

Fotoluminiscencia de agregados de I-V en cristales de KBr:Eu²⁺ y KI:Eu²⁺

R. Pérez Salas

Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, apartado postal A-088,
83190 Hermosillo, Sonora, México

(recibido el 30 de julio de 1987; aceptado el 14 de marzo de 1988)

Resumen. Se presenta un estudio de los espectros de emisión y excitación a bajas temperaturas en la región del cercano UV en cristales añejados KBr y KI dopados con Eu y se muestra la sensibilidad de la técnica para discriminar las bandas de emisión y obtener información separada de las fases precipitadas.

PACS: 78.55.Fv

1. Introducción

Rubio *et al.*, reportaron los espectros de absorción y luminiscencia asociados con las fases precipitadas de dipolos Eu vacancia de catión en monocristales cloruros de sodio y potasio,[1] bromuro de potasio[2] y yoduro de potasio.[3] En particular, de estos dos últimos reportaron varias bandas de emisión cuando las muestras se habían envejecido a 200°C y una sola banda cuando las mismas habían recibido un calentamiento a temperaturas cercanas al punto de fusión de estos materiales. Se dice que esta banda corresponde a dipolos libres y primeros productos de agregación [4]. Por medio de un ajuste de gaussianas, encontraron las posiciones de las bandas de emisión de estos cristales suponiendo que existen en el cristal algunas fases (conocidas por otros medios) como la de EuCl₂ emisión en 410 nm y en el caso de las otras, guiados por la estructura del espectro.

En este trabajo se reporta un estudio semejante en KBr y KI dopados con Eu²⁺ envejecidos a 115 ± 5°C, utilizando la técnica de luminiscencia a bajas temperaturas (12K). Se muestra cómo en algunos casos es posible hacer un limpiado de bandas de emisión y encontrar experimentalmente la posición de los máximos de las gaussianas.

2. Desarrollo experimental

Los cristales se hicieron crecer en el laboratorio de crecimiento del Instituto de Física, usando la técnica de Czochralski en atmósfera controlada de argón seco.

Las medidas de luminiscencia se hicieron a 12.5 ± 0.5K en un fluorímetro MPF-66 controlado por computadora (que se usa para control y estación de datos). Los cristales se cocinaron a 500°C durante 15 horas, después se templaron sobre una

placa de cobre a temperatura ambiente. Con esto se esperaba obtener una solución homogénea de dipolos libres en la muestra. Posteriormente fueron guardados a $115 \pm .5^\circ\text{C}$ durante 1800 horas en presencia de aire.

Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra dos espectros de emisión del KBr:Eu^{2+} , inducida con luz de 350 nm. El espectro marcado con I corresponde al cristal recién templado y el II, al cristal envejecido. El espectro I corresponde a una sola banda gaussiana con máximo en 419 nm. El espectro II tiene cierta estructura que corresponde a la superposición de varias bandas gaussianas. Una de ellas se ajusta muy bien a la banda de 419 nm, otra parece tener su máximo en 433 nm y una tercera parece centrarse en 450 nm. En la Fig. 2 se muestran los espectros de excitación en emisión a los lados de cada una de estas bandas y se puede observar en ellos la diferencia entre la separación de los centros de gravedad de las bandas e_g y t_{2g} las cuales concuerdan bastante bien con lo encontrado por Aguilar *et al.*[2]

Las dos bandas del espectro de excitación con emisión en 433 nm aparecen a la derecha de las bandas con emisión en 419 nm. La separación entre las dos bandas es muy pequeña, siendo mayor el corrimiento de alta energía, encontrándose una evidencia de que la intensidad del campo cristalino en el sitio del europio que emite en 433 nm, medida por el parámetro $10 Dq$, es menor. Este parámetro es la intensidad del desdoblamiento en los niveles e_g y t_{2g} producido por el campo cristalino sobre el orbital $5d$. También es evidente que existen regiones del espectro en que es factible excitar la emisión de 433 nm sin excitar o excitar relativamente poco la emisión de 419 nm. El mismo procedimiento se pudo llevar a cabo con la banda de baja intensidad que parece estar en 460 nm. Esta banda de emisión es en apariencia muy extendida (80 nm) y se encontró que es imposible excitarla sin afectar a las demás. Al excitar con luz de 242 nm se obtuvo la banda de emisión 1 de la Fig. 3. Se puede ver en ella que aún hay emisiones en 433 y 466 nm, pero relativamente bajas.

De la misma forma, excitando con 287 nm, se obtuvo la banda 2 casi limpia de la emisión de 419 nm, pero con algo de la banda de 465 nm. En la Fig. 4 se ha sobrepuesto el espectro de emisión excitado con luz de 350 nm y las bandas 1 y 2 obtenidas independientemente.

