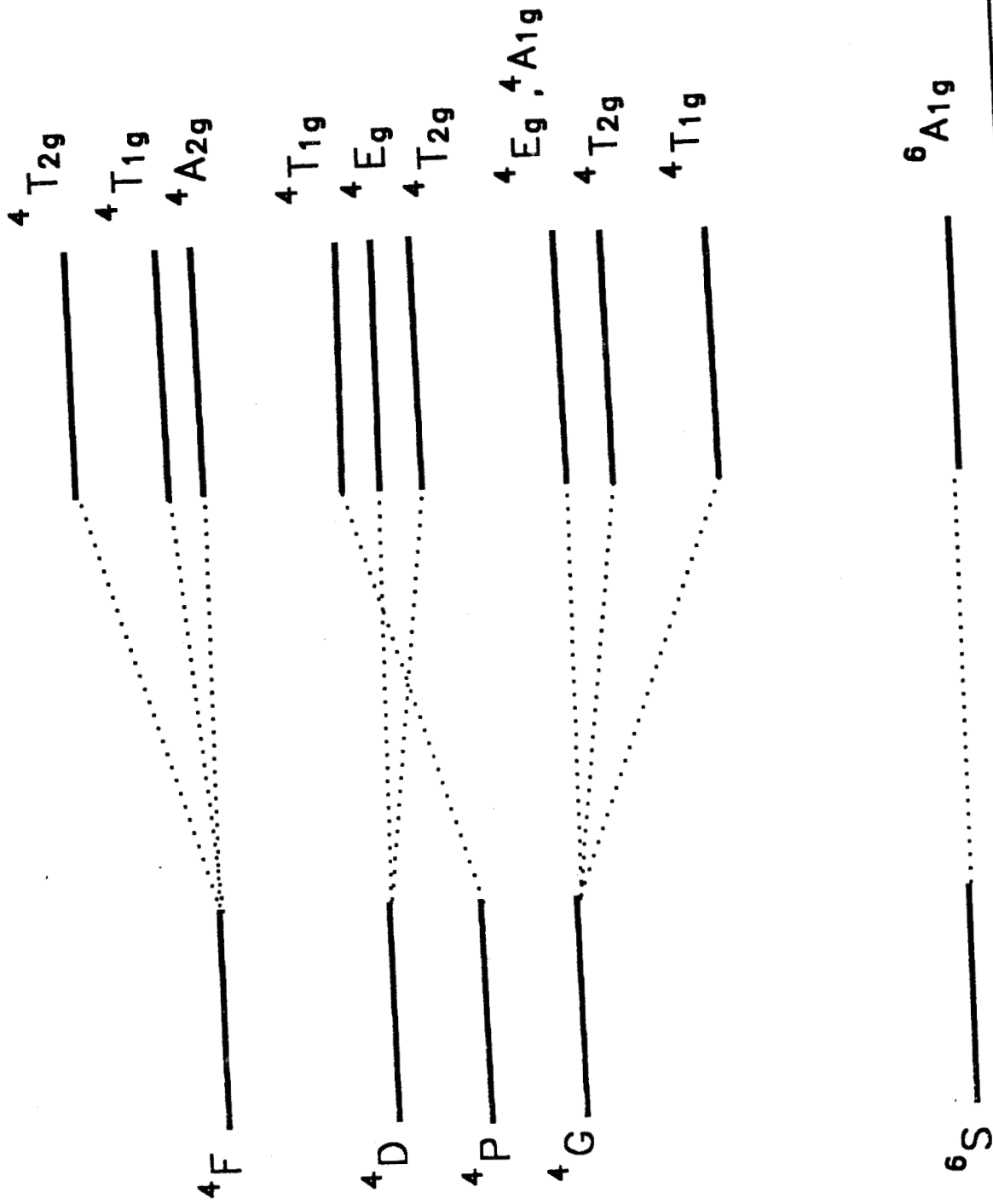


Fig. 2.2. Niveles de energía del ión Mn^{2+} libre y en un campo cristalino de simetría octaédrica.

degenerado. El resultado de esto es que los orbitales e_g adquieren un aumento de energía de $3/5\Delta$, mientras que los orbitales t_{2g} adquieren una disminución de $2/5\Delta$, donde Δ es la diferencia $e_g - t_{2g}$ del desdoblamiento, como puede apreciarse en la figura 2.3.1.

TABLA 2.3

Grupo puntual	orbitales d				
	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}
O_h	_____ e_g _____			_____ t_{2g} _____	
T_d	_____ e _____			_____ t_2 _____	
D_{3h}	a'_1	_____ e' _____		_____ e'' _____	
D_{4h}	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	_____ e_g _____	
$D_{\infty h}$	σ_g^+	_____ δ_g _____		_____ π_g _____	
C_{2v}	a_1	a_1	a_2	b_2	b_1
C_{3v}	a_1	a_1	a_2	_____ e _____	
C_{4v}	a_1	b_1	b_2	_____ e _____	
D_{2d}	a_1	b_1	b_2	_____ e _____	
D_{4h}	a_1	_____ e_2 _____		_____ e_3 _____	

Tomando en cuenta que el manganeso tiene una configuración d^5 , la figura 2.3.2 muestra la forma en que los electrones se distribuyen en los orbitales en un complejo octaédrico para dar un mínimo de energía. Esta distribución depende del valor de Δ^{18} . Para considerar el efecto de la interacción del ión con el material se requiere agregar un término al hamiltoniano del ión libre,

$$H = H_0 + H_1, \quad (2.3.1)$$

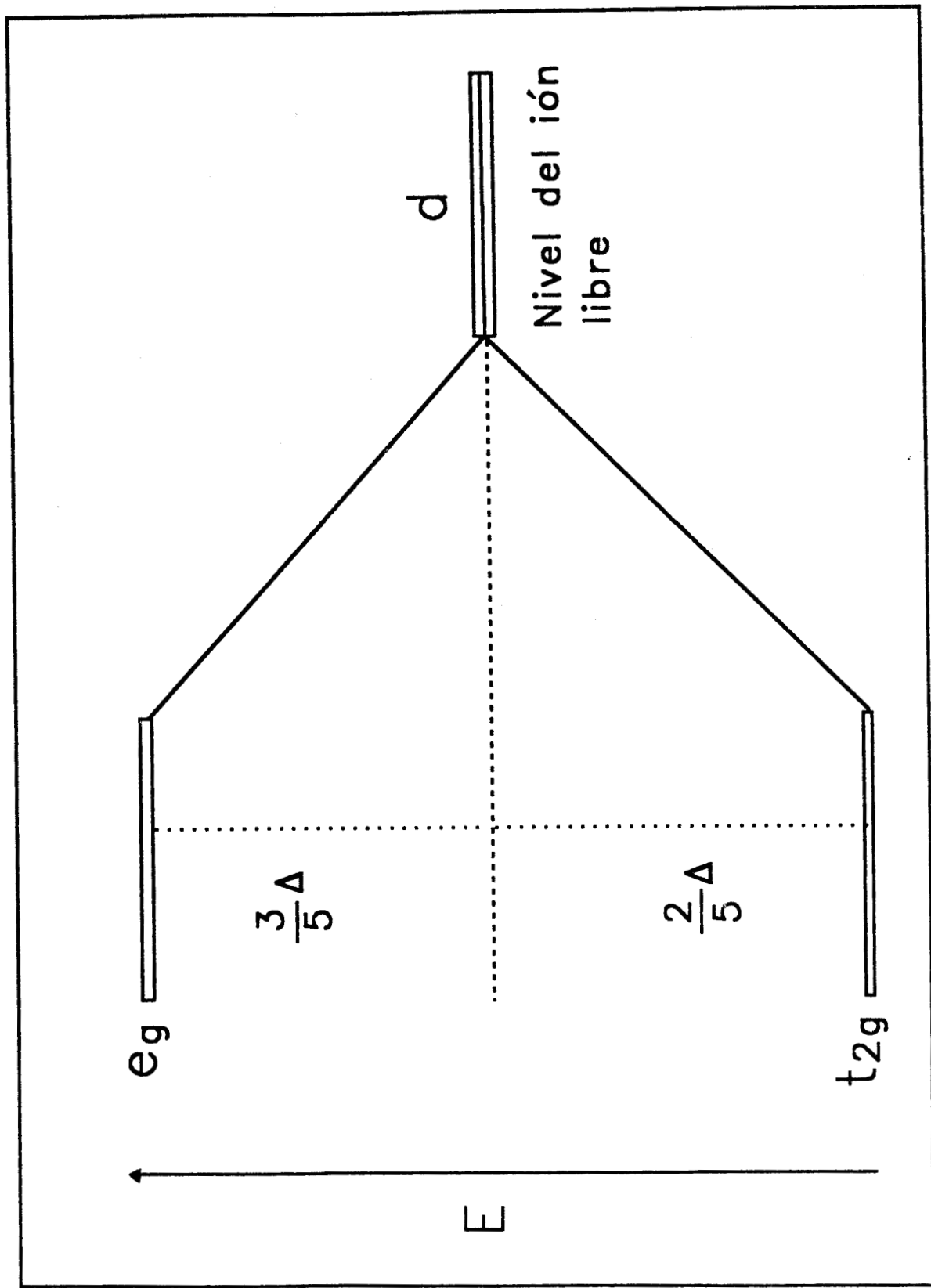


Fig. 2.3.1. Desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico.

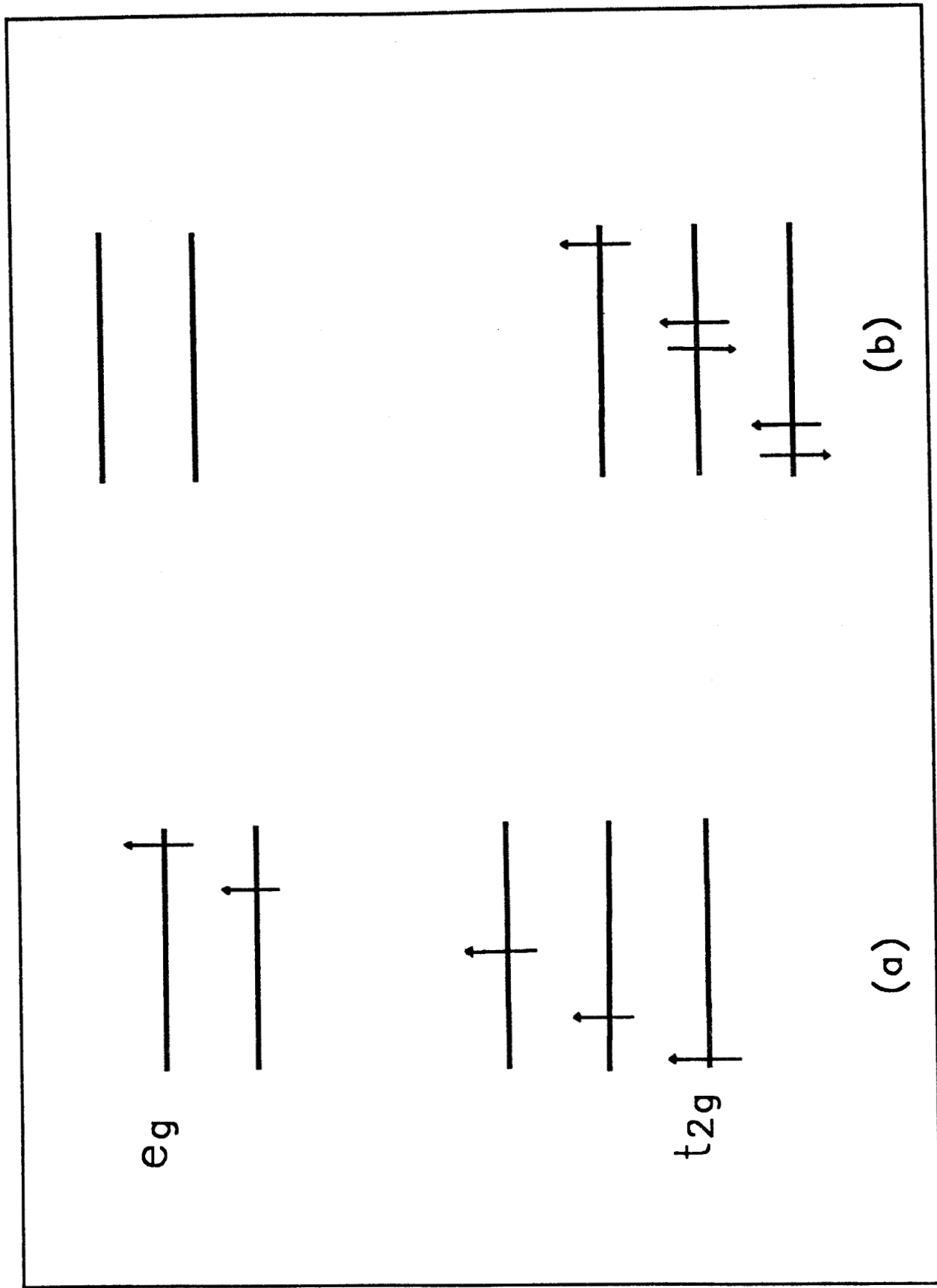


Fig. 2.3.2. (a) campo débil y espín grande, y (b) campo grande y baja configuración de espín, en un complejo octaédrico d^5 .

que también se puede escribir como:

$$H = H_i + H_{ee} + H_{so} + H_{cc} . \quad (2.3.2)$$

Donde H_0 es el hamiltoniano del ión libre, y H_i toma en cuenta el efecto de la red sobre los niveles de energía del ión libre. H_0 y H_i están dados por:

$$H_0 = H_i + H_{ee} + H_{so} \quad \text{y} \quad H_i = H_{cc} . \quad (2.3.3)$$

Donde H_i es el hamiltoniano del campo central del ión libre, H_{so} es el hamiltoniano del acoplamiento espin-órbita, H_{ee} es el hamiltoniano de la interacción electrón-electrón (coulombiano), y H_{cc} corresponde a la interacción del ión campo cristalino. Si se hace uso de la teoría de perturbaciones y se considera el orden de magnitud relativa de los términos, se pueden considerar tres esquemas dependiendo del tipo de ión⁸:

- a) $H_{cc} > H_{ee} > H_{so}$ (campo cristalino fuerte),
- b) $H_{ee} > H_{cc} > H_{so}$ (campo cristalino medio) y
- c) $H_{ee} > H_{so} > H_{cc}$ (campo cristalino débil).

El esquema de campo fuerte se aplica a iones de metales de transición, especialmente a los más pesados de la serie. Para los metales menos pesados se aplica, a menudo, un esquema de campo medio. Finalmente, el esquema de campo débil se aplica a iones de tierras raras. □

2.4 MODELO DE DOS NIVELES DE ENERGIA PARA EL PROCESO DE ABSORCION Y EMISION DE RADIACION

Los experimentos de Hertz, en el año de 1887, confirmaron que cargas que oscilan, emiten radiación electromagnética. En la teoría de Lorentz de la luz y la materia, la radiación atómica fue atribuida a la oscilación de electrones atómicos. Sin embargo, no

había manera de entender por qué solo radiaban a ciertas frecuencias. Las frecuencias de absorción y de emisión de un átomo fueron introducidas en la teoría por medio de "constantes de resortes" asociadas con las fuerzas de enlace (no explicadas) de los electrones. Todo esto cambió, en 1913, con la aparición de la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno. Bohr reconoció la existencia de un elemento no clásico en la emisión espontánea. Para él, "espontáneo" significó "acausal". Era (y es) imposible predecir exactamente cuando un átomo excitado experimentará un salto cuántico y emitirá un fotón.

Otros aspectos no clásicos de la emisión espontánea fueron descubiertos por Einstein en 1917. En particular, A. Einstein infirió que un átomo debe retroceder al experimentar una emisión espontánea. Este retroceso no puede ser entendido clásicamente, porque clásicamente el campo radiado por un átomo no transporta momento lineal. De acuerdo con Einstein, "radiación saliente en la forma de ondas esféricas no existe", porque un átomo que emite una onda esférica no podría retroceder. Usando argumentos termodinámicos, Einstein derivó la razón A/B de sus coeficientes para las emisiones espontánea y estimulada¹⁹.

Fue Dirac el primero que derivó el coeficiente A directamente de primeros principios, haciendo uso de la recién formulada teoría cuántica de la radiación. Desde entonces, nadie ha presentado una teoría satisfactoria de la emisión espontánea dentro del marco del electromagnetismo clásico¹⁹. La explicación de fenómenos tan diversos como el brillo de las luciérnagas, o el inicio de la emisión láser requieren de la electrodinámica cuántica. En 1927 Dirac asoció la emisión espontánea con la clásicamente familiar reacción de radiación. Posteriormente, en 1948 Welton hizo ver que la emisión espontánea "puede pensarse como una emisión forzada que tiene lugar bajo la acción de un campo fluctuante". Gradualmente llegó a reconocerse que los dos puntos de vista eran esencialmente lo mismo¹⁹.

Para poder estudiar el tipo de procesos que se presentan cuando un átomo o ión interacciona con un campo electromagnético se considera, por razones de simplicidad, que el átomo o ión está compuesto de dos niveles discretos de energía, m y n , tal que $E_n > E_m$. En lo que sigue, el campo estará representado por su densidad

espectral $\rho(\tilde{\nu}, T)$. La interacción campo-ión se presenta por medio de colisiones entre el ión y un fotón, es lo que puede generar transiciones entre los estados m y n . Si no se presenta alguna transición, el ión permanecerá en alguno de sus estados estacionarios. Tres son los diferentes tipos de procesos que pueden ocurrir: absorción inducida, emisión espontánea y emisión inducida o estimulada. A continuación se describe cada uno de ellos por para un sistema de dos niveles de energía^{18,20}. □

2.4.1 ABSORCION INDUCIDA

En este proceso el átomo o ión en presencia de radiación electromagnética de densidad espectral $\rho(\nu_{mn})$, puede absorber un fotón, lo que podría llevar al ión a experimentar una transición del estado m al estado n dada por



La probabilidad de que la transición se lleve a cabo esta dada por $B_{mn}\rho(\nu_{mn})$ ¹⁸. donde B_{mn} representa la probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_{mn}$ sea absorbido por un ión. El número total de transiciones por unidad de tiempo y unidad de volumen esta dada por $N_m B_{mn}\rho(\nu_{mn})$, donde N_m representa el número total de iones (población) en el nivel m y B_{mn} indica la probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_{mn}$ sea absorbido por el sistema. En la figura 2.4.1 se representa esquemáticamente el proceso de absorción inducida para un sistema de dos niveles de energía.

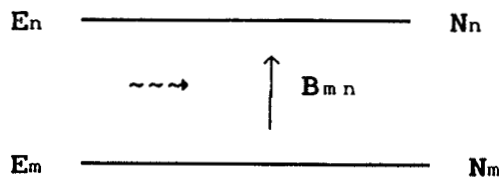


FIG. 2.4.1. Proceso de absorcion inducida

□

2.4.2 EMISION ESPONTANEA

En este proceso un átomo o ión en el estado n experimenta una transición espontánea que lo lleva del nivel n al m , dando lugar a la emisión de un fotón de energía $h\nu$. El número medio de iones que en un segundo decaen espontáneamente por unidad de volumen del estado n al m está dado por $N_n A_{mn}^{18}$, donde A_{mn} representa la probabilidad de transición espontánea por unidad de tiempo de que el proceso ocurra. La transición puede representarse por



Casi todas las emisiones que se conocen son de este tipo. Entre otras se pueden citar la emisión de vapor de sodio o la emisión del filamento de una lámpara de tungsteno. En la figura 2.4.2 se representa el proceso de emisión espontánea.

