

PROPIEDADES OPTICAS Y TRANSFERENCIA DE ENERGIA  
ENTRE IONES 4F EN VIDRIOS FLUORZINCATOS

I. R. Martín y V. D. Rodríguez

Dpto. de Física Fundamental y Experimental  
Universidad de La Laguna, 38204 La Laguna, España

ABSTRACT

Optical absorption and emission spectra are presented for  $\text{Sm}^{3+}$  ions in  $\text{ZnF}_2$ - $\text{CdF}_2$  based glasses. The measured oscillator strengths and radiative rates for several transitions are compared with calculated values. The interaction between ions of  $\text{Sm}^{3+}$  has been investigated. The decay curves become nonexponential when the  $\text{Sm}^{3+}$  concentration is larger than 0.1 mol%. It can be explained by cross relaxation between  $\text{Sm}^{3+}$  ions.

**KEYWORDS:** Luminiscence, Glasses, Energy Transfer, Cross Relaxation, Migration.

INTRODUCCION

La introducción de iones en un material aislante da lugar a la aparición de nuevos niveles electrónicos entre los cuales pueden producirse transiciones; como consecuencia se modifican las propiedades ópticas del material de partida, reflejándose estos cambios tanto en el espectro de absorción como en las propiedades luminiscentes del material.

Cuando la concentración de iones es suficientemente baja como para poder despreciar la interacción entre ellos sólo se necesita analizar las

propiedades de un ion representativo y aplicar consideraciones estadísticas. Mientras que, si la concentración de iones es suficientemente alta como para que la interacción entre iones adyacentes sea importante, entonces un ion excitado ópticamente puede transferir su exceso de energía a otro ion próximo.

La transferencia de energía óptica en sólidos aislantes inorgánicos ha sido intensamente estudiada durante los últimos años y continúa siendo una fructífera área de investigación en Física. Los procesos envueltos en la transferencia de energía tienen importancia tanto desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas como de la investigación básica. En cuanto a las áreas de aplicaciones tecnológicas se pueden citar las siguientes:

- Desarrollo de **materiales para láseres**, dispositivos de conversión Infrarrojo a Visible y contadores de fotones.
- Obtención de **nuevos fósforos** para dispositivos como pantallas de televisión y lámparas.
- Desarrollo de **colectores solares** luminiscentes basados en materiales vitrocerámicos dopados con iones de metales de transición y tierras raras.

Para posteriores progresos en estas áreas se necesita un mejor conocimiento de los procesos que afectan a la transferencia y al almacenamiento de energía.

Desde el punto de vista del conocimiento básico, la transferencia de energía óptica es un aspecto del área mas general de los fenómenos de transporte. Se necesita un mejor entendimiento de estos mecanismos para describir el transporte de la excitación en materiales amorfos.

La mayor parte de los primeros trabajos se realizaron en materiales dopados con iones de metales de transición y en los últimos años se ha incrementado el interés por los iones trivalentes de tierras raras (4f). El interés de éstos se debe a diferentes razones:

- Hay un gran número de estados electrónicos luminiscentes y, por lo tanto , de longitudes de onda para elegir entre las configuraciones electrónicas 4f.

- Las transiciones f-f tienen una anchura inhomogénea de línea mucho mas pequeña que la anchura homogénea, aproximadamente 10 ordenes de magnitud.

- Debido al apantallamiento de las capas 5s y 5p, el campo local puede tratarse como una perturbación sobre los niveles del ion libre.

Por otra parte los vidrios de fluoruros de metales pesados son especialmente adecuados como materiales base por una serie de características como por ejemplo:

- Se obtiene con relativa facilidad vidrios de alta calidad óptica.

- Presentan alta transparencia en el rango de ultravioleta a infrarrojo cercano.

En este trabajo presentamos un estudio de las propiedades ópticas y la transferencia de energía entre iones de  $\text{Sm}^{3+}$  en vidrios fluorzincatos (basados en  $\text{ZnF}_2$ - $\text{CdF}_2$ ).

#### METODOS EXPERIMENTALES

Las muestras fueron preparadas usando el procedimiento descrito en la Referencia [1]. Las composiciones (mol%) de estos vidrios son  $32\text{ZnF}_2$ ,  $28\text{CdF}_2$ ,  $20\text{BaF}_2$ ,  $11\text{LiF}$ ,  $5\text{AlF}_3$  y  $4\text{LaF}_3$ . Las iones de Samario fueron añadidos como  $\text{SmF}_3$  reemplazando  $\text{ZnF}_2$  y  $\text{CdF}_2$  en concentraciones de 0.1, 1.5 y 2.5 mol%.

Las medidas de Absorción Óptica fueron realizadas mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 9.

Para los espectros de emisión y excitación se utilizó una lámpara de 300 W de Xe para excitar la muestra y un monocromador de doble red de 0.25 m de focal Spex 1681. La luz emitida fue detectada utilizando un monocromador de 0.25 m de focal Spex 1680 con un fotomultiplicador para el ultravioleta-visible y un detector de PbS para el Infrarrojo Cercano.