Los resultados en KI:Eu^{2+} (.2%) fueron muy similares. Los espectros de emisión antes y después de envejecer mostraron, en el primer caso, una sola banda con el máximo en 432 y en el segundo tres bandas visibles con máximos en 432, 447 y 459 nm, respectivamente; véanse las Figs. 5 y 6. Como en el caso del KBr , los espectros de excitación (Fig. 7) con emisiones en las dos bandas más grandes: 432 nm y 447 nm mostraron diferencias en el $10 Dq$, siendo mayor para dipolos libres. La banda de alta energía para dipolos libres muestra una fuerte estructura, está bien separada y es menor que la de baja energía. El primer pico de la banda de baja energía es bastante fuerte con respecto a los demás picos. En cambio, la de alta energía de

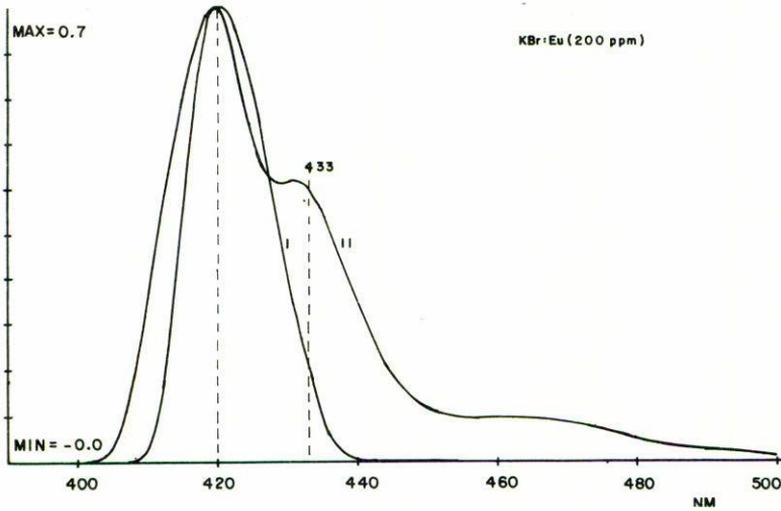


FIGURA 1. Emisión de KBr:Eu (200 ppm) de 1) Cristal templado, 2) Cristal envejecido, 1800 h.

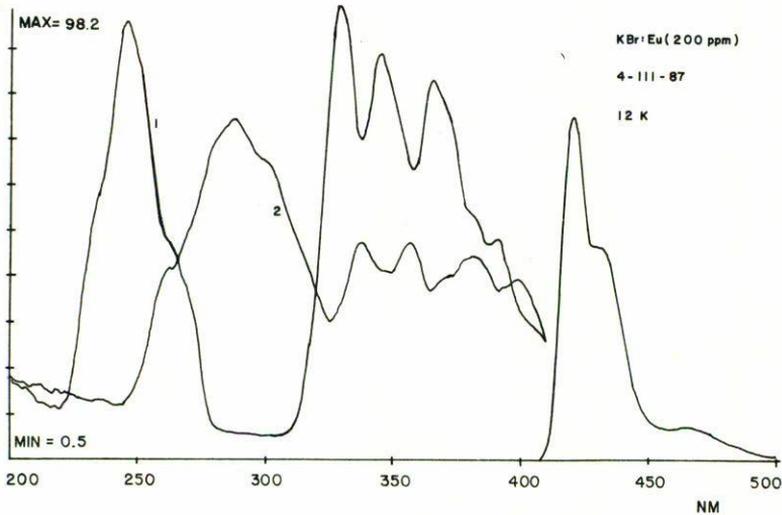


FIGURA 2. Espectros de excitación para 1) Emisión en 419 nm y 2) Emisión en 433 nm.

emisión en 447 nm no tiene resuelta su estructura y es bastante grande comparada con la banda de baja energía.

Se pudo separar la banda de emisión de 433 nm y 447 nm como en el caso del KBr:Eu²⁺. El resultado se muestra en la Fig. 6.

En la Tabla I se resumen las posiciones y la asignación dada[4] a las bandas de emisión en estos cristales.

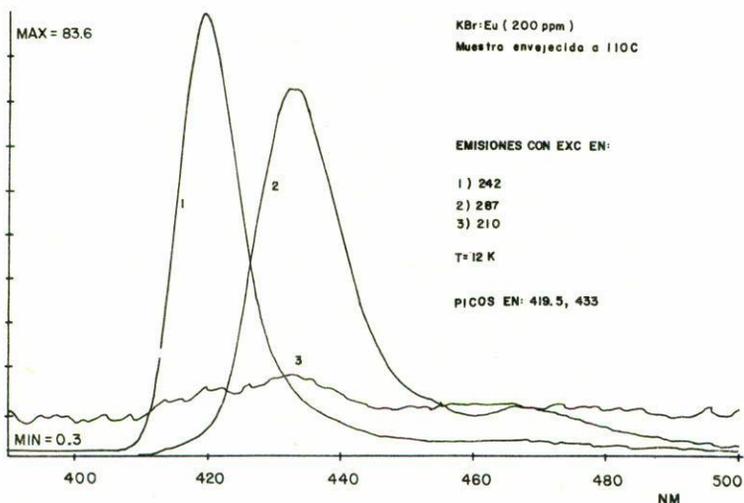


FIGURA 3. Emisión del Eu^{2+} en cristales de KBr envejecidos 1800 h.