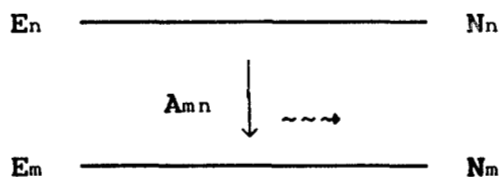


FIG. 2.4.2. Emision espontanea

□

2.4.3 EMISION INDUCIDA O ESTIMULADA

Este es un proceso de emisión diferente debido a que el átomo o ión se encuentra inicialmente en el estado n , y se requiere un fotón de energía $h\nu$ para inducir o estimular al ión a que pase del estado n al m . El número total de transiciones por unidad de tiempo y unidad de volumen está dado por $N_m B_{mn} \rho(\nu_{nm})$. Esta transición puede representarse por



En la figura 2.4.3 se representa esquemáticamente el proceso

de emisión inducida

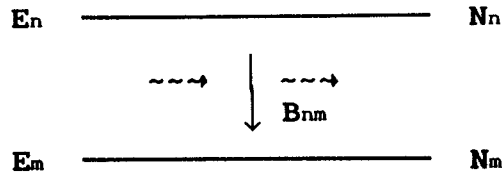


FIG. 2.4.3. Emisión inducida

Como puede observarse, los coeficientes B_{nm} , A_{mn} y B_{mn} desempeñan un papel muy importante en los procesos mencionados, y se les conoce como coeficientes de Einstein. A continuación se buscará la relación que existe entre ellos. \square

2.4.4 TRATAMIENTO MATEMATICO

Si suponemos que el número promedio de transiciones que tienen lugar en un tiempo dt , y que implican absorción de energía, debe aumentar a medida que crece la población inferior y la densidad de energía sobre el ión, se puede proponer que¹⁸:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\tilde{\nu}, T) . \quad (2.4.4)$$

Donde $\tilde{\nu}$ es el número de onda y T la temperatura. La densidad espectral $\rho(\tilde{\nu}, T)$ está dada por la distribución de Planck¹⁸:

$$\rho(\tilde{\nu}, T) = \frac{8\pi h c \tilde{\nu}^3}{e^{(hc\tilde{\nu}/kT)} - 1} . \quad (2.4.5)$$

Si se sustituye la ecuación (2.4.5) en la (2.4.4) se tiene que

$$\frac{dN_n}{dt} = N_n B_{mn} \frac{8\pi h \tilde{\nu}^3}{e^{(hc\tilde{\nu}/kT)} - 1} . \quad (2.4.6)$$

Por otro lado, el cambio en la población para la emisión inducida está dada por:

$$\frac{dN_n}{dt} = - N_n B_{nm} \rho(\tilde{\nu}, T) . \quad (2.4.7)$$

Sustituyendo la distribución de Planck en la expresión anterior se tiene

$$\frac{dN_n}{dt} = - N_n B_{nm} \frac{8\pi h c \tilde{\nu}^3}{e^{(hc\tilde{\nu}/kT)} - 1} . \quad (2.4.8)$$

El campo externo para la emisión espontánea es nulo, por lo que $\rho(\tilde{\nu}, T) = 0$. El cambio en la población para este proceso está dada por¹⁸

$$\frac{dN_n}{dt} = - N_n A_{nm} . \quad (2.4.9)$$

Cuando hay incidencia de radiación con número de onda $\tilde{\nu}$, los tres procesos se dan a la vez; pero cuando las poblaciones han alcanzado sus valores de equilibrio, el número medio de transiciones, al mismo tiempo, en un sentido debe ser igual al del sentido opuesto, por lo que de acuerdo a la condición de equilibrio (principio de balance detallado) se tiene que¹⁸

$$\frac{dN_n}{dt} = (N_m - N_n) B_{mn} \rho(\tilde{\nu}) - N_n A_{nm} = 0 . \quad (2.4.10)$$

Para un sistema en equilibrio a la temperatura T , las poblaciones N_n y N_m se encuentran relacionadas por la distribución de Boltzmann:

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp[-(E_n - E_m)/kT] . \quad (2.4.11)$$

Si se sustituye (2.4.11) en (2.4.10) y se supone que ρ aumenta (lo que puede confirmarse por el resultado final), de (2.4.10) sigue, tomando el límite $T \rightarrow \infty$, que

$$B_{mn} = B_{nm} \quad (2.4.12)$$

Si ahora se usan las ecuaciones (2.4.11) y (2.4.7) en (2.4.10) se obtiene la relación buscada

$$A_{nm} = 8\pi h c \tilde{\nu}^3 B_{mn} . \quad (2.4.13)$$

Hay dos observaciones importantes que hacer a la ecuación anterior:

1) Si un sistema cuántico es excitado por la presencia de un campo electromagnético externo ($B \neq 0$), entonces, decae sin intervención externa ($A \neq 0$), emitiendo energía al relajarse a su estado base.

2) Un aumento de la emisión espontánea se debe a la emisión inducida a medida que $\tilde{\nu}$ se incrementa. □

2.5 TRATAMIENTO SEMICLASICO DE LA INTERACCION RADIACION-MATERIA

Supongamos un sistema físico, que consiste de un ión con un electrón, que se encuentra en alguno de sus estados estacionarios. La ecuación de Schrödinger describe dicho estado:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0 \psi . \quad (2.5.1)$$

Sin embargo, como solo interesa ver como se comporta el sistema al interaccionar con un campo electromagnético externo, entonces se puede considerar la interacción como una perturbación, por lo que puede hacerse uso de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Así, la ecuación de Schrödinger se puede escribir como²¹:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + H_1)\psi . \quad (2.5.2)$$

En la ecuación anterior, H_1 toma en cuenta la interacción del ión con el campo electromagnético externo. Se podrían considerar varios tipos de interacciones, pero para la realización de este trabajo la interacción importante es la del campo electromagnético externo. Para esta clase de perturbación, el potencial es periódico de la forma $V \cos \omega t$ y se puede expresar por²²

$$H = V e^{\pm i\omega t} . \quad (2.5.3)$$

Por otro lado, la probabilidad de transición por unidad de tiempo del estado m al n se obtiene haciendo uso de la llamada Regla de Oro de Fermi, que es una expresión válida a primer orden²².

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{mn}^{\pm} \right|^2 \rho(E_k) . \quad (2.5.4)$$

Donde las energías del estado inicial y final están dadas por²²

$$E_n = E_m \pm \hbar\omega , \quad (2.5.5)$$

donde ω representa la frecuencia del fotón. Es importante el análisis de la expresión anterior, ya que se observa lo siguiente:

a) Cuando $E_n = E_m + \hbar\omega$, la perturbación es del tipo $H^- = V e^{-i\omega t}$, y el sistema gana la energía $\hbar\omega$, por lo que absorbe un fotón. A este fenómeno se le conoce como absorción resonante.

b) Si por otro lado, la perturbación queda descrita por $H^+ = V e^{i\omega t}$, la energía final del sistema está dada por $E_n = E_m - \hbar\omega$, con lo que el sistema emite un fotón de frecuencia ω (fenómeno conocido como de emisión inducida).

Por otro lado, la probabilidad de transición, durante el tiempo

t, entre el estado inicial y el estado final, para la emisión o absorción de un fotón, para el tipo de potencial periódico propuesto, está dado por²²

$$W_{mn}^{\pm} = \frac{4}{\hbar^2} \left| V_{mn}^{\pm} \right|^2 \frac{\text{sen}^2 1/2 (\omega_{mn} \pm \omega) t}{(\omega_{mn} \pm \omega)^2} . \quad (2.5.6)$$

En la expresión anterior se puede notar que si $\omega_{mn} \pm \omega$ es aproximadamente cero, la probabilidad W_{mn}^{\pm} aumenta con el tiempo. Esto da lugar a que la transición sea altamente probable, y se produzca una transición resonante. Por otra parte, el hamiltoniano H para una partícula cargada que se encuentra en presencia de un campo electromagnético está dado por²¹

$$H = \frac{(-i\hbar\nabla - e/c \mathbf{A})^2}{2m} + e\phi . \quad (2.5.7)$$

Donde tanto A como ϕ representan al campo electromagnético. Si se simplifica la expresión anterior y se sustituye en la ecuación de Schrödinger (2.5.1) se tiene que

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\phi + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2} + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \right) \psi . \quad (2.5.8)$$

En la ecuación anterior se hizo uso de la norma de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Comparando (2.5.8) con (2.5.2) se tiene que

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\phi \quad (2.5.9)$$

y

$$H_1 = \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2} + \frac{e}{2mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} . \quad (2.5.10)$$

Para muchos casos de interés A es muy pequeño, y puede despreciarse en la ecuación (2.5.10)²³, con lo cual la ecuación

(2.5.8) puede escribirse como

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \right) \psi . \quad (2.5.11)$$

De donde se tiene que H_0 (hamiltoniano para el sistema sin perturbar) y H' (hamiltoniano para la interacción ión-sistema) están dados por

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + e\phi \quad (2.5.12)$$

y

$$H' = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} . \quad (2.5.13)$$

Ahora bien, en las regiones donde no hay fuentes, \mathbf{A} debe cumplir con la ecuación vectorial siguiente²⁴

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 . \quad (2.5.14)$$

Como la frecuencia y la energía de cada fotón están bien definidas, solo interesan soluciones de tipo monocromáticas de la forma²²

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} + \omega t)} + A_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} + \omega t)} \quad (2.5.15)$$

donde $A_0 e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} + \omega t)}$ describe fenómenos de absorción de fotones y $A_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} + \omega t)}$ describe fenómenos de emisión de fotones. Sustituyendo (2.5.15) en (2.5.14) se encuentra que el campo electromagnético en el espacio libre, de frecuencia ω , impulso \mathbf{k} y polarización $\hat{\mathbf{e}}$, está dado por²²:

$$\mathbf{A} = \hat{\mathbf{e}} 2A_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) \quad (2.5.16)$$

$$E = - \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} = \hat{e} 2A_0 \text{sen}(kr - \omega t) \quad (2.5.17)$$

y

$$B = \nabla \times A = 2A_0 (\hat{e} \times k) \text{sen}(kr - \omega t) \quad (2.5.18)$$

□

CAPITULO III

TRANSFERENCIA DE ENERGIA

3.1 DIFERENTES MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA

Si a un material cristalino previamente contaminado con dos tipos de impurezas (iones) diferentes a bajas concentraciones, se le hace incidir radiación electromagnética, que pueda ser absorbida por una de las impurezas, los iones adquieren estados electrónicos excitados. Ahora bien, desde que la radiación es absorbida por los iones, hasta que abandona el material o se disipa dentro de él, la energía puede viajar dentro del material, pasando de un ión a otro. A este proceso se le conoce con el nombre de migración de energía^{11-13,16,17,25}. El ión que emite la luz y que es el elemento activo en el material es llamado activador, mientras que, el ión que ayuda a excitar al activador y que hace que el material sea más sensitivo al bombeo de luz es llamado sensor.

Tres son los mecanismos por medio de los cuales se puede presentar un proceso de transferencia de energía entre iones: proceso de fotoconductividad, proceso de reabsorción radiativa y mecanismo no-radiativo. A continuación se describe cada uno. □

3.1.1 PROCESO DE FOTOCONDUCTIVIDAD

Cuando se hace incidir radiación electromagnética asistida por un campo eléctrico externo sobre una muestra de un material cristalino, puede presentarse la formación de pares libres electrón-hueco, los cuales pueden viajar en el material transportando carga y energía¹². Este proceso es una forma de transferencia de energía, que sin embargo, no es importante para el desarrollo de este trabajo, y solo se le menciona como complemento teórico. □

3.1.2 PROCESO DE REABSORCION RADIATIVA (MECANISMO RADIATIVO)

En el mecanismo radiativo de transferencia de energía, un ión sensor, buen absorbedor de radiación, emite un fotón que puede ser reabsorbido por un ión idéntico al donador, o por otro diferente (activador) no excitado^{12,13}. Este proceso fue observado por Varsonyi y colaboradores en 1959 en el rubí¹⁴, y desde entonces se ha venido estudiando intensamente en diferentes materiales, con diferentes impurezas, debido a su enorme importancia en la elaboración de materiales luminiscentes¹⁷. Para que el mecanismo de transferencia de energía radiativa pueda presentarse se requiere que se cumplan las siguientes condiciones:

- a) Un material anfitrión dopado con una o dos impurezas, por lo menos, distribuidas en el material.
- b) Radiación electromagnética con longitud o longitudes de onda en las regiones del espectro de absorción de los iones sensores.
- c) El espectro de emisión de los iones donadores debe traslapar al espectro de absorción de los iones activadores (ver Fig. 3.1.2).
- d) Los iones activadores deben ser buenos absorbedores de energía en las regiones del espectro en donde los iones sensores emiten.

El mecanismo radiativo puede ser explicado de una forma simple por medio de los siguientes tres pasos:

I) Excitación de los iones sensores

Se hace incidir radiación electromagnética sobre la muestra con las características mencionadas en (3.1.2b). Los centros absorbedores (iones sensores) absorben energía ($E_s = h\nu$), y esto origina que los iones sensores experimenten transiciones electrónicas de sus estados base a estados excitados.

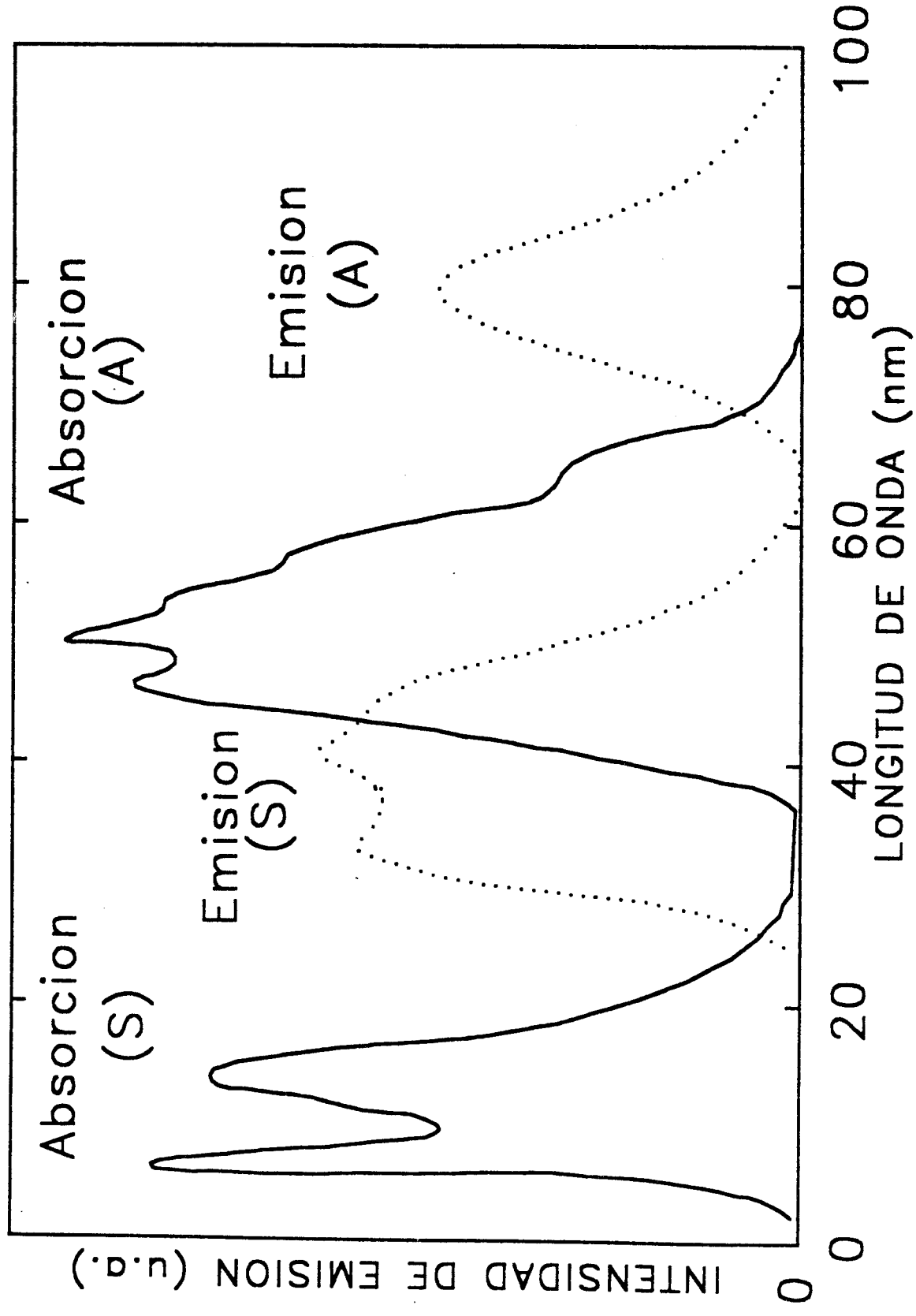


Fig. 3.1.2. Espectros de absorcion y de emision de un ion sensor y un activador entre los cuales se presenta un proceso de transferencia de energia.

II) Transferencia de energía (sensor-activador)

Una vez excitados los iones sensores, estos no mantienen sus estados de excitación, sino que después de un tiempo muy pequeño, regresan a su estado base emitiendo radiación. La energía emitida por los iones sensores puede ser reabsorbida por otro ión sensor, o por un ión activador, antes de que abandone el material. Con la absorción de energía por parte de los iones activadores, estos experimentan transiciones electrónicas de sus estados base a estados excitados.

III) Emisión de los iones activadores

Los iones activadores tampoco se mantienen en sus estados excitados, sino que experimentan un proceso de relajación durante el cual emiten radiación electromagnética. □

3.1.2.1 EFICIENCIA DE UN PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA RADIATIVA

La eficiencia de un proceso de transferencia de energía radiativa depende de varios factores, los más importantes son los siguientes:

a) Concentración de las impurezas.

La concentración de las impurezas en una muestra es una variable muy importante, porque a pequeñas concentraciones se manifiestan bandas características de los iones mejor definidas. Sin embargo, si la concentración comienza a aumentar, se pueden formar agregados de dos (dímeros), de tres (trímeros), o más iones, los cuales generan nuevas bandas, distorsionando las bandas características. Con la aparición de nuevas bandas, debido a los agregados, el fenómeno luminiscente se vuelve más complejo de estudiar. La concentración adecuada dependerá del tipo de muestra, del tipo de impureza y del objetivo del investigador.

b) Distribución de las impurezas en la red.

La manera en que se distribuyen las impurezas en un cristal depende del tipo de red, de su geometría, del tipo de impureza y del método utilizado en el proceso de dopado.

c) Probabilidad de absorción grande para el ión sensor y activador.

La probabilidad de absorción para ambos iones debe ser grande, para que favorezca una mejor transferencia de energía radiativa, puesto que si la probabilidad de absorción del sensor, del activador o de ambos fuera muy pequeña o cero, no habría transferencia.

d) Los iones sensores deben ser buenos absorbedores.

Si el ión activador no absorbe en la región o regiones del espectro de emisión del ión sensor, no puede haber transferencia de energía radiativa, ya que el proceso de transferencia requiere de una asociación entre los iones sensor-activador.

e) Forma geométrica de la muestra.

La probabilidad de que la radiación emitida por los iones sensores sea reabsorbida, depende de la forma en que esten distribuidos los iones activadores en la muestra, así como de la forma geométrica del sólido cristalino. Se puede inferir entonces que muestras con geometría esférica tendrán una eficiencia mayor, debido principalmente a que la radiación emitida por los iones sensores carece de una dirección privilegiada, lo cual permite que la probabilidad de absorción de los iones activadores sea mayor.

Otro factor importante en la eficiencia de un proceso de transferencia de energía radiativa es el que se refiere al grueso de la muestra. Si se tiene una muestra muy gruesa, los centros absorbedores (sensores) se encontrarán localizados en una delgada capa superficial, lo que daría lugar a que una gran parte de la radiación emitida por los sensores abandone la muestra, reduciendo con esto la energía disponible para ser absorbida por los iones activadores, y por lo tanto, la eficiencia en la transferencia disminuye.

f) Ausencia de impurezas indeseables.

Aún en los cristales más puros hay siempre algunos defectos, o trazas de otros iones, por lo que la excitación puede ser transferida a estos centros. Si la energía de excitación pasa de los iones sensores a algunos de estos centros, estos no transferirán la excitación hacia otros iones, sino que decaerán por emisión multifonónica, o por emisión infrarroja, y por lo tanto, la excitación no emerge como luminiscencia visible. Estos centros son una especie de trampas, dado que terminan con la excitación de los iones, y con ello, reducen la eficiencia de la luminiscencia. □

3.1.2.2 IDENTIFICACION DE UN SISTEMA QUE PRESENTA TRANSFERENCIA DE ENERGIA RADIATIVA

Si un sistema luminiscente bajo estudio presenta el fenómeno de transferencia de energía radiativa, entonces es posible identificarlo por medio de las siguientes características:

a) El espectro de emisión de los iones sensores presenta mínimos relativos, en las posiciones donde el espectro de excitación de los iones activadores presentan máximos relativos y viceversa (Fig. 3.1.4)¹².

b) El tiempo de vida media, las posiciones y los anchos de las bandas de emisión de los iones sensores son los mismos con y sin activadores en la red cristalina. □

3.1.3 TRANSFERENCIA DE ENERGIA NO RADIATIVA

Para que se dé una transferencia de energía no-radiativa entre un ión S y un ión A, debe haber alguna clase de interacción entre ambos. Las fuerzas eléctricas y magnéticas entre los iones, o la interacción de intercambio, podrían ser la causa de la transferencia. Sin embargo, todas estas fuerzas decaen rápidamente con el incremento en la distancia de separación de los iones, por lo

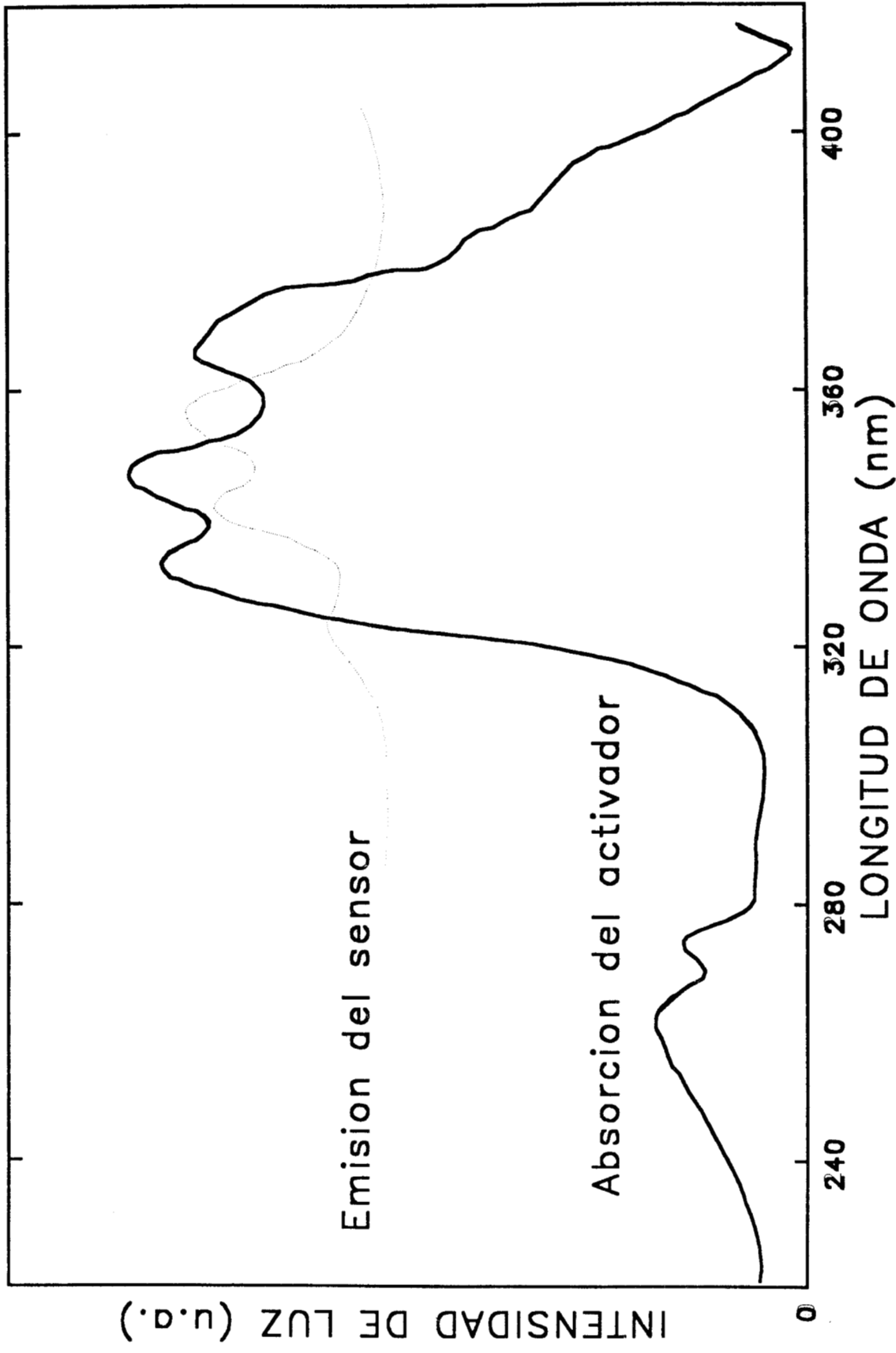


Fig. 3.1.4. El espectro de emision de los iones sensores presenta minimos relativos, en las posiciones donde el espectro de excitacion de los activadores presenta maximos relativos.

que la probabilidad de la transferencia de energía entre el sensor y el activador decrece rápidamente a medida que aumenta la separación entre ambos.