En las medidas de tiempos de vida, la luz de excitación de la muestra era cortada mediante un chopper de velocidad variable y la señal de decaimiento

recogida por el fotomultiplicador era enviada a un Osciloscopio digital Tektronix 2432.

#### ABSORCION OPTICA Y EMISION

Las posiciones espectrales de las bandas de absorción y emisión de los iones 4f no dependen en gran medida de la matriz en la que éstos se alojen, por esta razón, en general, es posible identificar las bandas obtenidas experimentalmente a partir de los datos para los iones libres. Sin embargo las probabilidades de transición radiativas y no radiativas sí que dependen marcadamente del entorno de los iones, por lo que éstas se han de determinar para cada material.

En la Fig. 1 se presenta el diagrama de los principales niveles electrónicos para iones de  $\text{Sm}^{3+}$  libres.

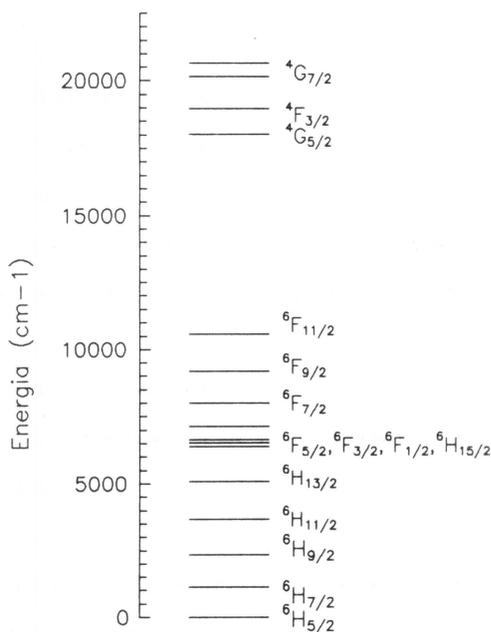


Fig. 1. Principales niveles electrónicos para iones de  $\text{Sm}^{3+}$  libres.

A temperatura ambiente sólo está poblado el nivel fundamental, por lo que en una medida del espectro de absorción sólo se ponen de manifiesto las transiciones desde este nivel. En la Fig. 2 se presenta el espectro de absorción a temperatura ambiente de una muestra con 2.5 mol% de  $\text{Sm}^{3+}$ . Comparando la posiciones de los distintos picos con los datos de la Fig. 1 se identifican las transiciones responsables de cada pico.

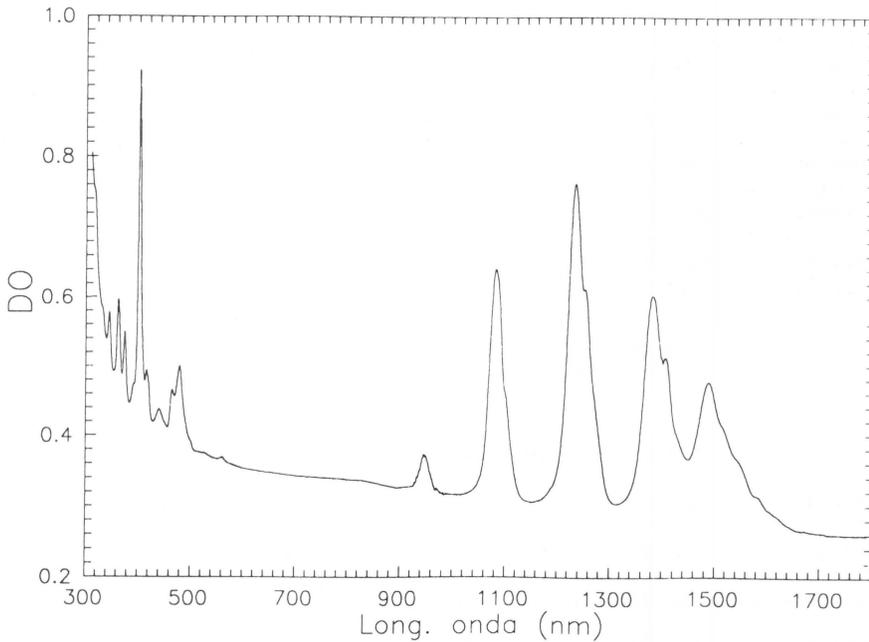


Fig. 2. Espectro de absorción de una muestra con 2.5 mol% de  $\text{Sm}^{3+}$ .

A partir del espectro de absorción es posible calcular las probabilidades de transición entre el nivel fundamental y los distintos niveles de los iones. Esta probabilidad puede expresarse mediante una cantidad adimensional conocida

como 'fuerza de oscilador' que se determina mediante la siguiente relación :

$$f = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1)$$

donde m y e son la masa y la carga del electrón respectivamente, c es la velocidad de la luz, N es la concentración de iones activos y  $\alpha(\nu)$  es el coeficiente de absorción dado por:

$$\alpha(\nu) = \frac{2.303 DO(\nu)}{d} \quad (2)$$

donde  $DO(\nu)$  es la Densidad Óptica y d es el espesor de la muestra en cm.