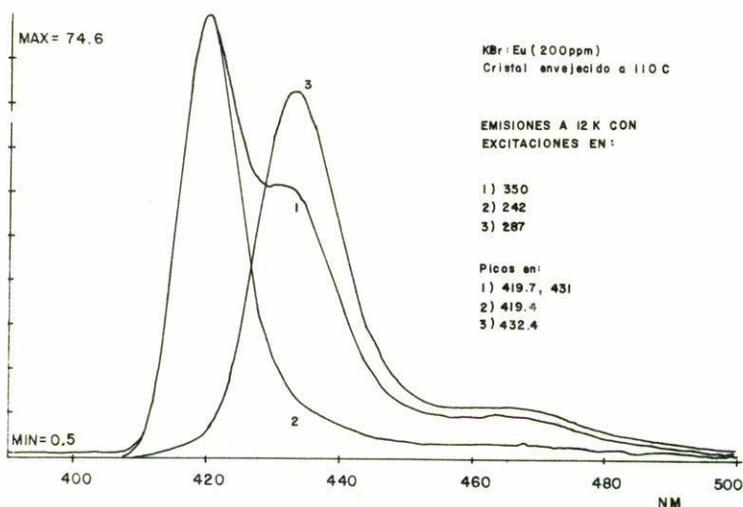


FIGURA 4. Emisión de Eu^{2+} con distintas excitaciones de cristales envejecidos 1800 h.

Conclusiones

En algunos casos las fases tienen diferente nivel de excitación y las bandas de emisión pueden limpiarse seleccionando la luz de excitación adecuada. En estos casos la técnica de fotoluminiscencia es muy útil porque permite tener una evidencia de la región luminiscente. Comparada con la técnica de absorción, tiene la ventaja de

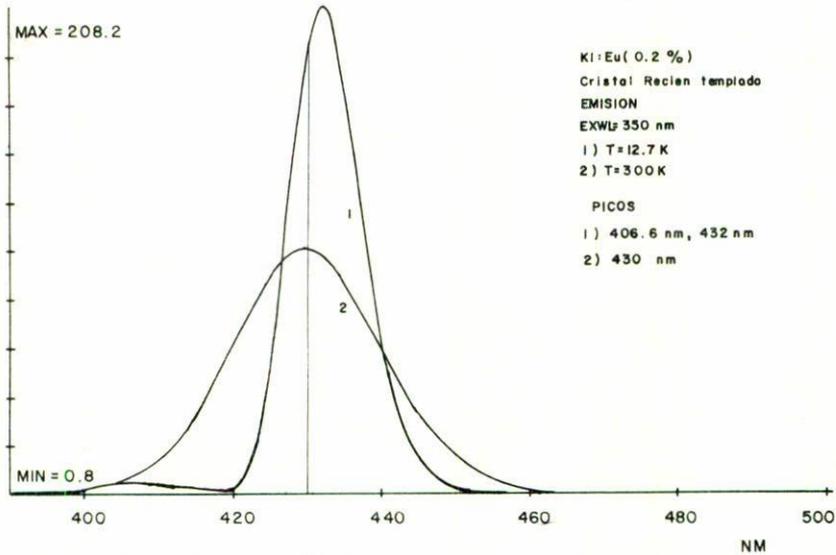


FIGURA 5. Emisión del KI:Eu²⁺ (.2%) en un cristal recién templado.

Material	Máximo de las bandas	Asignación
KBr	419	Dipolos libres y primeros productos de agregación.
	433	Agregados (metaestable) {310}, {111} .
	459	Precipitado EuCl ₂ (metaestable).
KI	407	Microcristal EuCl ₂
	433	Dipolos libres.
	447	Agregado tipo Suzuki(?)(metaestable) Precipitado EuCl ₂ (metaestable).