Cuando la separación energética de los niveles de energía de dos iones diferentes como S y A no es exactamente la misma, los niveles de energía en general, no estarán en resonancia, y algo de la energía será liberada como energía en forma de fonones cuando se presente la transferencia de energía entre S y A (ver Fig. 3.1.3a). El proceso puede considerarse como una transferencia de energía asistida fonónicamente. Al calcular la probabilidad de transición de que la excitación sea transferida de S a A y que el exceso de energía sea liberado como energía fonónica, se debe tomar en cuenta no solo la interacción entre los iones, sino también la interacción de los iones con la red. Por otro lado, si la transferencia de energía es entre iones S-S o iones A-A, los niveles de energía de los iones deberían estar en resonancia, y los fonones no se requieren para que se conserve la energía (ver Fig. 3.1.3b)¹¹. Para este caso no es necesario considerar la interacción ión-red para calcular la probabilidad de transferencia, y por consiguiente debería en general, ser mayor que la probabilidad de transferencia entre iones diferentes.

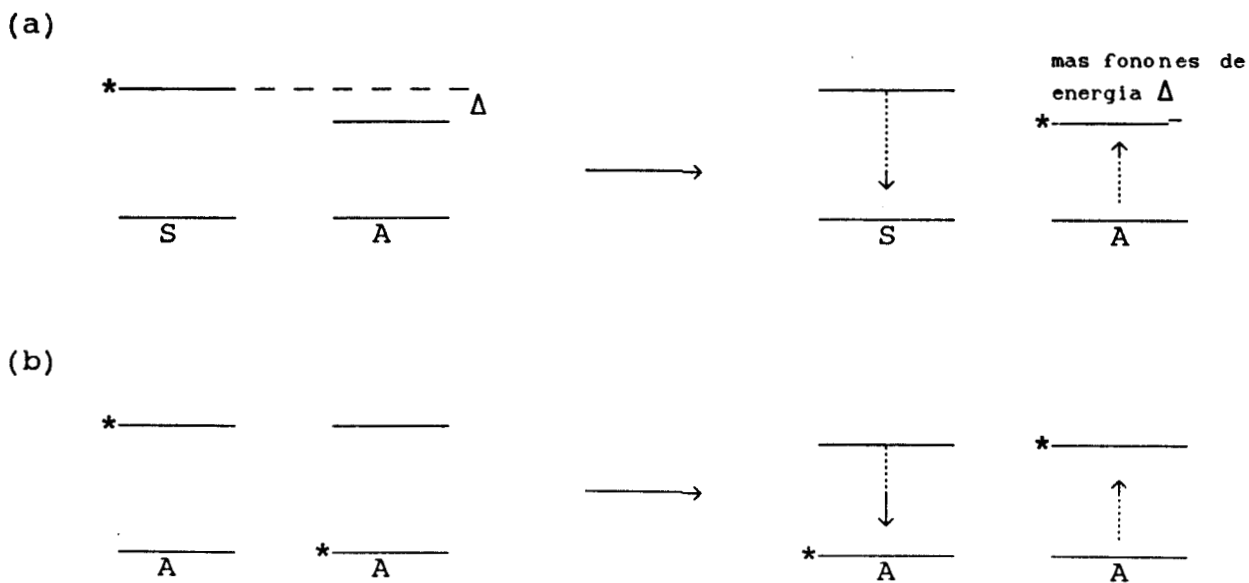


Fig. 3.1.3. (a) iones diferentes, (b) iones semejantes.

Si se supone que la interacción entre los electrones de los iones S y A es del tipo electrostático (coulombiano), el hamiltoniano de interacción para la transferencia no-radiativa está dado por¹³:

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.1.3)$$

En la expresión anterior se puede hacer un desarrollo alrededor de la distancia de separación de los iones S y A, para obtener los distintos tipos de interacciones como son: dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo, etc ¹³.

De los diferentes mecanismos por medio de los cuales puede haber transferencia de energía no radiativa, se pueden citar dos: mecanismo resonante y mecanismo no resonante o asistido fonónicamente (transferencia de energía térmicamente estimulada). La clasificación anterior se hace en base a la buena coincidencia o no, entre los niveles de energía de los iones sensores y activadores en el material. Antes de analizar cada uno por separado, es necesario primero saber cuales son las condiciones que se deben cumplir para que se presente la transferencia^{12,13,17,25,26}.

a) Los iones sensores deben ser buenos absorbedores de energía en alguna región o regiones del espectro electromagnético.

b) El espectro de absorción del ión activador debe traslapar en alguna región o regiones al espectro de emisión del ión sensor.

c) La distancia de separación entre el ión sensor y el ión activador es un factor muy importante para que la transferencia de energía no-radiativa pueda llevarse a cabo. Se ha determinado experimentalmente que si la separación entre los iones sensor-activador es mayor de 30 Å, la transferencia de energía difícilmente puede ocurrir aún cuando se presente un traslape significativo entre el espectro de emisión del ión sensor y del activador¹². □

3.1.3.1 MECANISMO RESONANTE

La transferencia de energía no radiativa para un proceso resonante se da mediante el intercambio de un fotón virtual vía una interacción eléctrica multipolo-multipolo, o por una interacción de intercambio. En el proceso no radiativo el ión activador no posee necesariamente transiciones ópticas permitidas en su espectro de absorción, sino que puede poseer transiciones ópticas fuertemente prohibidas.

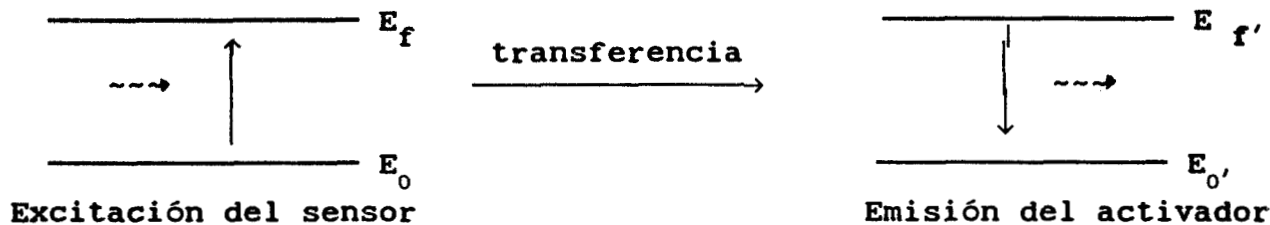
Una forma de identificar este proceso de una forma relativamente simple, es la de buscar en el espectro de excitación de la luz emitida por el activador, el espectro total o parcial de absorción del ión sensor. Contrariamente a lo que sucede para el proceso radiativo, en este proceso no se observa estructura en el espectro de emisión de los iones sensores, que pueda ser correlacionada con las absorciones de los activadores. Esto se debe a que el ión sensor transfiere su energía al ión activador, sin que se presente reabsorción de luz por los activadores. Es importante señalar que la eficiencia en este proceso depende de la buena coincidencia entre los niveles de energía de los sensores y los activadores¹³.

3.1.3.2 MECANISMO NO RESONANTE

El mecanismo no resonante se presenta en los casos en donde los niveles de energía de los sensores y los activadores, no presentan una buena coincidencia a la temperatura T . Para que la transferencia pueda llevarse a cabo, es necesario que se presente una interacción con la red para cambiar la temperatura de T a T' . Para intercambiar la diferencia de energía entre los niveles de energía del sensor y del activador, se requiere que la diferencia de energía se suministre a la red, o que la red suministre la diferencia. De lo anterior se puede concluir que un sistema que presenta un mecanismo de transferencia de energía no-radiativo y no resonante, presenta en la región o regiones de traslape del espectro de emisión de los sensores, con el espectro de absorción de los activadores una fuerte dependencia con la temperatura.

3.1.3.3 DIFERENTES MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA NO RADIATIVA

Supongamos que los iones sensor y activador se pueden representar por un modelo de dos niveles de energía. Imaginemos ahora que el ión sensor es excitado del estado base E_0 al estado excitado E_f ; si un ión activador A esta a una distancia R_0 o menor del ión sensor, la energía de excitación puede ser transferida del sensor al activador.



La probabilidad de la transferencia de energía por unidad de tiempo está dada por²¹:

$$W = \frac{4\pi^2}{h} |\langle \psi_i | H_{acop} | \psi_f \rangle|^2 \rho_E, \quad (3.1.3.1)$$

donde ψ_i representa el estado inicial del sistema, ψ_f representa el estado final del sistema, ρ_E es la densidad de los estados finales, y H_{acop} representa el hamiltoniano de acoplamiento entre ambos iones. Este hamiltoniano de acoplamiento incluye interacción multipolar electrostática así como términos de interacción de intercambio. □

3.1.3.3.1 INTERACCION DIPOLO-DIPOLO ELECTRICO

Si las transiciones de absorción de los iones sensores y activadores son del tipo dipolar eléctrico y permitidas, entonces es razonable suponer que la interacción sensor-activador en el proceso de transferencia sea del tipo dipolo-dipolo eléctrico. La probabilidad de transferencia para esta interacción está dada por^{27,28}:

$$W_{sa}^{DD} = \frac{3h^4 c^4 Q_a}{64\pi^5 n^4 \tau_s^0} \frac{1}{R_{sa}^6} \Omega(f_s, F_a). \quad (3.1.3.2)$$

Donde R_{sa} es la distancia de interacción entre el ión sensor y el ión activador, τ_s^0 es la vida media intrínseca de la emisión del ión sensor en ausencia del activador, E es la energía de la transferencia en eV, y Ω representa a la integral de traslape entre las funciones normalizadas para la emisión del sensor $f_s(E)$ y la absorción del activador $F_a(E)$, y está dada por:

$$\Omega = \int \frac{f_s(E) F_a(E) dE}{E^4}, \quad (3.1.3.3)$$

Por otro lado, Q_a está dada por

$$Q_a = \frac{1}{N_s} \int \alpha(E) dE. \quad (3.1.3.4)$$

La expresión anterior representa la absorbancia integrada del activador, que corresponde al área bajo la curva del espectro de absorción. Con N_s , la concentración total (en cm^{-3}) de los iones sensores en la muestra, y $\alpha(E) = 2.303 D.O/d$, es el coeficiente de absorción; en el cual, $D.O. = \log(I/I_0)$ representa la densidad óptica de la muestra, I_0 , es la intensidad de la luz incidente, I , es la intensidad de la luz transmitida y d , representa la trayectoria recorrida por la luz (en cm) a través de la muestra.

Cada impureza esta constituida por una o varias bandas de absorción, definidas por $\alpha(E)$, y de luminiscencia de intensidad I. Si no se conoce la concentración N_s de los iones sensores en la muestra, existe una relación simple entre la concentración de los iones sensores y el área de la banda de absorción, dada por la ecuación de Smakula⁸.

$$N_s = \frac{1}{f} 0.821 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2+2)^2} \int \alpha(E) dE \quad (3.1.3.5)$$

Donde f es la constante de oscilador de la transición óptica, y está relacionada al elemento de matriz de la transición. Razones físicas o de simetría pueden hacer que $f = 0$, como es el caso de una transición prohibida. Cuando las bandas ópticas pertenecen a curvas conocidas, la ecuación 3.1.3.5 se puede escribir en una forma equivalente, y relacionar N_s con el coeficiente de absorción máxima α_{max} y el semiancho de la banda de absorción W . Por ejemplo, para bandas gaussianas⁸:

$$N_s = \frac{0.87 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}}{f} \frac{n}{(n^2+2)^2} \alpha_{max} W \quad (3.1.3.6)$$

□

3.1.3.3.2 INTERACCION DIPOLO-CUADRUPOLO ELECTRICO

Si el mecanismo de interacción entre los iones sensores y activadores en el proceso de transferencia es del tipo dipolo-cuadrupolo eléctrico (proceso que se presenta si las transiciones de absorción del sensor son del tipo dipolar eléctrico y prohibidas para el activador), la razón de transferencia para este mecanismo esta dada por^{27,28}

$$W_{sa}^{DQ} = \frac{3h^4 c^4 f_q \lambda_s^2}{64\pi^5 n^4 \tau_s^0 f_d} \frac{1}{R_{sa}^8} Q_a \int \frac{f_s(E) F_a(E) dE}{E^4} . \quad (3.1.3.7)$$

Donde λ_s es la longitud de onda de la emisión del sensor, f_q es la constante de oscilador de la transición cuadrupolar eléctrica, y f_d es la constante de oscilador de la transición dipolar eléctrica. Con ayuda de las ecuaciones 3.3.1.1 y 3.3.1.3 se puede definir una distancia crítica R_c , en la cual la razón de decaimiento intrínseco del sensor es igual a la razón de transferencia dipolo-dipolo ($W_{sa}^{DD} \tau_s^0 = 1$), o dipolo-cuadrupolo eléctrico ($W_{sa}^{DQ} \tau_s^0 = 1$). □

3.1.3.3.3 INTERACCION CUADRUPOLO-CUADRUPOLO ELECTRICO

Cuando el ión sensor presenta transiciones de absorción parcialmente permitidas, y el ión activador transiciones prohibidas podría esperarse, de acuerdo a la teoría de Dexter, que el mecanismo de interacción en la transferencia de energía sea del tipo cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico.

La razón de transferencia para este mecanismo es²⁷

$$W_{sa}^{QQ} = \frac{3h^4 c^4}{4\pi n^4 \tau_s^0} Q_a \frac{\lambda_s^4}{R_{sa}^{10}} \frac{f_Q^2}{f_D^2} \Omega(f_s, F_A) . \quad (3.1.3.8)$$

□

CAPITULO IV

TECNICA EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACION DE MUESTRAS

Los cristales de NaCl:Tl y NaCl:Tl:Mn, utilizados en este trabajo, fueron "crecidos" utilizando el método de Bridgman en el laboratorio de espectroscopía Magneto-Optica de Física Molecular de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Se prepararon muestras en polvo de NaCl:Tl(5 y 15 ppm de Tl); NaCl:Tl:Mn(10 ppm de Mn y 5 ppm de Tl, 20 ppm de Mn y 10 ppm de Tl, 30 ppm de Mn y 20 ppm de Tl, 50 ppm de Mn y 30 ppm de Tl).

Las mediciones de peso se llevaron a cabo con una balanza analítica marca Sartorius, con una resolución de 0.0001 de gramo. Para las impurezas se utilizaron cloruro de talio (TlCl) y cloruro de manganeso (MnCl₂). Una vez que se obtuvo el polvo de la mezcla, se vació en una cápsula de cuarzo, previamente lavada con agua destilada, y después secada en un horno a 100 grados centígrados. La cápsula de cuarzo con la muestra se conectó a una bomba de vacío de 0.003 Torr. Y se dejó calentando en un horno marca Lindberg a una temperatura de 150 grados centígrados, por un tiempo de aproximadamente seis horas. Este proceso fue solo para extraer el agua que se encontraba en la muestra en polvo.

Una vez secadas las muestras, las cápsulas se cerraron con un soplete de gas con oxígeno, y posteriormente se colocaron en un horno hasta que alcanzó una temperatura de 850 grados centígrados en un tiempo de aproximadamente una hora. A esta temperatura se mantuvo la muestra (en estado líquido), por un tiempo de una hora para que homogeneizara. Posteriormente se programó el controlador de temperatura con una rampa de enfriamiento de aprox. 10 grados centígrados por hora. Cuando la muestra se enfrió a temperatura ambiente, se sacó de la cápsula, y se procedió a clivar el cristal. Se obtuvieron cristales en forma de rectángulos de uno a dos

milímetros de espesor, y se seleccionaron los mejores monocristales para caracterizarlos.

El crecimiento de los cristales estuvo lejos de ser sencillo, ya que durante el enfriamiento el cristal se pegaba a la cápsula de cuarzo, proceso que, aproximadamente a los 500 grados centígrados, fracturaba las cápsulas. Las fracturas permitían que las muestras se contaminaran, por lo que, para evitar la contaminación se hicieron crecimientos en cápsulas con atmósfera de argón. Las concentraciones de talio fueron estimadas utilizando la banda C del espectro de absorción, usando la ecuación de Smakula con una constante de oscilador $f = 0.6^{29}$. □

4.2 EQUIPO EXPERIMENTAL

Casi todo el equipo usado en esta investigación se encuentra en el laboratorio de espectroscopía magneto-óptica. Se usó además, un láser (Lumonics HY-1200) de Nd:YAG del laboratorio de óptica cuántica para medir vidas medias de las emisiones de talio. A continuación se describen algunas características y el funcionamiento de los aparatos más importantes utilizados en este trabajo. □

4.2.1 ESPECTROFOTOMETRO UV/VISIBLE

Con el espectrofotómetro de doble haz, Perkin Elmer, equipado con dos lámparas, una de deuterio y otra de tungsteno-halógeno, se pueden obtener espectros de absorción de sólidos cristalinos contaminados con impurezas en el intervalo óptico de 190-900 nm. El espectrofotómetro UV está equipado con un filtro giratorio que contiene una ranura y una serie de filtros ópticos. La rueda que contiene el filtro se hace girar por medio de un motor de pasos. Un soporte que contiene un espejo plano M_2 se sube o se baja en sincronización con el filtro rotatorio²⁹.

Cuando el soporte se baja, la radiación de la lámpara de deuterio (DL) es bloqueada, mientras que la radiación de la lámpara de halógeno (HL) se refleja en el espejo plano M_2 hacia el espejo

fuente M_1 , y de ahí pasa a través de uno de los filtros. El filtro rotatorio está sincronizado a una rejilla de difracción por medio de una microcomputadora. De esta forma, el filtro adecuado se coloca en la trayectoria de la radiación en sincronización con la posición rotacional de la retícula reflejante G_1 . Cuando el soporte se levanta, la radiación proveniente de la lámpara de deuterio (DL) incide en el espejo fuente M_1 , y se refleja de regreso a través de una ranura hacia el filtro giratorio. Durante los cambios de fuente o filtro, el aparato detiene el barrido y simultáneamente el registro se detiene hasta que se completa el cambio. En la configuración de monocromador doble, el espejo fuente M_1 se reemplaza por una retícula holográfica cóncava G_2 . La radiación de la lámpara fuente es dispersada en la retícula para producir un espectro. De acuerdo a la posición rotacional de la retícula G_2 , un segmento de este espectro se refleja de regreso a través del filtro giratorio. La posición rotacional de la retícula G_2 es sincronizada con la G_1 para proporcionar una correlación con la longitud de onda producida.

Una vez que el haz de luz atraviesa el filtro giratorio, este se hace converger por medio de las lentes FL. El haz de luz viaja a través de la rendija apropiada, SA, y entonces es colimado por un espejo colimador M_3 . Este espejo refleja un haz de luz colimado a la retícula G_1 . La retícula reflejante dispersa el haz de luz para producir un espectro. La rejilla selecciona una parte del espectro, la refleja al espejo colimador M_3 , y de aquí se manda a la ranura de salida adecuada, SA. La ranura de salida restringe el segmento del espectro a un rayo monocromático. Ajustando la ranura, se pueden seleccionar segmentos de 0.25 nm, 1 nm, 2 nm y 4 nm. El rayo de luz emerge por la ranura de salida, y de aquí es reflejado por el espejo plano M_4 y el espejo esférico M_5 hacia el cortador óptico, C. El área R del cortador es un espejo que refleja la luz hacia el espejo esférico M_6 , obteniéndose así, el rayo de referencia. Cuando el cortador rota, la luz pasa y llega al espejo esférico M_8 , y se obtiene un rayo simple. Cuando un área D interrumpe la luz, a la energía luminosa no se le permite reflejarse o pasar, esto le permite al detector fotomultiplicador, PM, crear una señal oscura.

Al pasar las imágenes por la ranura de salida, estas son enfocadas dentro de la muestra. Dentro de la celda plana, los haces

tienen una sección transversal de aproximadamente 1 mm x 10 mm. Los rayos de la muestra de referencia pasan por sus respectivas celdas, y son reflejados por los espejos esféricos respectivos, M₉ y M₇. El haz de referencia es reflejado directamente al fotomultiplicador, mientras que el haz de la muestra es reflejado, vía el espejo plano M₁₀, al detector (ver Fig. 4.2.1). □

4.2.2 ESPECTROFLUORIMETRO

El fluorómetro, marca Perkin Elmer, modelo 650-10S, se utiliza para obtener espectros de emisión y de excitación. La fuente de excitación de este aparato es una lámpara de Xenón de emisión continua, de 150 watts. La luz emitida por la lámpara es colimada por un espejo, y después reflejada hacia un monocromador, cuya función principal consiste en seleccionar la longitud de onda que debe incidir en la muestra²⁹.

Una vez irradiada la muestra, ésta se desexcita y la radiación emitida por la muestra es enfocada por dos espejos para hacerla incidir en otro monocromador que permite determinar su longitud de onda (ver Fig. 4.2.2). □

4.2.3 ESPECTROFLUORIMETRO LS-5

A continuación se presentan algunas de las principales características del espectrofluorímetro LS-5, de la marca Perkin-Elmer (ver Fig. 4.2.3.1)²⁹.

- a) El aparato está equipado con una lámpara pulsada de Xenón de 8.3 W.
- b) Consta de dos monocromadores separados, uno para excitación y otro para emisión, los cuales están controlados por dos motores de paso. Los monocromadores pueden fijarse en alguna longitud de onda. Los monocromadores son del tipo F/3 Monk-Gillieson.
- c) Se puede seleccionar la longitud de onda de excitación en un

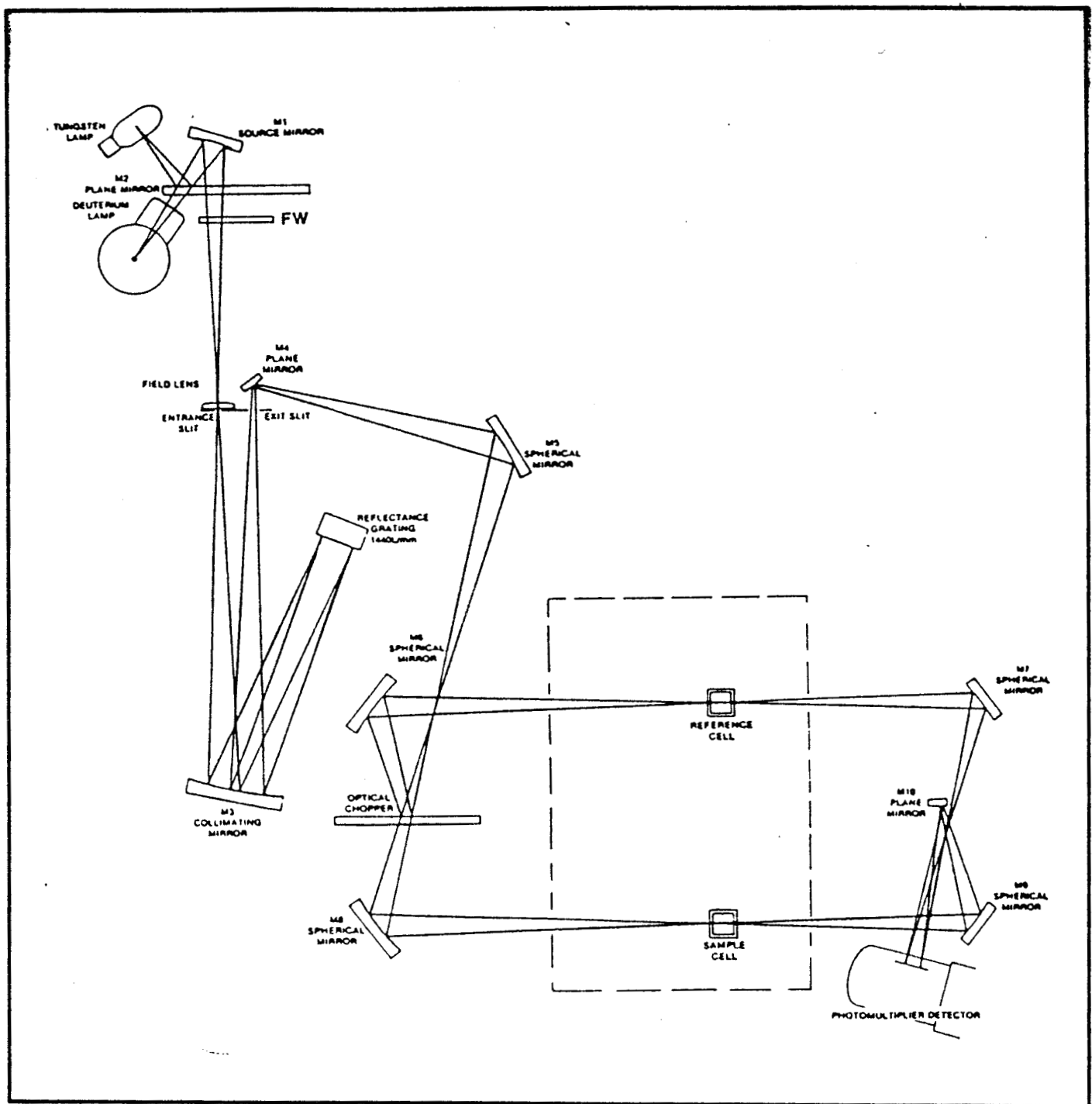


Fig. 4.2.1. Esquema óptico del espectrofotómetro UV/Visible.

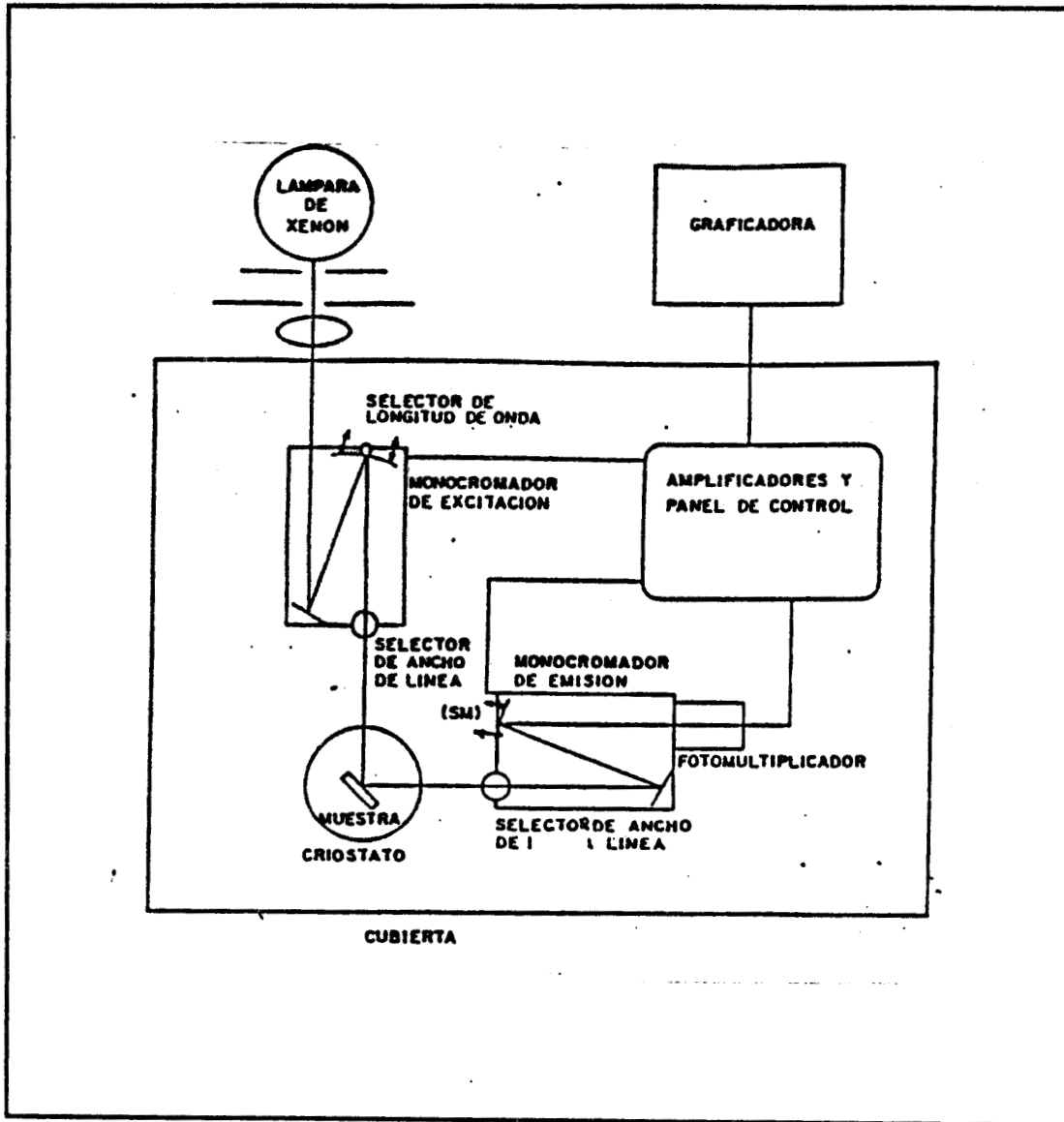


Fig. 4.2.2. Esquema óptico del espectrofluorímetro.

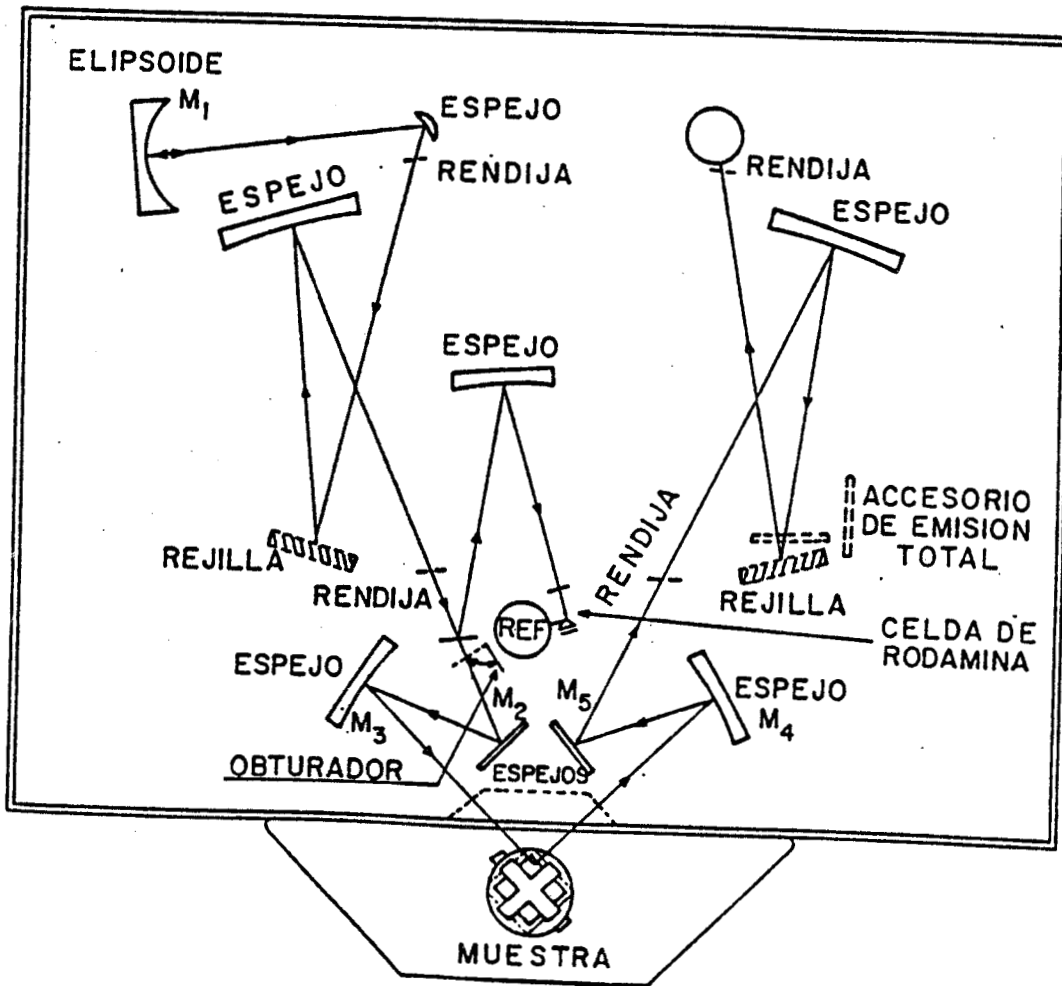


Fig. 4.2.3.1. Esquema óptico del Fluorómetro LS-5.

rango que va de 230 a 720 nm. Para la longitud de onda de emisión, el rango va de 250-800 nm. La precisión en la longitud de onda es de ± 2 nm, para rendijas de 10 nm.

d) Tiene cuatro rendijas de excitación, de 3, 5, 10 y 15 nm. Para la emisión también hay cuatro rendijas, de 3, 5, 10 y 20 nm.

e) Consta de un dispositivo para la colocación de filtros de dos por dos pulgadas.

f) Existen cinco velocidades de barrido (30, 60, 120, 240 y 280 nm/min) las cuales se obtienen mediante el control de velocidades de un motor de pasos.

g) Se puede seleccionar el modo de operación de fosforescencia o de fluorescencia.

La fosforescencia se distingue de la fluorescencia por el tiempo de vida de la emisión después que se ha extinguido la excitación de la fuente. En general, se llama fluorescencia a la emisión que ocurre entre 10^{-9} a 10^{-7} segundos, mientras que la fosforescencia es aquella que tiene una vida media larga que varía de 10^{-2} a 10^2 segundos.

La figura 4.2.3.2 muestra el crecimiento de la intensidad durante la excitación de la muestra con una fuente de Xenón pulsada en el modo de fosforescencia. La lámpara de Xenón produce una banda de energía con un ancho a la mitad de su máxima intensidad de menos de 10 μ s. Durante este periodo, la fosforescencia se incrementa hasta un valor I_0 y entonces, decae exponencialmente. El tiempo de retardo t_d , y el tiempo de ventana t_g se fijan en los valores requeridos. El valor mínimo es de 0.01 ms. El valor máximo para la suma de los tiempos de retardo y de ventana es de 10 ms. \square

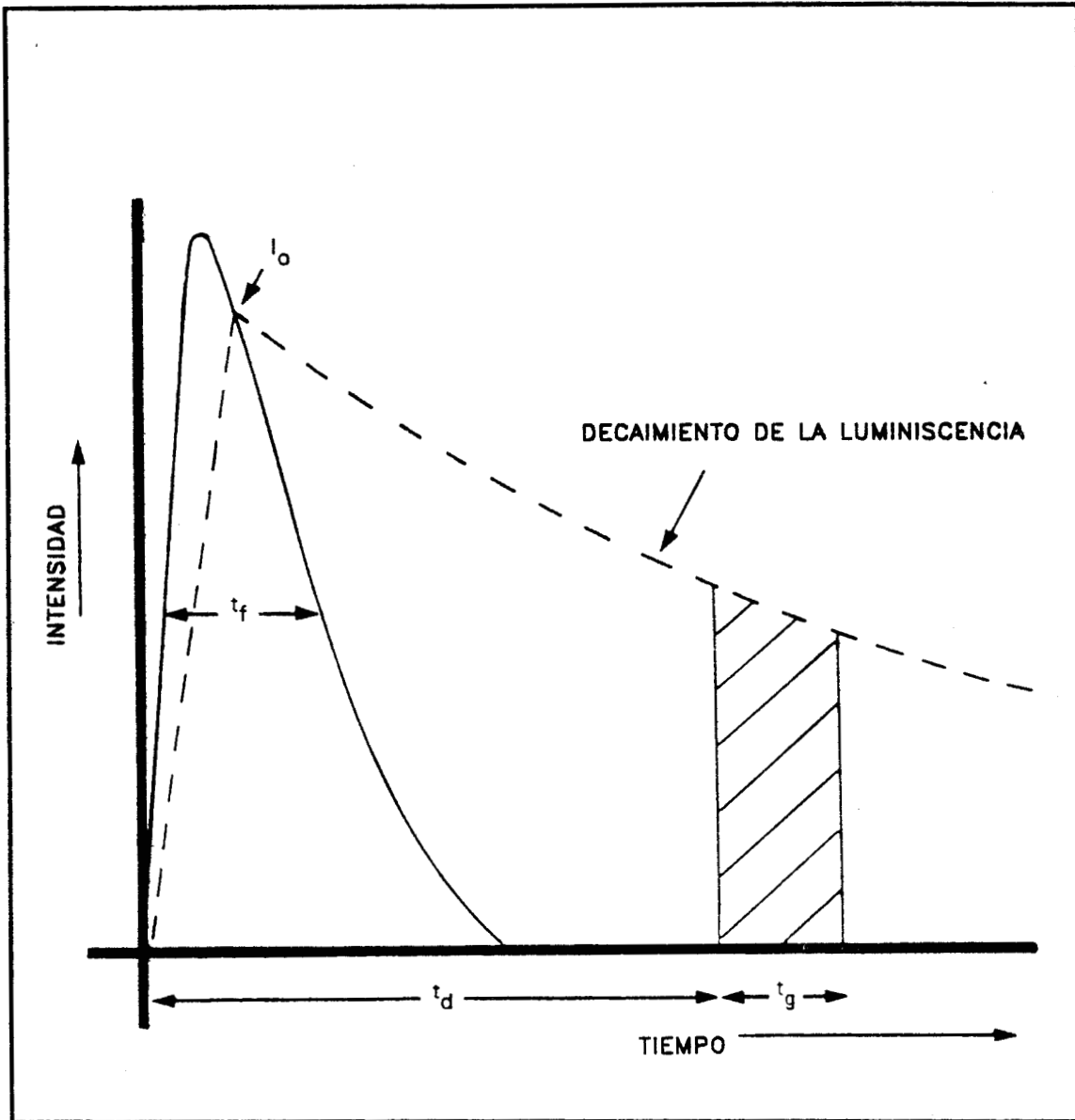


Fig. 4.2.3.2. Crecimiento de la intensidad durante la excitación de una muestra con una fuente de xenón pulsada en el modo de fosforescencia.

CAPITULO V

ANTECEDENTES

5.1 LUMINISCENCIA DEL ION Tl^+ EN HALOGENUROS ALCALINOS MONOCRISTALINOS

El ión Tl^+ en monocristales de halogenuros alcalinos se encuentra en sitios sustitucionales de simetría O_h . Este ión presenta una configuración electrónica ns^2 en su estado base. Para iones libres, el nivel fundamental es 1s_0 , y se debe a la configuración s^2 . La configuración excitada, en el límite de acoplamiento de Russell-Sanders, proporciona los estados 3p_0 , 3p_1 , 3p_2 y 1p_1 ¹⁷.