TABLA I. Posiciones y asignación de las bandas de emisión de KBr y KI.

discriminar los centros de absorción por medio de la selección de la emisión. En un espectro de absorción aparecen mezclados los efectos de todas las fases presentes. Cuando medimos el 10 Dq de absorción para cristales envejecidos realmente estamos midiendo un promedio de las contribuciones, en cambio, cuando lo medimos en un espectro de excitación estamos conociendo la intensidad del campo cristalino de la fase dentro del cristal correspondiente a la emisión. Sin embargo, no siempre es

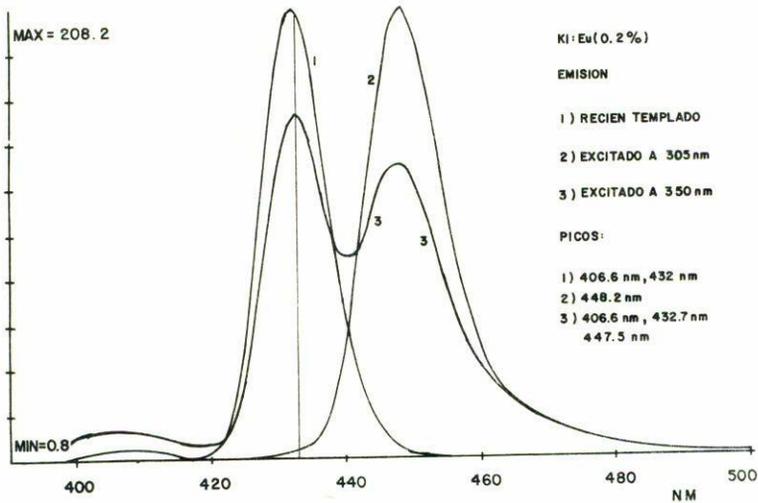


FIGURA 6. Emisión de KI:Eu²⁺ (.2%), 1) cristal recién templado, 2) y 3) cristal envejecido más de 1000 h a 110°C.

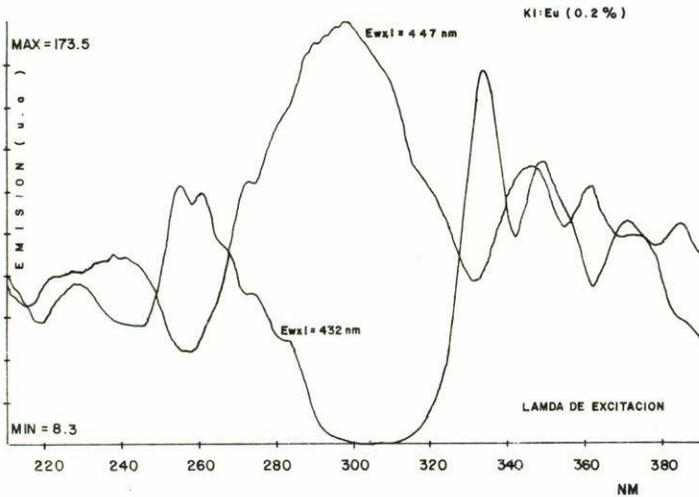


FIGURA 7. Espectros de excitación de KI:Eu²⁺ (.2%). Las intensidades de ambos espectros son relativas.

factible hacer esto. Existen casos como la emisión en 466 nm en KBr:Eu²⁺ en que la estructura del espectro de excitación es distinta pero su intensidad es tan baja que queda contenida en cualquiera de los espectros de las otras emisiones. La razón principal es que la banda es demasiado ensanchada traslapándose casi totalmente con las otras. Pero esta es otra evidencia que nos permite obtener la técnica de

fotoluminiscencia; podemos conocer el ancho aproximado de las bandas gaussianas independientes. Esta fue la ventaja tenida en el trabajo de Aguilar *et al.*, [2] que les permitió luego hacer un ajuste por gaussianas, aun cuando sus espectros fueran obtenidos a temperatura ambiente.

Cabe afirmar aquí que tanto la banda de 433 nm en el KBr:Eu²⁺ como la de 447 nm en el KI:Eu²⁺ se sugiere corresponden a la fase metaestable {310} y {111} [4] la cual da lugar supuestamente a campos cristalinos menos intensos que los de dipolos libres.

Agradecimientos

Agradecemos al Instituto de Física de la UNAM, el suministro de los cristales (a través del Dr. José M. Hernández) utilizados en este trabajo. Este trabajo fue parcialmente apoyado por la DGICSA-SEP.

Referencias

1. J. Rubio, M. C. Flores, H. Murrieta S., J. Hernández, F. Jaque, F. J. López, *Phys. Rev. B.* **26** (1982) 2199.
2. M. Aguilar G., J. Rubio O., F. J. López, J. García Solé and H. Murrieta S., *Solid State Communications* **44** (1982) 141.
3. F. Cusso, J. García Solé, H. S. Murrieta, J. Rubio O. and F. J. López, *Crystal Latt. Def. and Amorph. Mat.* In Press.
4. H. Murrieta S., J. Hernández A. and J. Rubio O., *Kinam* **5** (1983) 75.

Abstract. An emission and excitation study in the near UV region has been carried out in annealed Eu-doped KBr and KI single crystals at low temperatures. The sensitivity of the photoluminescence technique to discriminate the precipitated phases is shown.