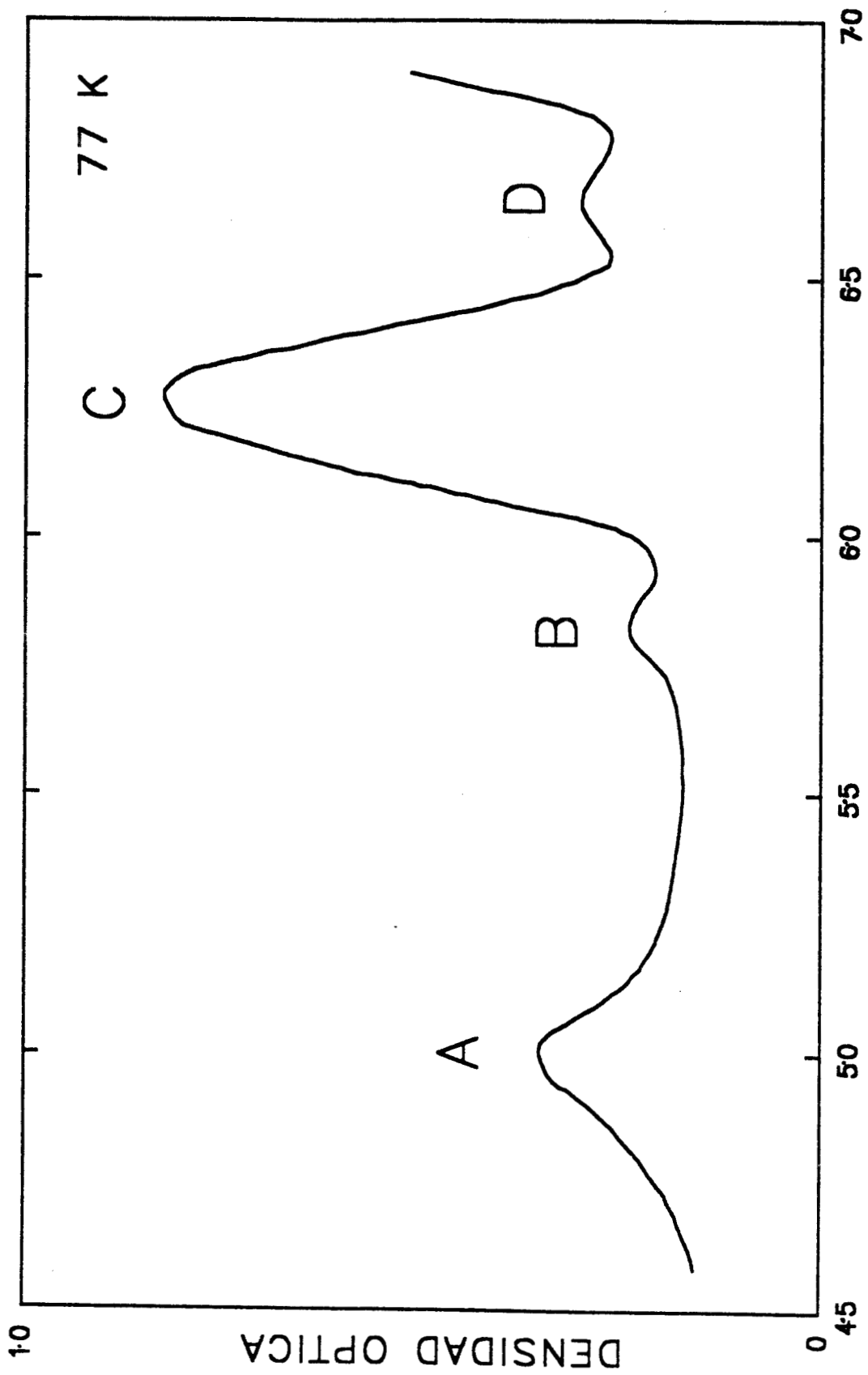
La transición $^1s_0 \rightarrow p_1^1$ es la única dipolar eléctrica, mientras que la transición permitida por espín, $^1s_0 \rightarrow p_1^3$, es parcialmente permitida debido a la mezcla triplete-singulete. En halogenuros alcalinos dopados con Tl^+ , el grupo de simetría puntual O_h es el adecuado, por lo que la forma de etiquetar los estados para el ión libre y para el ión en presencia de un campo cristalino se representan por¹⁷:

1s_0 3p_0 3p_1 3p_2 1p_1 (ión libre)

$^1A_{1g}$ $^3A_{1u}$ $^3T_{1u}$ 3E_u + $^3T_{2u}$ $^1T_{1u}$ (ión en un campo cristalino)

En la figura 5.1.1 se muestra el espectro de absorción del Tl^+ en la red de KCl a 77 K. En este espectro se pueden apreciar cuatro bandas etiquetadas con las letras A, B, C y D en un orden creciente de energía. Las bandas de absorción relativamente anchas se deben a un acoplamiento electrón-fonón relativamente fuerte³⁰.

En general el espectro de absorción de halogenuros alcalinos dopados con pequeñas concentraciones de talio presenta estas cuatro bandas de absorción. La explicación sobre el origen de las bandas A, B y C la dió F. Seitz en 1938. Seitz sugirió que las bandas eran el



ENERGIA DE FOTON (eV)

Fig. 5.1.1.1. Espectro de absorción del ión Ti^{+} en KCl.

resultado de transiciones internas de la impureza hacia la configuración sp en un campo cristalino octaédrico de seis aniones². La banda A se asocia a la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$, parcialmente permitida por medio de un acoplamiento espin-órbita. Cuando se excita en la banda A, el espectro que se obtiene presenta dos bandas de luminiscencia, A_x y A_r , a una mayor energía³¹. Para los iones de Tl^+ en KBr y KI aparecen ambas bandas (Tabla 5.1)¹⁷.

TABLA 5.1.

ENERGIAS EN PICOS (eV)

Tl^+	KBr	KI	KCl
A_r	4.02	3.70	4.17
A_x	3.50	2.89	

En general, la emisión A_r es linealmente polarizada, paralela a la arista de un cubo, al excitar con luz linealmente polarizada. La transición A_x no está polarizada, o es débilmente polarizada, a lo largo de la diagonal de un cubo. La banda B se asocia a la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_u + ^3T_{2u}$, vibrónica, parcialmente permitida por paridad. La banda C se asocia a la transición dipolar y permitida de espín $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$, casi totalmente permitida (f-1). Posteriormente se descubrió que la banda C muestra un desdoblamiento en un triplete (C_1, C_2, C_3) como consecuencia de un efecto dinámico Jahn Teller⁸.

El Tl^+ entra en forma sustitucional en la red, en estado monovalente, reemplazando un ión alcalino de esta. Seitz también sugirió que si la concentración es menor que 0.1, por ciento molar los iones se distribuyen uniformemente en la red. Es interesante observar que no hay desdoblamiento de los niveles de energía del ión Tl^+ , en presencia de un campo cristalino cúbico, pero estos niveles se clasifican de acuerdo a la representación irreducible del grupo cúbico O_h (ver Fig. 5.1.2).

Adicionalmente a los monómeros de Tl^+ en la red para pequeñas concentraciones, Seitz supuso la presencia de dímeros de talio $(Tl^+)_2$ en cristales con altas concentraciones. Esta predicción fue comprobada en 1953 por Yuster y Delbecq³ en cristales de $KI:Tl^+$. Los dímeros se forman cuando dos iones de Tl^+ se agrupan en sitios de iones positivos adyacentes. Una característica muy importante

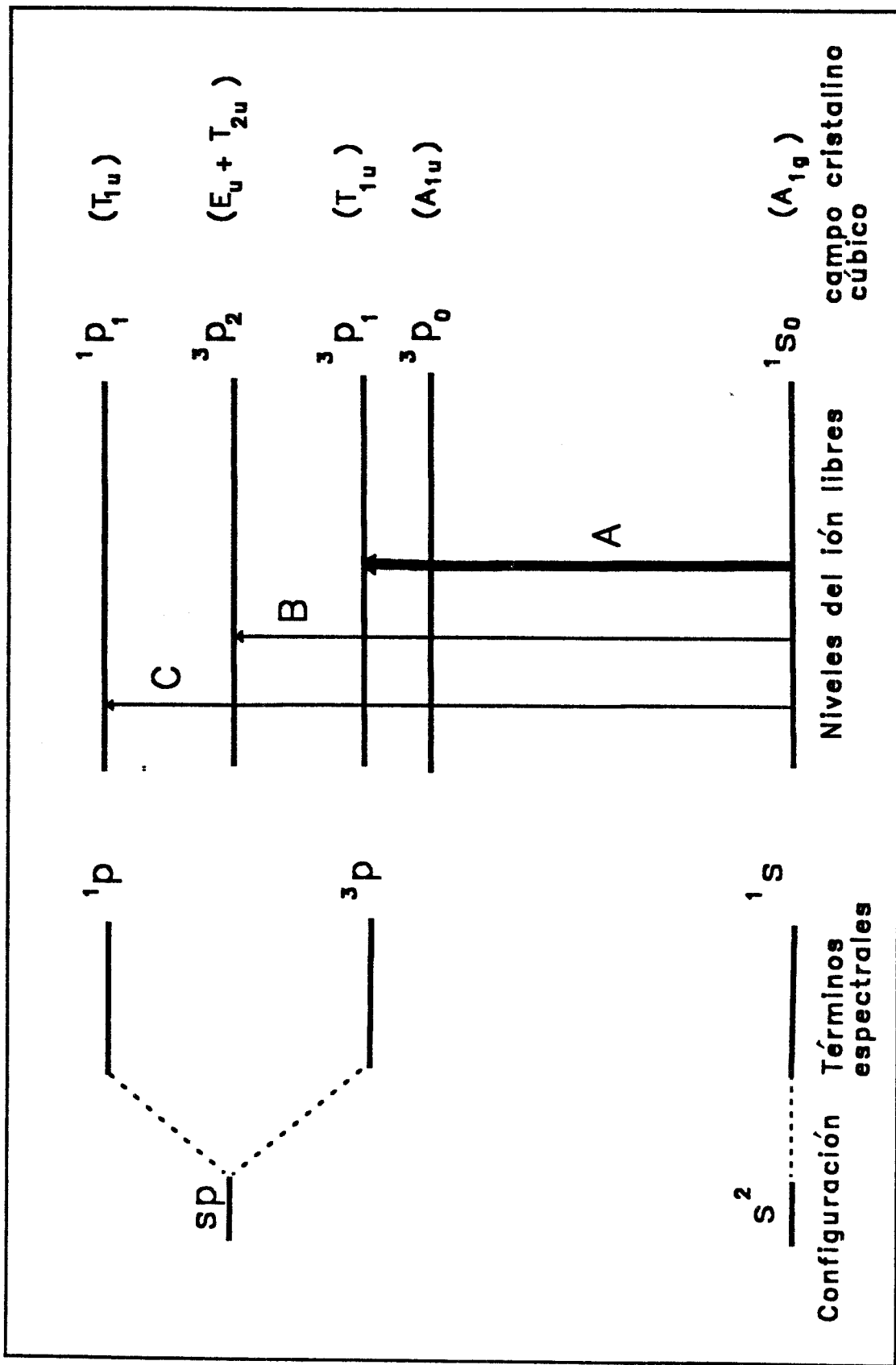


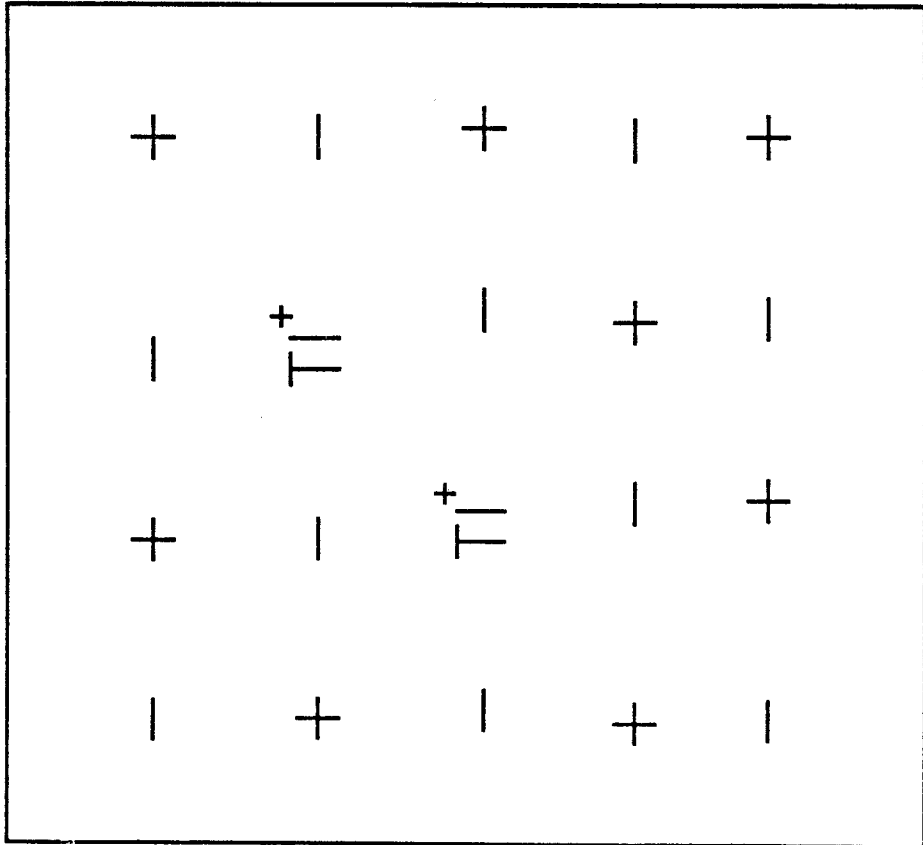
Fig. 5.1.2. En un campo cristalino cúbico los niveles no se desdoblan, pero estos se designan de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo cúbico O_h para un ión ns^2 .

para identificarlos es que estos iones presentan bandas de absorción y de emisión, cuyas intensidades varían con el cuadrado de la concentración de Tl^+ . Para explicar la estructura geométrica de los dímeros de Tl^+ se han propuesto dos modelos. En el primero, los iones se localizan a lo largo de los ejes $\langle 110 \rangle$, y se le conoce como dímero D_{2h} . En el segundo, los iones se localizan a lo largo de los ejes $\langle 100 \rangle$, y se le conoce como dímero D_{4h} (Fig. 5.1.3). Se han publicado un buen número de trabajos sobre los dímeros de talio en halogenuros alcalinos. En la red de KI por Yuster y Delbecq³, en la red de NaI por Uchida y Kato³², Uchida y Matsui³³, y Fontana y Von Sciver³⁴. □

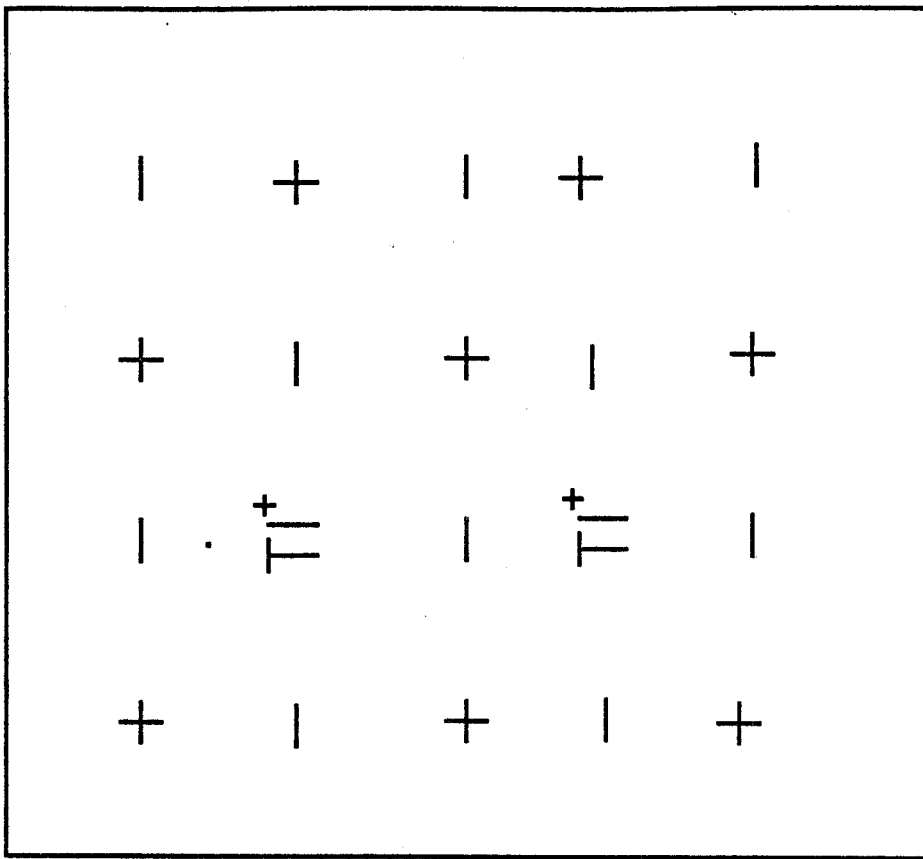
5.2 LUMINISCENCIA DEL IÓN Mn^{2+} EN HALOGENUROS ALCALINOS MONOCRISTALINOS

Las propiedades ópticas del ión Mn^{2+} en halogenuros alcalinos se han estudiado muy exhaustivamente³⁵⁻³⁷. Aquí solo se hará un resumen de los datos importantes para la realización de este trabajo.

Las bandas del ión Mn^{2+} son muy débiles (sus transiciones son prohibidas en espín y paridad). Para muestras con concentraciones bajas de manganeso las bandas en el espectro de absorción son muy débiles aunque pueden detectarse con una alta intensidad de excitación a través del espectro de excitación de la luminiscencia⁸. Por otro lado, el uso de altas concentraciones de impurezas divalentes en halogenuros alcalinos, hace muy difícil asegurar si la mayoría de las impurezas se disuelven después que se ha templado la muestra, por lo que se sugiere tomar en cuenta la existencia de pequeños agregados y de fases precipitadas. Sin embargo, las bajas concentraciones de manganeso tienen el inconveniente de que no es posible detectar bandas usando absorción óptica; por lo que se acostumbra usar la técnica de la luminiscencia fotoestimulada, por ser más sensitiva que la absorción óptica⁸. Las propiedades ópticas asociadas con un catión metálico de transición (como Mn^{2+}) introducido en una red iónica dependen, en buena medida, del complejo formado por el catión y los aniones cercanos. A continuación se muestran los espectros de excitación de tres halogenuros alcalinos (KBr, LiF, y NaF), dopados con Mn^{2+} (200-2000 ppm).



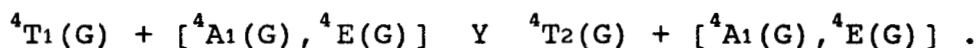
Dímero D_{2h}



Dímero D_{4h}

Fig. 5.1.3. Dos modelos para la estructura geométrica de dímeros de talio en cristales de halogenuros alcalinos.

En la figura 5.2.1 se exhibe el espectro de excitación de la emisión de los iones de Mn^{2+} en un cristal de $KBr:Mn^{2+}$ recién crecido y templado calentando las muestras por 30 minutos a $600^{\circ}C$, para después colocarlas sobre cobre a temperatura ambiente. Los seis picos que aparecen a bajas energías, están asociados con transiciones del campo cristalino de los iones de Mn^{2+} en una simetría cúbica o casi cúbica³⁶. La interpretación de este espectro es muy parecida a la que se hace para la muestra $NaCl:Mn^{2+}$, por lo que la interpretación de estas bandas se hace en la sección (5.2.1). Aquí es importante mencionar que el pico ${}^4T_1(G)$, en la posición 538 nm, para la muestra templada tiene una energía un poco menor que en la correspondiente muestra recién crecida (530 nm). En la figura 5.2.2 se muestra el espectro de excitación a temperatura ambiente de la muestra de $LiF:Mn^{2+}$ recién crecida y templada (igual que la de KBr). En este espectro se aprecian fuertes desplazamientos de los picos de transición del campo cristalino, y también la casi desaparición de los picos situados en 248 y 217 nm, por lo que estos picos se asocian a la doble excitación³⁵:



Una característica importante de este espectro es el pico $[{}^4A_1(G), {}^4E(G)]$ para la muestra recién crecida, localizado en 410 nm, y que en la muestra templada se corre a 400 nm.

En la figura 5.2.3 se muestra el espectro de excitación para la muestra de $NaF:Mn^{2+}$ ($\lambda_{em} = 615$ nm) a temperatura ambiente. Nuevamente, como en las figuras anteriores, el pico ${}^4T_1(G) + [{}^4E(G), {}^4A_1(G)]$ decrece fuertemente con el templado, al mismo tiempo que se obtiene un espectro de campo cristalino diferente. Es interesante observar que la posición del pico $[{}^4A_1(G), {}^4E(G)]$ que se encuentra en la posición 406 nm para la muestra recién crecida, se corre a 397 nm en la muestra templada. Estos resultados sugieren que el proceso de templado aumenta la distancia entre los iones Mn^{2+} con sus vecinos. Finalmente, la banda de emisión del manganeso aparece entre 580 y 650 nm en la mayoría de los halogenuros alcalinos. Esta banda se debe a la transición entre el nivel excitado menor, ${}^4T_1(G)$, y el estado base, ${}^6A_1(S)$, de los iones de manganeso. Esta emisión se observa independientemente de la

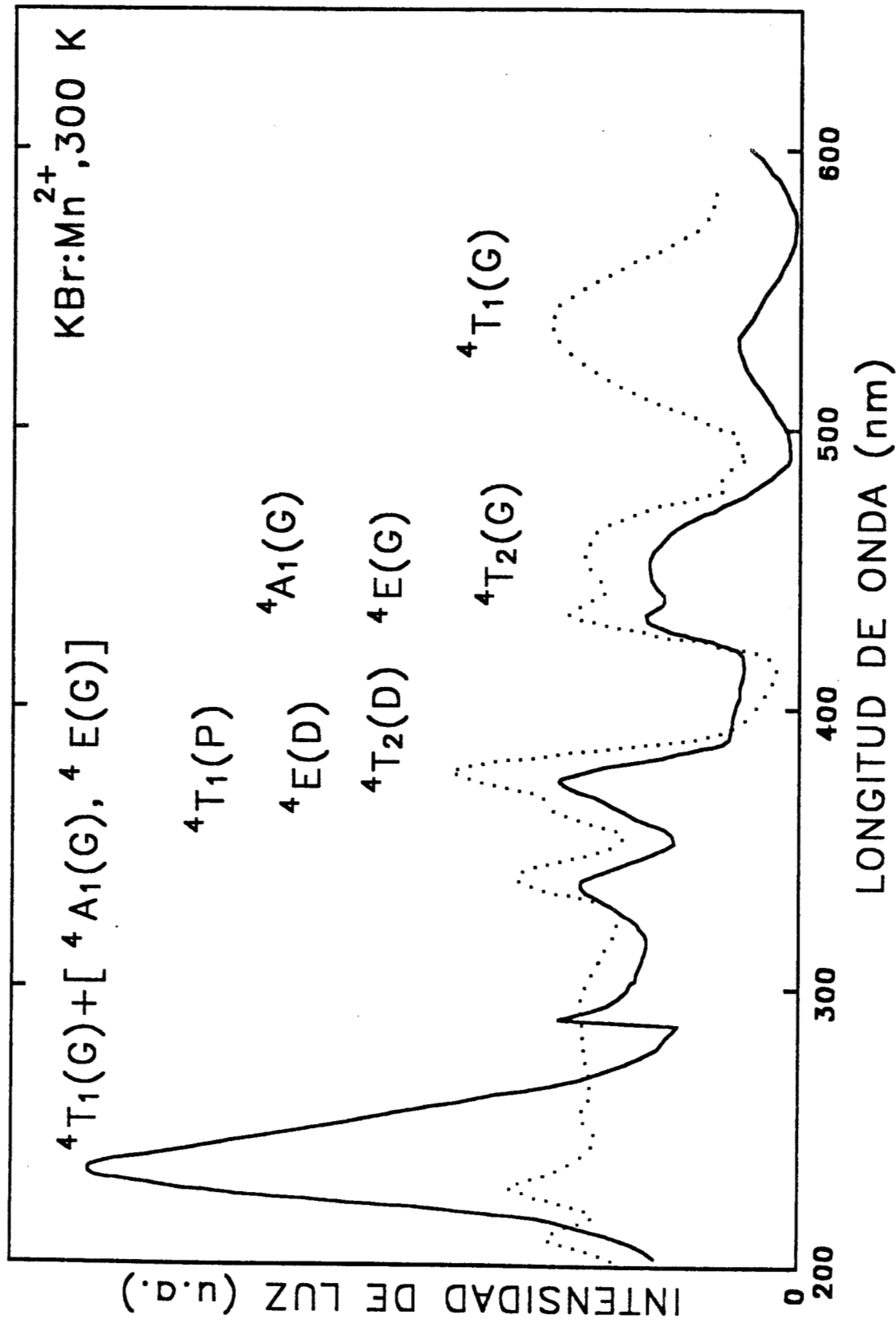


Fig. 5.2.1. Espectro de excitación de la emisión del Mn^{2+} para una muestra recién crecida (línea continua) y templada (línea punteada) de KBr: Mn^{2+}

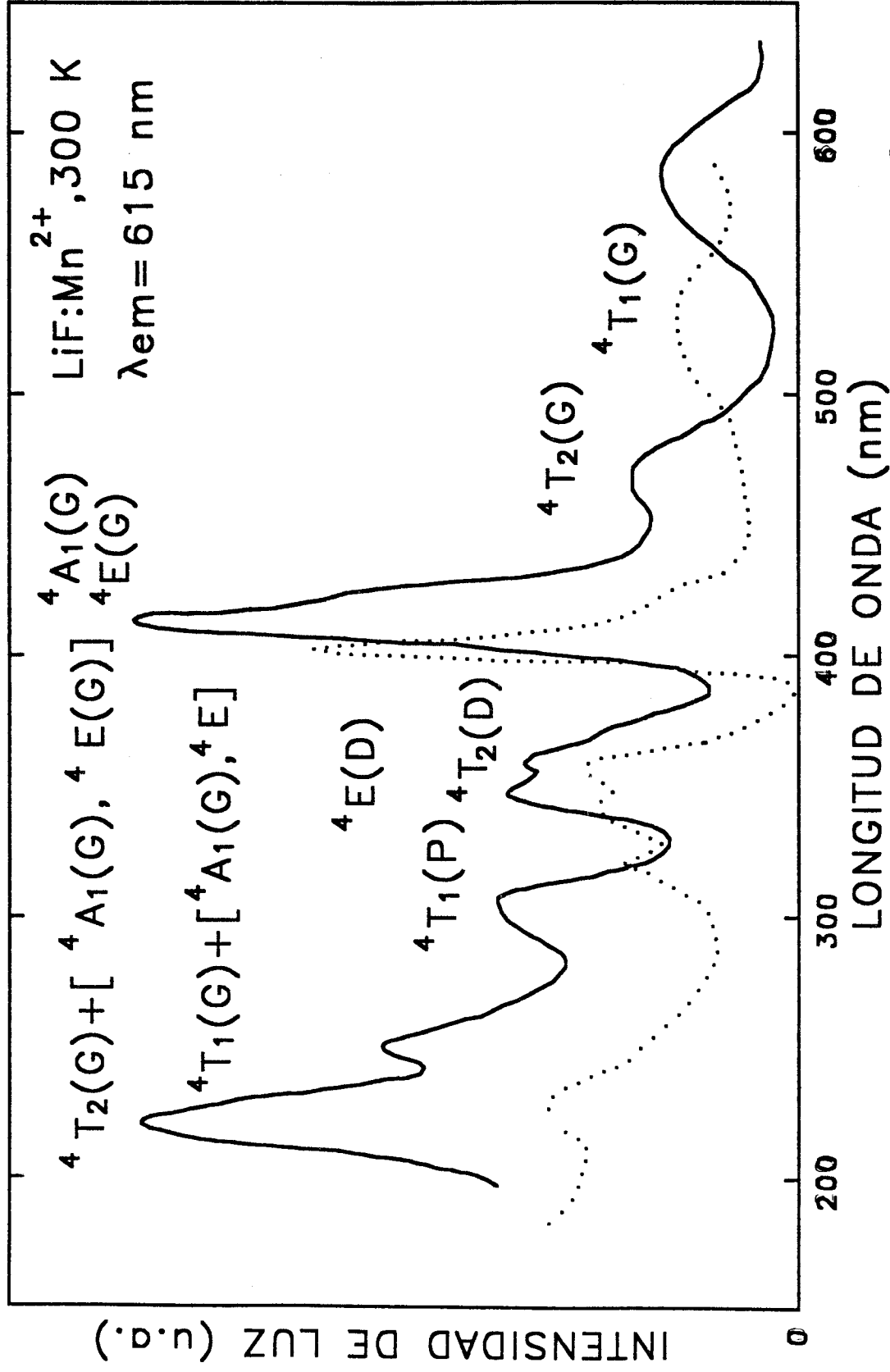


Fig. 5.2.2. Espectro de excitación de la emisión del Mn²⁺ para una muestra recién crecida (línea continua) y templada (línea punteada) de Li:Mn²⁺.

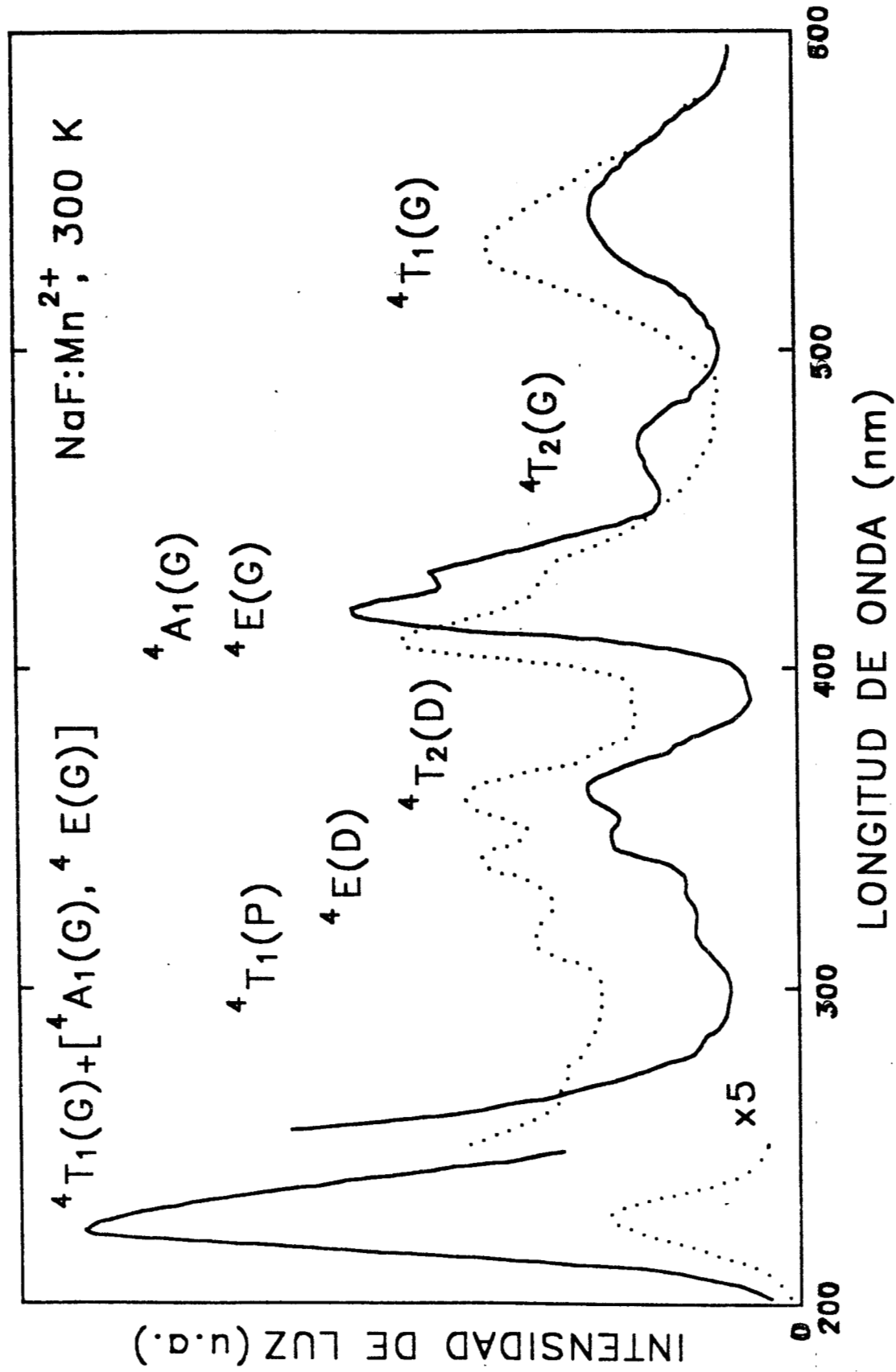


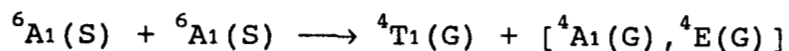
Fig. 5.2.3. Espectro de excitación de la emisión del Mn²⁺ para una muestra recién crecida (línea continua) y templada (línea punteada) de NaF:Mn²⁺

transición usada para la excitación. □

5.2.1 LUMINISCENCIA DEL ION Mn^{2+} EN MONOCRISTALES DE NaCl

En la figura 5.2.1.1 se muestra el espectro de excitación de la muestra de NaCl: Mn^{2+} (250 ppm) a la temperatura de nitrógeno líquido. El espectro de excitación está compuesto de ocho picos. La línea punteada corresponde a la fase dipolar, mientras que la línea continua corresponde a la fase Susuki. Puede observarse que en el rango de 600 a 300 nm prácticamente no hay diferencia importante entre ambas fases. En este rango se exhiben seis picos, los cuales se asocian a las transiciones de campo cristalino de los iones de Mn^{2+} en simetría cúbica, o casi cúbica. Todos estos picos son los responsables de la luminiscencia proveniente de la transición ${}^4T_1(G) \longrightarrow {}^6A_1(S)$ ³⁶.

En el rango de 300-200 nm se exhiben dos picos que forman parte de lo que se conoce como la fase Susuki. El primer pico se localiza alrededor de 270 nm, y se debe a la transición ${}^6A_1(S) \longrightarrow {}^4A_2(F)$. El segundo pico es el más intenso de todos los picos del espectro, y no puede asociarse a ninguna transición del campo cristalino. Este pico solo se ha observado cuando el manganeso se encuentra en la fase precipitada, y se le ha asociado a la doble excitación³⁵.



Si se observa la fase dipolar en la figura 5.2.1.1, se podrá notar que el pico en la posición de 231 nm casi desaparece. Sin embargo, se ha reportado (Jaques, 1983)³⁵ que al calentar la muestra a 150 °C, el pico crece progresivamente. La fase Susuki (con estequiometría $6NaCl:MnCl_2$) involucra la sustitución de iones de Na^+ en planos $\langle 100 \rangle$ por iones de Mn^{2+} y vacancias de Na. Esta fase ha sido claramente establecida utilizando los métodos de difracción de rayos x, espectroscopía Raman y absorción óptica en la región de la transición de doble excitación. En la tabla (5.2.1) se muestran los valores experimentales de los picos de excitación de una muestra de NaCl: Mn^{2+} (forma dipolar) a temperatura de 77 K³⁶.

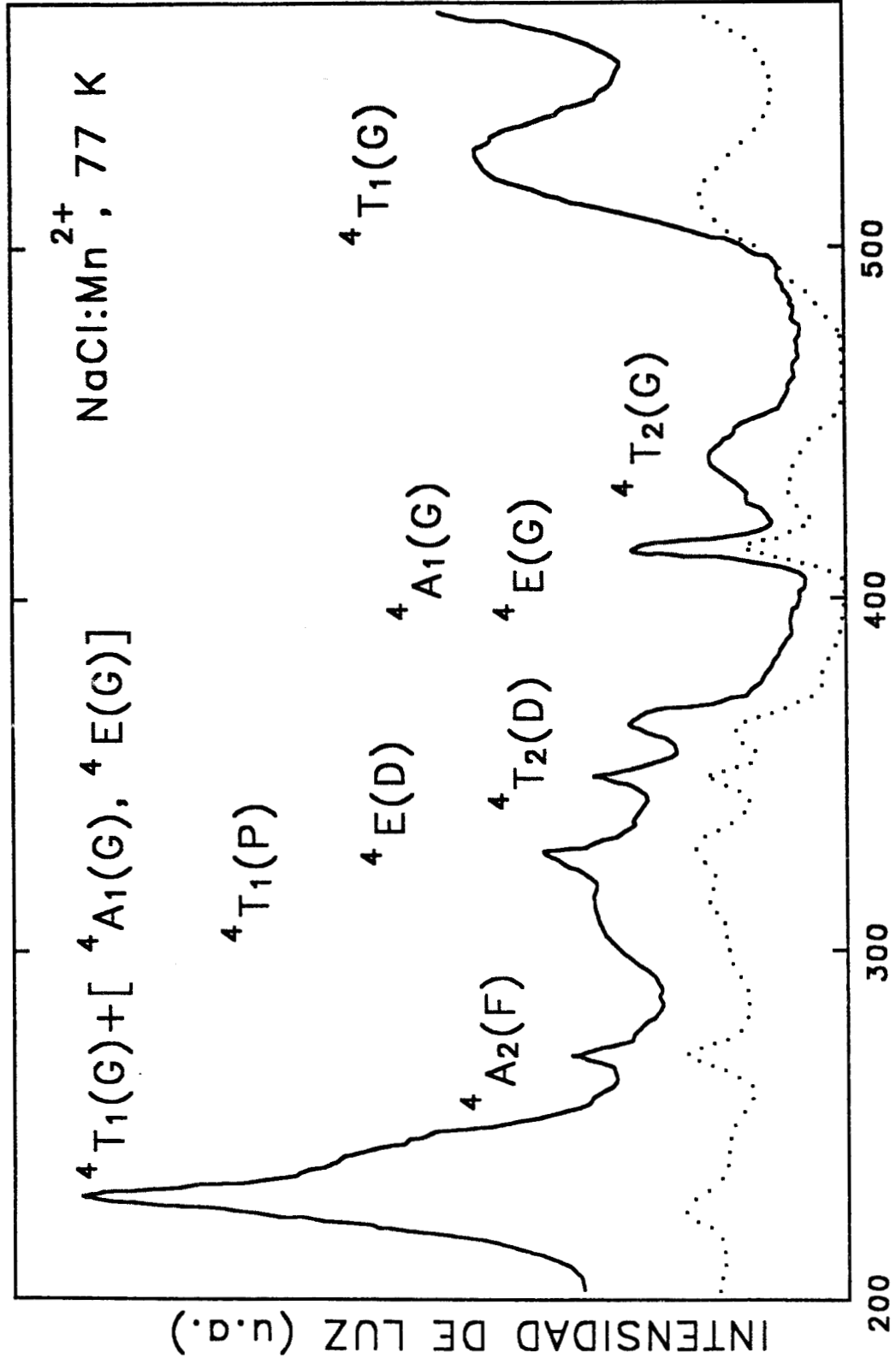


Fig. 5.2.1.1. Espectro de excitación de la emisión del Mn²⁺ de una muestra que contiene la fase Suzuki (línea continua) y para una muestra recién templada (línea punteada).

TABLA. 5.2.1. Valores experimentales de los niveles de energía del ion Mn^{2+} en una muestra templada de NaCl.

PICO DE EXCITACION	\AA	cm^{-1}
${}^4T_1(G)$	5,159	19,384
${}^4T_2(G)$	4,344	23,020
${}^4A_1(G)$		
${}^4E(G)$	4,176	23,946
${}^4T_2(D)$	3,635	27,510
${}^4E(D)$	3,517	28,433
${}^4T_1(P)$	3,321	30,111

□

CAPITULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 ESPECTROSCOPIA OPTICA DEL ION Tl^+ EN EL MONOCRISTAL DE NaCl

En la figura 6.1.1 se muestra el espectro de absorción a temperatura ambiente de una muestra de NaCl:Tl⁺ (4 ppm). Este espectro se encuentra en la región ultravioleta, y como puede apreciarse, está formado por tres bandas, representadas por las letras A, B y C en orden creciente de energía. Las posiciones de cada banda se encuentran alrededor de 254.4, 213.2 y 199.2 nm, respectivamente.

Las bandas que aparecen en este espectro concuerdan bastante bien con las reportadas en la literatura, por lo que su interpretación no presenta mayor dificultad^{17,31,35}. La banda A surge de la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$ por medio de un acoplamiento espin-órbita. La banda B tiene su origen en las transiciones entre el estado base $^1A_{1g}$ y los estados excitados 3E_u y $^3T_{2u}$, las cuales son transiciones permitidas por un acoplamiento vibrónico espin-órbita. Finalmente, la banda C se debe a la transición permitida (f-1) dipolar eléctrica $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$.

En la figura 6.1.2 se exhibe el espectro de emisión a las temperaturas de 11 K (línea continua) y 300 K (línea punteada) de una muestra de NaCl:Tl⁺ (~4 ppm), cuando se excita en la banda de absorción A, en las longitudes de onda de 252 y 254 nm. Este espectro está compuesto de dos regiones de emisión, una en la región ultravioleta, y la otra en la región visible naranja-roja.

En la figura 6.1.2 se puede apreciar que ambas bandas se ensanchan y se corren hacia longitudes de onda mayores, cuando la temperatura se incrementa de 11 a 300 K.

La banda localizada en la región ultravioleta, a la temperatura de 11 K, se encuentra centrada alrededor de 282 nm, mientras que, a

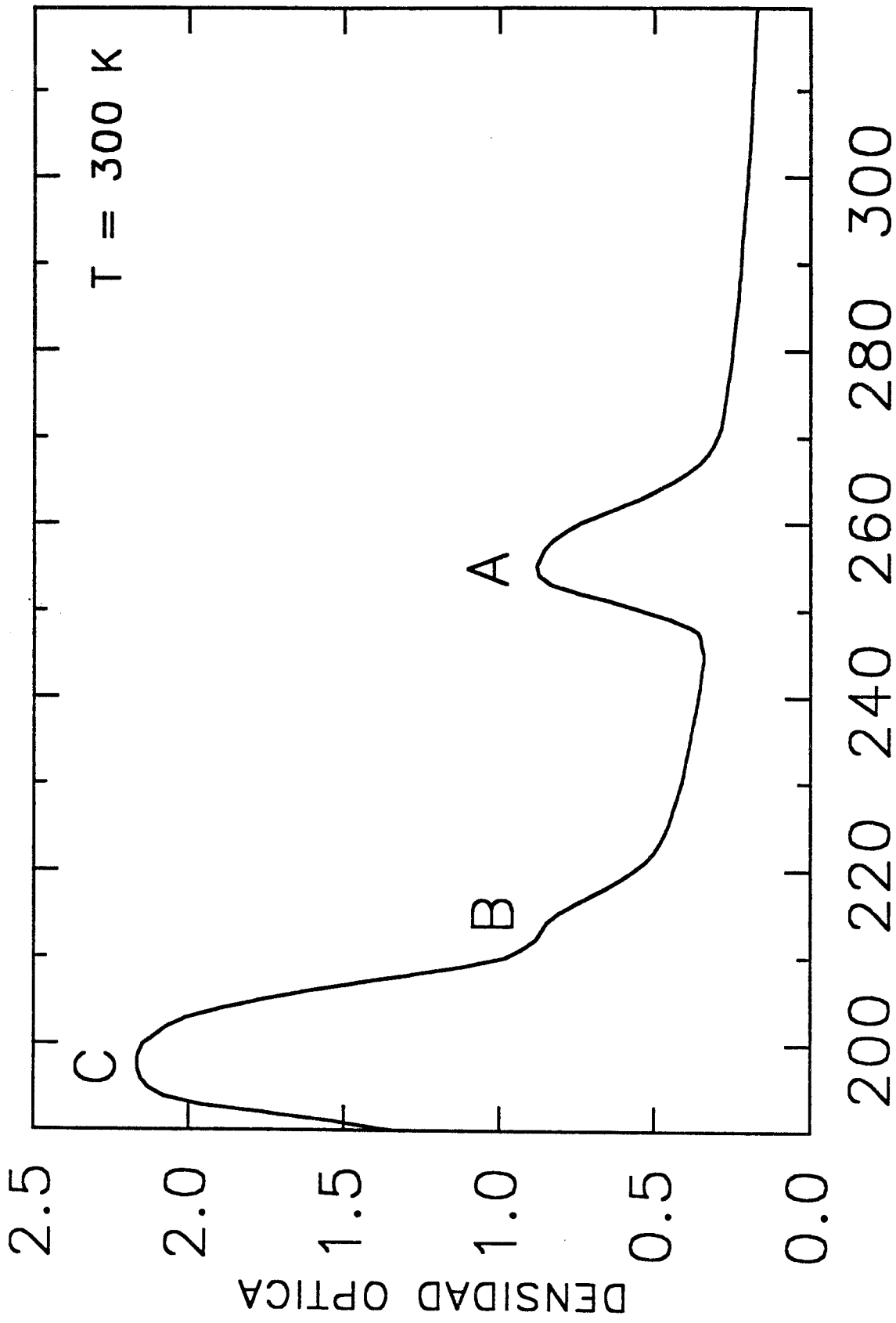
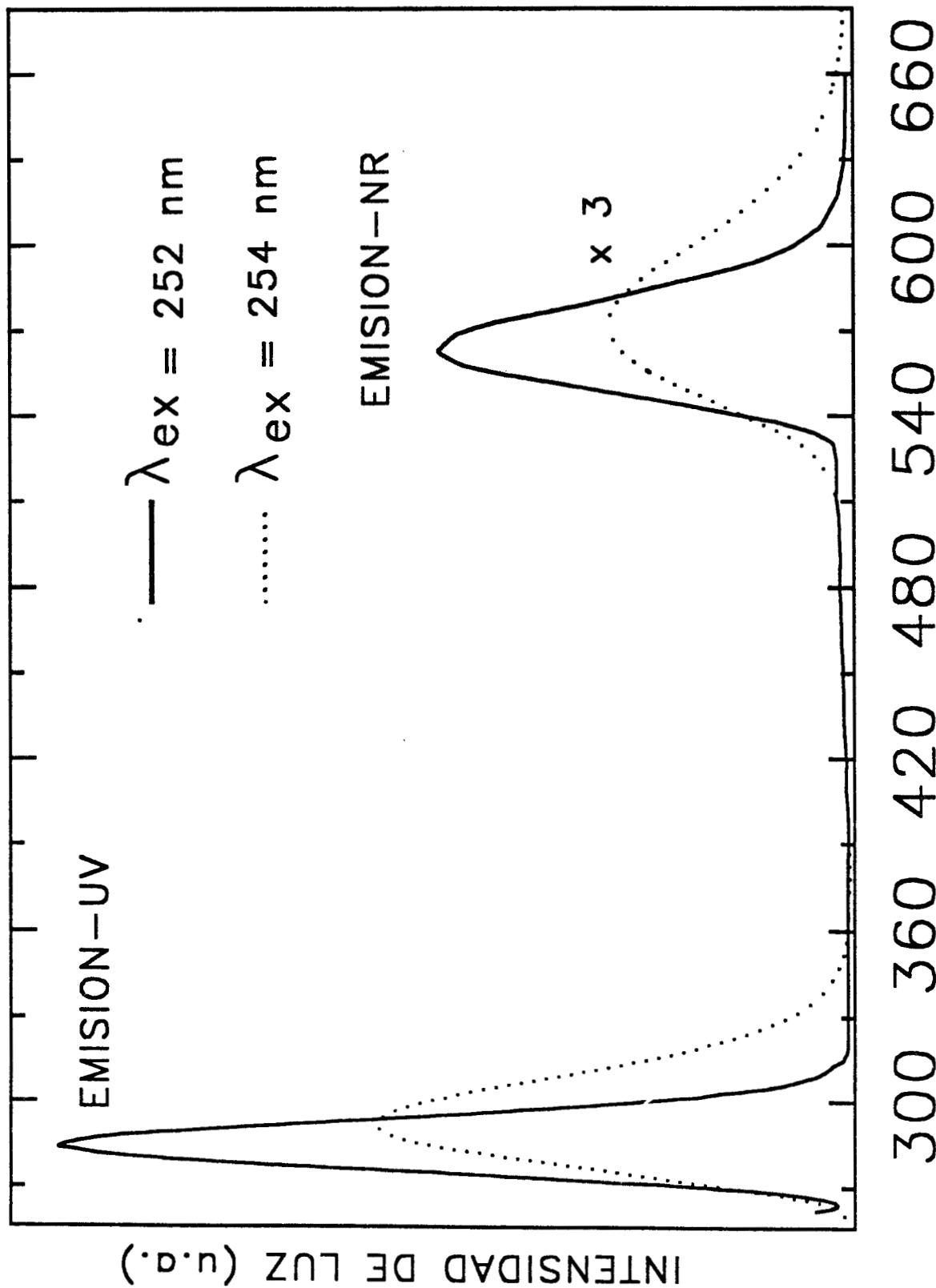


Fig. 6.1.1. Espectro de absorción de NaCl:Ti³⁺ (4 ppm) a temperatura ambiente.



LONGITUD DE ONDA (nm)

Fig. 6.1.2. Espectro de emisión a las temperaturas de 11 (línea continúa) y 300 K (línea punteada) de NaCl:Tl⁺ (4 ppm)

la temperatura de 300 K, la banda se desplaza a ~292 nm. El semiancho de la banda se incrementa de ~0.31 eV, a 11 K, a ~0.56 eV, a 300 K. Las características espectroscópicas (posición y semiancho), permiten asociar la banda de la región ultravioleta a la emisión $^3T_{1u} \longrightarrow ^1A_{1g}$ de los iones de talio^{8,17,31}.

Con relación a la banda que se exhibe en la región visible del espectro, ésta se encuentra centrada alrededor de ~562 nm a una temperatura de 11 K, y a ~572 nm a 300 K. El semiancho de la banda se incrementa de ~0.15 eV, a 11 K, a ~0.26 eV, a 300 K. Esta banda se observó aún a concentraciones de Tl^+ por debajo de 4 ppm, y también se observó después de que la muestra fue sometida a un severo tratamiento de templado en acetona. La banda no presentó algunas de las características asociadas con la banda de emisión A_x al cambiar la temperatura, observada en otras redes, y tampoco puede ser asociada a dímeros de Tl^+ , debido a que la intensidad de su emisión no exhibió una dependencia cuadrática con la concentración en la muestra. De todo lo anterior se puede concluir que no se tiene una explicación satisfactoria sobre el origen de esta banda por el momento. Sin embargo, cabe mencionar que dicha banda fue anticipada por Frederick Seitz en su memorable artículo de 1938².

En la figura 6.1.3a se exhibe el espectro de excitación asociado a la emisión ultravioleta a la temperatura de 11 K. Este espectro presenta una banda cuyo pico se encuentra alrededor de 252 nm, y corresponde a la banda de absorción A del Tl^+ . Por otro lado, en la figura 6.1.3b se exhibe el espectro de excitación asociado a la banda naranja-roja a temperatura de 11 K. Este espectro presenta la misma banda de absorción A y una banda adicional centrada en 508 nm, que no aparece en el espectro de absorción. Si se aumenta gradualmente la temperatura de 11 a 300 K, estas bandas se desplazan ligeramente hacia longitudes de onda mayores (254 y 512 nm).

El esquema de decaimiento a temperatura ambiente de la emisión ultravioleta fue muy parecido al de la emisión naranja-roja. Ambas bandas mostraron un decaimiento puramente exponencial, con una constante de tiempo de ~0.5 μs a 300 K.

También se caracterizaron muestras con concentraciones de Tl^+ por arriba de 20 ppm, en las cuales se observaron nuevas bandas de excitación y emisión, las cuales podrían estar relacionadas con

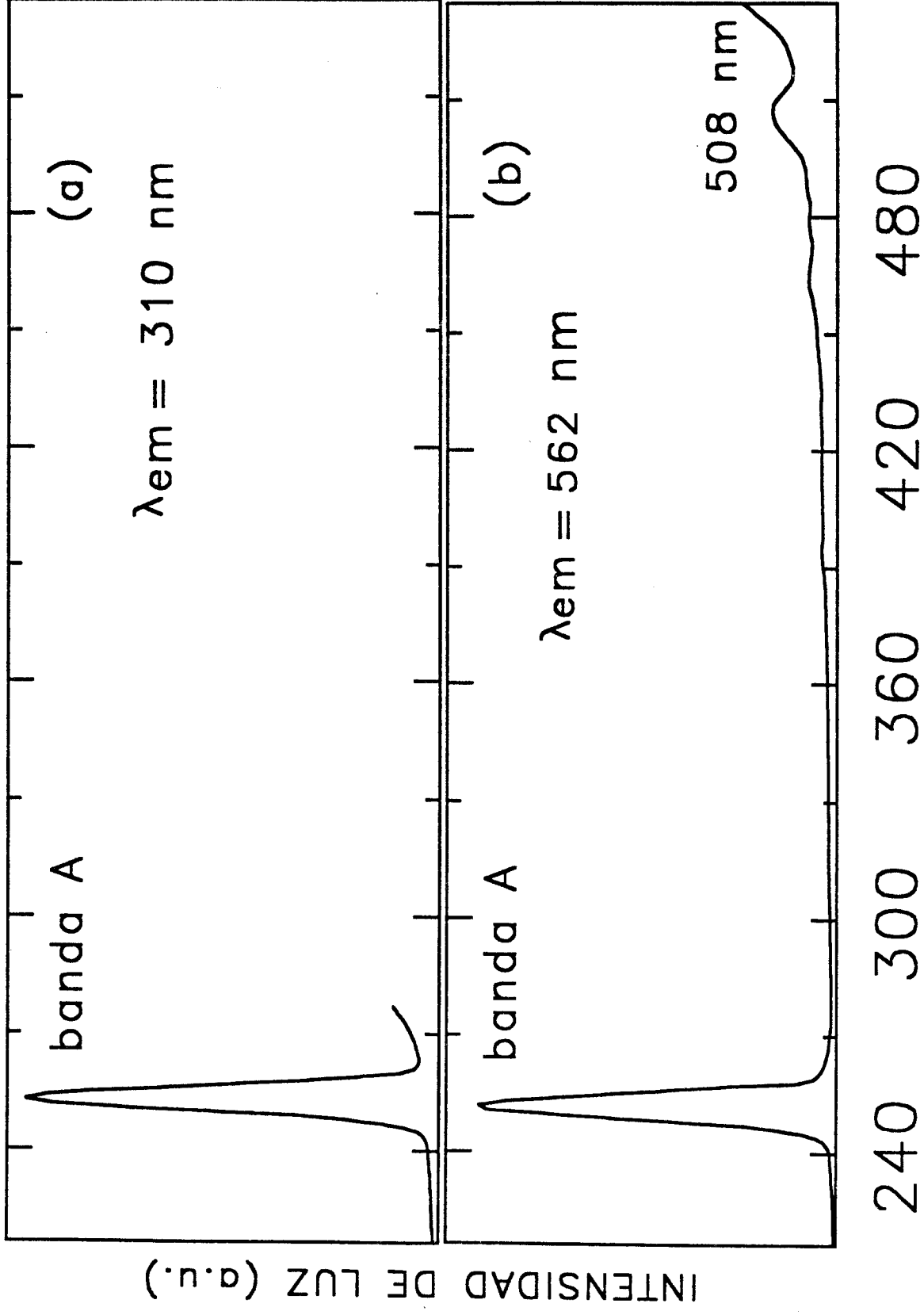


Fig. 6.1.3. Espectros de excitación asociados a las emisiones UV (a) y NR (b) a temperatura de 11 K.

6.2 ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGIA $Tl^+ \longrightarrow Mn^{2+}$ POR ESPECTROSCOPIA DE TIEMPO RESUELTO EN EL SISTEMA NaCl:Tl(8 ppm),Mn(16 ppm).

El espectro de emisión observado para una muestra de NaCl:Tl(8ppm),Mn(16 ppm) recién templada excitada en la banda de absorción A del talio, en 252 nm, es muy similar al obtenido para la muestra de NaCl:Tl⁺ (ver Fig. 6.1.2). Sin embargo, no fue posible obtener la banda de emisión del Mn^{2+} ${}^4T_{1g}(G) \longrightarrow {}^6A_{1g}(S)$, ni siquiera a la temperatura de 11 K.

La dificultad para obtener la banda de emisión de los iones de Mn^{2+} se debió a que ésta se encuentra totalmente oculta por la intensa banda de emisión naranja-roja de los iones de Tl^+ . La manera de evitar esta dificultad fue haciendo uso del espectrofluorímetro Perkin Elmer LS-5 en el modo de fosforescencia. Se hicieron registros del espectro de emisión a temperatura ambiente 5 ms después de haber aplicado el pulso de excitación, lo cual permitió que la intensa emisión de los iones de Tl^+ desapareciera completamente, debido a su corta vida media de solo 0.5 μs . El espectro que se obtuvo se muestra en el recuadro de la figura 6.2.1 para la muestra templada en acetona excitada en la banda de absorción A, en alrededor de 254 nm. La posición de esta banda de emisión del ión Mn^{2+} se encuentra en alrededor de 618 nm, y presenta un semiancho de ~ 0.32 eV. En la figura 6.2.1 se muestra también el espectro de excitación a temperatura ambiente para la banda de emisión del Mn^{2+} ($\lambda = 615$ nm), 5 ms después de aplicada la excitación, donde pueden apreciarse las bandas de absorción A y de 512 nm de los iones de Tl^+ . Las bandas en este espectro que no son de los iones de Mn^{2+} son muy importantes, porque entonces la emisión del Mn^{2+} puede ser producida por medio de la excitación de los iones de Tl^+ . Este proceso puede ocurrir, a la temperatura de 300 K, debido a que las dos emisiones de talio observadas en las muestras traslapan las absorciones del Mn^{2+} : ${}^6A_{1g}(S) \longrightarrow {}^4A_{2g}(F)$, ${}^6A_{1g}(S) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$ y ${}^6A_{1g}(S) \longrightarrow {}^4T_{1g}(G)$.

En la figura 6.2.2 se muestra el espectro de excitación para

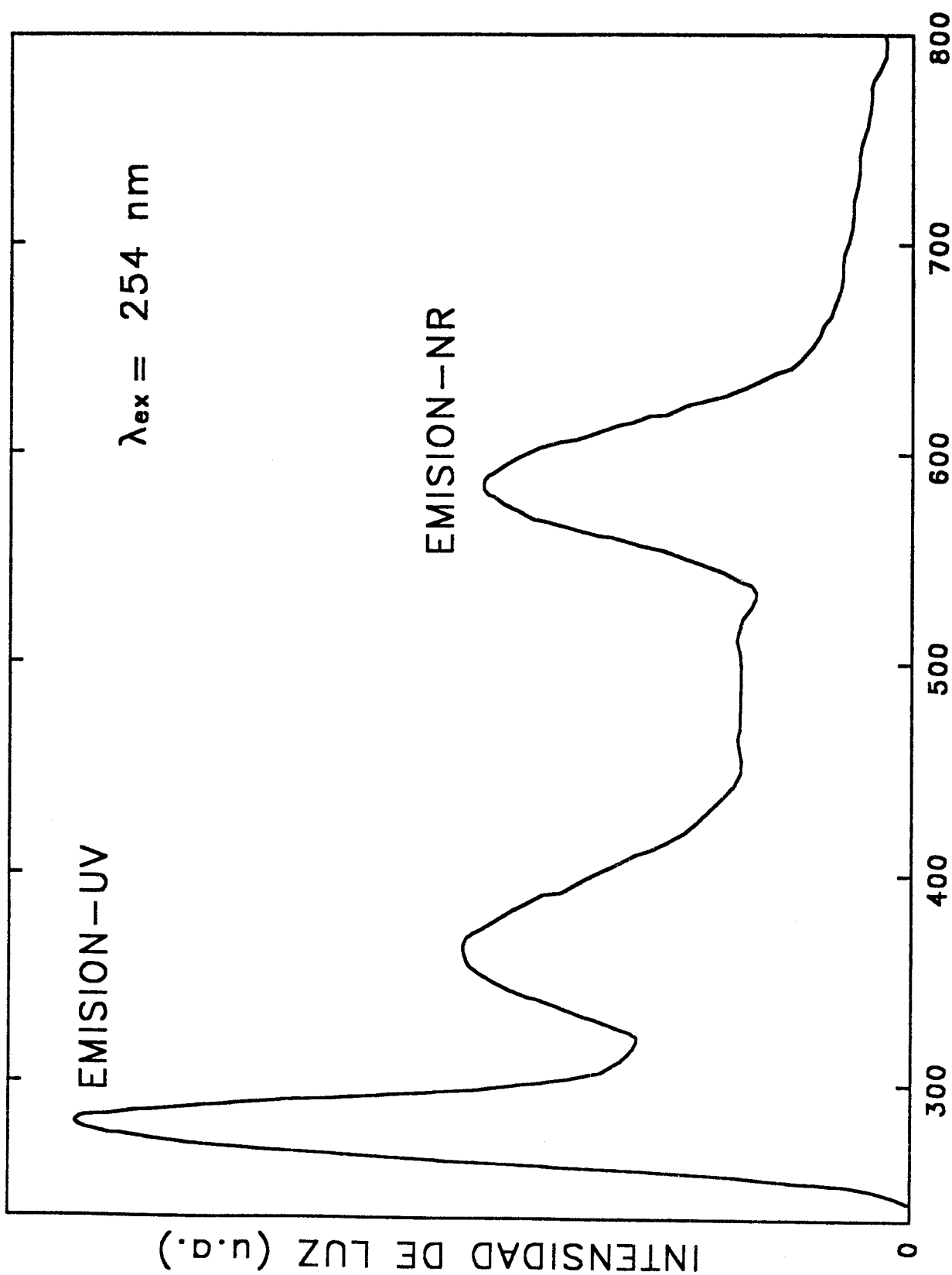


Fig. 6.1.4. Espectro de emisión a temperatura ambiente de una muestra de NaCl:Tl⁺ (100 ppm).

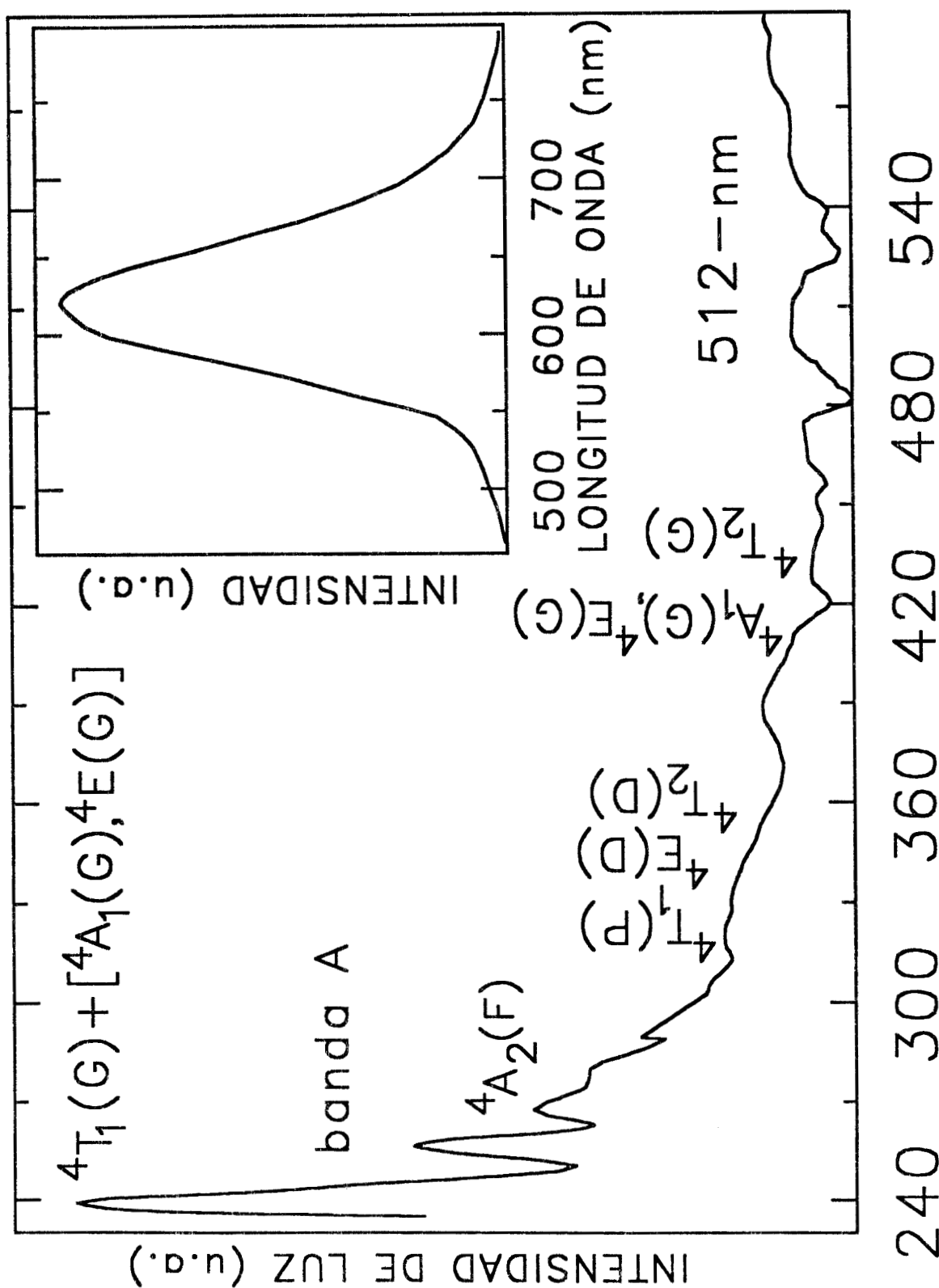


Fig. 6.2.1. Espectro de excitación para la banda de emisión del manganeso (615 nm) 5 ms después del pulso de excitación.

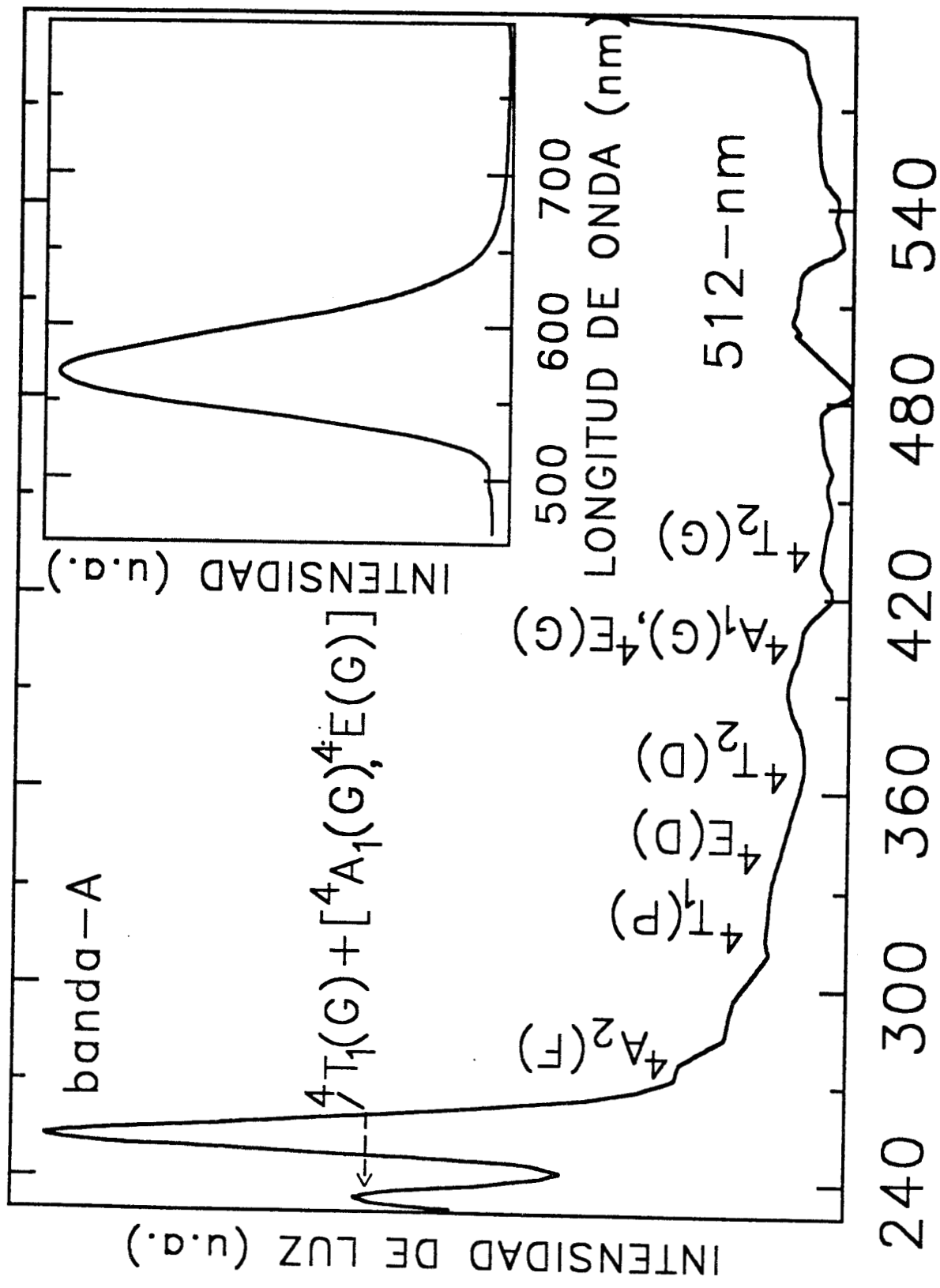


Fig. 6.2.2. Espectro de excitación para la banda de emisión del manganeso (615 nm) 10 μ s después del pulso de excitación.

la banda de emisión del Mn^{2+} ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$), pero ahora registrado con un tiempo de retraso de $10 \mu s$. Dado que para mediciones con este tiempo predomina el Tl^+ , este espectro permite corroborar que la banda, cuya posición se encuentra en 254 nm , corresponde a la banda de absorción A del Tl^+ . Como prueba de que esto es así, en la figura 6.2.2 puede apreciarse que la intensidad de la banda A se incrementa considerablemente, al mismo tiempo que hay una disminución considerable de las absorciones del Mn^{2+} . Siguiendo en esta misma línea, se obtuvo el espectro de emisión con una $\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$, y con un tiempo de retardo de $10 \mu s$. Como era de esperarse, dado que a este tiempo predomina el ión de Tl^+ , se pudo obtener la banda de emisión que se aprecia en el recuadro de la figura 6.2.2. Si se observa con cuidado, podrá apreciarse que el pico de dicha banda se sitúa en alrededor de 572 nm , la cual corresponde a la emisión naranja-roja de los iones de Tl^+ .

El espectro de excitación de la luminiscencia del Mn^{2+} revela la presencia de las bandas de absorción del Tl^+ , las cuales se pueden distinguir debido a sus características espectroscópicas (posición y ancho). Este hecho claramente muestra que pueda pensarse que en el sistema $NaCl:Tl^+, Mn^{2+}$ se presenta un proceso de transferencia de energía $Tl^+ \rightarrow Mn^{2+}$.

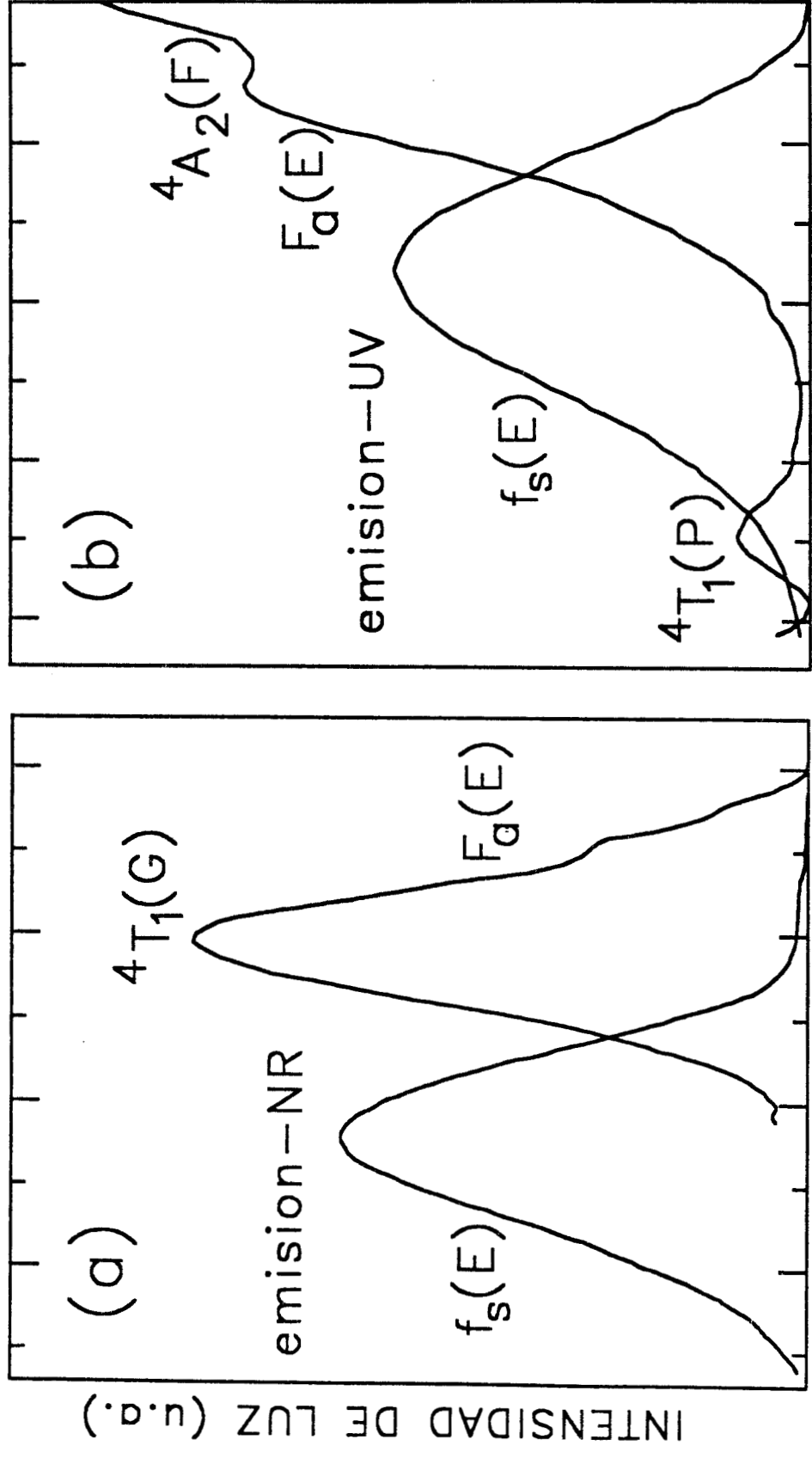
Para cristales eficientemente templados, de $NaCl$ dopados con muy bajas concentraciones de Tl^+ y Mn^{2+} , es razonable pensar que el proceso de transferencia de energía $Tl^+ \rightarrow Mn^{2+}$ debe ocurrir entre iones apareados ($Tl-Mn$), en lugar de presentarse entre iones distribuidos al azar. Para investigar si realmente la transferencia de energía $Tl^+ \rightarrow Mn^{2+}$ ocurre en pequeños complejos de $Tl-Mn$ formados en la red de $NaCl$, es necesario considerar que las transiciones de absorción $3d \rightarrow 3d$ del ión Mn^{2+} son prohibidas, mientras que la transición de absorción A del talio es parcialmente permitida. De acuerdo a la teoría de Dexter podría esperarse que el mecanismo de transferencia de energía $Tl^+ \rightarrow Mn^{2+}$ en $NaCl$ sea del tipo cuadrupolo-cuadrupolo eléctrico. La razón de transferencia para tal mecanismo está dada por la ecuación (3.1.3.7)

$$W_{s a}^{Q Q} = \frac{3h^4 c^4 \lambda_s^4 f_d^2}{4\pi n^4 \tau_s^0 f_d^2 R_{s a}^{10}} Q_a \int \frac{f_s(E) F_a(E)}{E^4} dE, \quad (3.1.3.7)$$

donde λ_s corresponde a la longitud de onda de emisión del sensor y, f_q y f_d son las constantes de oscilador de las transiciones cuadrupolar y dipolar eléctricas del activador, respectivamente. El valor de la integral de traslape resultó ser de $\sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-5}$ en la región de traslape con la emisión naranja-roja del ión de Tl^+ (Fig. 6.2.3a) , y $\sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-5}$ en la región de traslape con la emisión ultravioleta del talio (Fig. 6.2.3b). El espectro de absorción para el ión de manganeso, a temperatura ambiente, en la red de NaCl, fue tomado del artículo de F.Rodríguez³⁷. En lo que respecta al coeficiente de absorción Q_a del ión manganeso, se calculó siguiendo el procedimiento empleado por A. Muñoz y J. rubio⁴; su valor resultó ser de $\approx 4.8 \times 10^{-23} \text{ eV-cm}^2$. El resto de los símbolos de la ecuación de Dexter tienen su significado usual.

Para el cálculo de las distancias críticas de interacción R_0 para la transferencia de energía a temperatura ambiente, se utilizaron los valores estimados para Q_a y la integral de traslape, y los valores de $\sim 10^{-7}$ y $\sim 10^{-10}$ para f_d y f_q , en la ecuación (3.1.3.7). El resultado que se obtuvo para cada valor de la integral de traslape, fue de 14.3 y 14.8 Å. Estos resultados indican que, dentro de la vida media de excitación del talio, solamente aquellos manganesos localizados dentro de un radio no mayor de 15 Å serán sensibilizados. Para comparar los resultados anteriores, se calculó también, la distancia de interacción entre los iones de Tl^+ y Mn^{2+} , para una distribución totalmente al azar. El resultado que se obtuvo fue de ~ 154 Å. Ahora bien, comparando este resultado con los calculados anteriormente (~ 15 Å), se puede concluir que los iones de Tl^+ y Mn^{2+} no están distribuidos al azar en la red de NaCl, sino que pueden estar formando pequeños complejos Tl-Mn, en los cuales se lleva a cabo el proceso de transferencia de energía $\text{Tl}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$.

El esquema de decaimiento a temperatura ambiente de las dos emisiones de Tl^+ en la muestra de $\text{NaCl:Tl}^+(8 \text{ ppm}), \text{Mn}^{2+}(16 \text{ ppm})$, resultó ser el mismo que aquel determinado en la muestra contaminada únicamente con talio [$\text{NaCl:Tl}^+(\sim 4 \text{ ppm})$]. Los valores de las vidas medias resultaron ser de aproximadamente $0.5 \mu\text{s}$. De lo anterior se puede concluir que el esquema de decaimiento de la luminiscencia del ión de Tl^+ en la muestra doblemente dopada no es afectada por la



2.0 2.2 2.4 2.6 3.6 3.9 4.2 4.5

Fig. 6.2.3. Regiones de traslape para la emisión naranja-roja y ultravioleta del ion talio.

presencia de los iones de manganeso. Por lo tanto, la luminiscencia observada del Tl^+ en la muestra doblemente dopada, se debe a los iones de Tl^+ que no están apareados con los iones de manganeso. Así, en estos pequeños complejos de Tl-Mn, la luminiscencia del ión de Tl^+ puede ser completamente suprimida por la transferencia de energía a los iones vecinos de manganeso. El esquema de decaimiento para la emisión del manganeso, a temperatura ambiente, está caracterizado por un decaimiento puramente exponencial, con una vida media de ~15 ms.

Es conveniente mencionar que un mecanismo de interacción de intercambio podría probablemente ser el responsable de la transferencia de energía de los iones de talio a los de manganeso en los pequeños complejos Tl-Mn. Tal interacción podría dar una razón de transferencia de energía mucho mayor que la predicha por la ecuación (3.1.3.7). Desafortunadamente, no es posible calcular la razón de transferencia de energía para este mecanismo, debido a que es fuertemente dependiente de la integral de traslape de las funciones de onda de los electrones del sensor (Tl^+) y del activador (Mn^{2+}). Este cálculo requiere utilizar expresiones exactas para estas funciones de onda que aún a la fecha no se han obtenido.

□

CONCLUSIONES

En halogenuros alcalinos dopados con altas concentraciones de Tl^+ se observan bandas de absorción y de luminiscencia que no aparecen en cristales ligeramente dopados. Para evitar estas bandas "indeseables" se utilizaron en esta investigación bajas concentraciones de impurezas de iones de talio (4 y 8 ppm) y de manganeso (16 ppm), en la red huésped de cloruro de sodio. Los resultados de tal medida se pueden calificar de bastante buenos, como puede constatarse si se observa la buena resolución en las bandas de los espectros de absorción, excitación y de emisión del capítulo VI.

Al inicio de esta investigación, se planteó como uno de los objetivos principales, el de investigar si era posible que se presentara un proceso de transferencia de energía no-radiativa entre los iones de talio y manganeso en la red monocristalina de NaCl. El traslape de los espectros de emisión del ión sensor (talio) y de absorción del ión activador (manganeso), hicieron pensar que la transferencia de energía debía presentarse. Por otro lado, el criterio del radio iónico (ver introducción), aplicado a los iones de talio y de manganeso hizo pensar que si la transferencia se presentaba, esta debería ser poco eficiente. Se utilizó la teoría de Dexter para calcular las distancias críticas de interacción entre los iones, el resultado fue de $\sim 15 \text{ \AA}$, mientras que el cálculo realizado bajo la hipótesis de una distribución al azar entre los iones, dió un resultado de $\sim 154 \text{ \AA}$. De acuerdo a este resultado, el proceso de transferencia de energía no debería observarse. Sin embargo, la transferencia se observó (ver sec. 6.2), lo que lleva necesariamente a pensar que los iones de Tl^+ y de Mn^{2+} forman parejas o pequeños complejos que hacen posible que tal proceso ocurra.

Es probable que este trabajo pueda aportar algo al campo de las aplicaciones prácticas. De hecho, se conocen algunas aplicaciones

del ión de Tl^+ , como es el caso para el compuesto $Ca_3(PO_4)_2:Tl^+$ que se utiliza en lámparas fluorescentes. Debido a su alta luminosidad en los rangos visible y ultravioleta, el Tl^+ también se utiliza en materiales centallantes, como es el caso del $NaI:Tl^+$. Probablemente pudiera este trabajo aportar algo para la construcción de dispositivos de conversión de luz ultravioleta (absorbida por los iones de Tl^+) a luz roja (emitida por los iones de Mn^{2+}).

Queda aún para un trabajo posterior, investigar el origen de la banda de emisión del ión talio localizada en la región naranja-roja (~572 nm). A continuación se hace una síntesis de las características más importantes de esta banda, obtenidas a lo largo de esta investigación, con la esperanza de que aporten alguna ayuda para averiguar su origen.

(a) La banda se encuentra centrada alrededor de ~562 nm a 11 K, y a ~572 nm a 300 K. Presenta un semiancho de ~0.15 eV (11 K) y ~0.26 eV (300 K).

(b) La banda se observó aún para concentraciones de talio por abajo de 4 ppm.

(c) Se observó aún después de que la muestra fue sometida a un proceso de templado severo en acetona.

(d) No presentó algunas de las características asociadas con la banda de emisión A_x (cambio de la intensidad con la variación de la temperatura), observada en otros halogenuros alcalinos³¹.

(e) No se pudo asociar con dímeros de talio debido a que la intensidad de su emisión no exhibió una dependencia cuadrática con la concentración de la muestra.

(f) La banda se corre a longitudes de onda menores al disminuir la temperatura.

(g) El esquema de decaimiento a temperatura ambiente mostró un comportamiento puramente exponencial, con una constante de tiempo de ~0.5 μs .

(h) La banda fue anticipada por F. Seitz en su memorable artículo de 1938². □

REFERENCIAS

1. H. Bethe., Ann. Phys. 3, (1929) 133 (English translation, Splitting of terms in crystals, by Consultants Bureau Inc., New York).
2. F. Seitz., J. Chem. Phys. 6 (1938) 860.
3. P.H. Yuster and C.H. Delbecq., J. Chem. Phys. 21 (1953) 892.
4. A. Muñoz and J. Rubio., Phys. Rev. B38 (1988) 9980.
5. R. Aceves, U. Caldiño, J. Rubio and E. Camarillo., J. of Luminiscence 65 (1995) 113.
6. Carta de aceptación,
7. A. Holden., Crystals and crystal growing. Doubleday and Company Inc., New York, 1960.
8. F. Agullo-López et al., Progress in Material Science, 1987.
9. Mc Keever S.W.S., Thermoluminiscence in the alkali halides, special issue on thermoluminiscence material, rad. prot. dos., 8, 1984.
10. Concepts of modern physics. Second edition, 1973. Mc Graw-Hill.
11. G. Imbush., Inorganic luminiscence.
12. J. Rubio., Revista Ciencia 37 (1986), 169.
13. Baldassare Di Bartolo., Optical interactions in solids. John Wiley and Sons, Inc.
14. A.J. Decker., Solid State Physics. Ed. McMillan Student. 1981.
15. M.D. Lumb., Luminiscence. Academic Press, New York, 1978.
16. G.U. Caldiño., Tesis doctoral, UAM-Iztapalapa 1988.
17. D. Sutton., Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición. Editorial Reverté, 1975.
18. Michael Hollas., Modern spectroscopy. John Willey and Sons, 1992.
19. P.W. Milonni, Am. J. Phys. 49, (1981),177.
20. A. Muñoz ., Tesis doctoral, UAM-Iztapalapa, 1988.
21. L. I. Schiff., Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill
22. L. de la Peña., Introducción a la mecánica cuántica, CECSA, 1980.

23. D.L. Dexter., Theory of the optical properties of imperfections in nonmetals. Solid State Physics vol(B), Academic Press.
24. J. Jackson., Classical Electrodynamics, Second edition, John Willey.
25. R. Leach., Journal of the Electrochemical Society 10 (1958) 27.
26. J. Rubio., Revista Mexicana de Física 35 (1989) 552.
27. D.L. Dexter., J. Chem. Phys. 21 (1953) 836.
28. D.L. Dexter., Phys Rev. 101 (1956) 48.
29. Manual de operación. UV/Vis Spectrophotometer, Perkin Elmer.
Manual de operación. Espectrofluorímetro Perkin Elmer, 650-10S.
Manual de operación. Espectrofluorímetro LS-5, Perkin Elmer.
30. B. Henderson and G.F. Imbush. Optical spectroscopy of inorganic solids. Clarendon Press. Oxford, 1989.
31. A. Fukuda, Phys. Rev. B1 (1970) 4161.
32. Uchida Y. and Kato R., J. Phys. Soc. Japan 14 (1959) 1408.
33. Uchida Y. and Matsui E., Jap. J. appl. Phys. Suppl.4 (1965) 622.
34. G.K.Herb., M.P. Fontana and W.J. Van Sciver., Phys. Rev. (1968) 168.
35. M. Moreno, F. Rodríguez and J.A. Aramburu, F. Jaque and F.J. López., Physical Review B 28 (1983) 10.
36. F. Rodríguez, M. Moreno, F. Jaque and F.J. López., J. Chem. Phys. 78 (1983) 73.
37. F. Jaque, F.J. López, F. Cussó, F. Mesequer and F. Agulló López., Solid State Communications, 47 (1983) 103.
38. T. Tsuboi and M.J. Stillman and P.W.M. Jacobs., Chemical Physics Letters 74 (1980) 1. □