Las fuerzas de oscilador pueden expresarse en función de los parámetros de Judd-Ofelt  $\Omega_t$ , que son típicos de cada combinación ión-matriz [2, 3]. Para una transición dipolar eléctrica SLJ  $\rightarrow$  S'L'J' de frecuencia media  $\nu$ , la fuerza del oscilador viene dada por:

$$f(J, J') = \frac{8\pi^2 m\nu}{3h} \frac{1}{2J+1} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t (\langle SLJ | U^{(t)} | S'L'J' \rangle)^2 \quad (3)$$

donde  $\langle SLJ | U^{(t)} | S'L'J' \rangle$  son elementos de matriz reducidos poco sensibles al entorno de los iones y están tabulados para los diferentes iones.

A partir de la expresión (3) y de las fuerzas de oscilador obtenidas experimentalmente se obtienen los siguientes valores para los parámetros de Judd-Ofelt:  $\Omega_2 = 0.68 \times 10^{-20}$ ,  $\Omega_4 = 3.77 \times 10^{-20}$  y  $\Omega_6 = 2.15 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla I se presentan las fuerzas de oscilador experimentales y las calculadas a partir de los parámetros de Judd-Ofelt junto con los resultados obtenidos en vidrios fluorzirconatos (ZBLALi) por M. Canalejo *et al.* [4].

TABLA I. Fuerzas de oscilador ( $\times 10^{-8}$ ) experimentales y calculadas correspondientes al  $\text{Sm}^{3+}$ . Todas las transiciones tienen lugar desde el nivel  $^4\text{G}_{5/2}$ .

Niveles	Region Espectral (nm)	ZBLALi		ZnF <sub>2</sub> -CdF <sub>2</sub>	
		f <sub>exp</sub>	f <sub>cal</sub>	f <sub>exp</sub>	f <sub>cal</sub>
$^6\text{H}_{15/2}, ^6\text{F}_{1/2}, ^6\text{F}_{3/2}, ^6\text{F}_{5/2}$	1487	451	450	316	318
$^6\text{F}_{7/2}$	1233	350	371	267	291
$^6\text{F}_{9/2}$	1082	250	250	185	184
$^6\text{F}_{11/2}$	948	28	40	31	29
$^4\text{G}_{7/2}, ^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{H}_{15/2}, ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{13/2}$	477	236	123	190	89
$^4\text{F}_{5/2}, ^4\text{M}_{17/2}, ^4\text{G}_{9/2}, ^4\text{I}_{15/2}$	439	36	17	30	13
$(^6\text{P}, ^4\text{P})_{5/2}, ^4\text{L}_{13/2}, ^4\text{F}_{7/2}, ^6\text{P}_{3/2}, ^4\text{K}_{11/2}, ^4\text{L}_{15/2}, ^4\text{G}_{11/2}$	401	555	558	508	506
$^4\text{D}_{1/2}, ^6\text{P}_{17/2}, ^4\text{L}_{17/2}, ^4\text{K}_{13/2}, ^4\text{F}_{9/2}$	373	90	140	82	117
$^4\text{D}_{3/2}, (^4\text{D}, ^6\text{P})_{5/2}, ^4\text{H}_{7/2}$	361	147	127	123	113
$^4\text{H}_{9/2}, ^4\text{D}_{7/2}, ^4\text{H}_{11/2}$	344	86	86	60	63
$^4\text{H}_{13/2}, ^4\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{9/2}, ^4\text{G}_{5/2}$	332	20	10	10	8
$^4\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{9/2}, ^4\text{G}_{5/2}$	317			42	42
$^4\text{P}_{5/2}$	305			10	7

En la Tabla I se observa que las fuerzas de oscilador son más pequeñas en los vidrios fluorzincatos ( $ZnF_2-CdF_2$ ) que en los fluorzirconatos (ZBLALi). Un resultado semejante encontraron R. Cases *et al.* [5] para  $Nd^{3+}$  y  $Dy^{3+}$  en estos vidrios.

A partir de los parámetros de Judd-Ofelt es posible obtener las probabilidades de emisión espontánea mediante la expresión:

$$A(J, J') = \frac{64n\pi^4 \nu^3 e^2 (n^2 + 2)^2}{27hc^3 (2J+1)} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle SLJ | U^{(t)} | S'L'J' \rangle^2 \quad (4)$$

En la tabla II se presentan las probabilidades de emisión espontánea, calculadas mediante esta expresión, correspondientes a las transiciones desde el nivel  ${}^4G_{5/2}$  hasta los niveles inferiores.

Tabla II. Probabilidades de emisión espontánea (en  $seg^{-1}$ ).

Transición	$\nu$ (nm)	ZBLALi	ZnF-CdF <sub>2</sub>	
		A <sub>cal</sub>	A <sub>cal</sub>	A <sub>exp</sub>
${}^4G_{5/2} \longrightarrow {}^6H_{5/2}$	560	13.1*	6.1+13.4*	8.4
${}^6H_{7/2}$	596	99.3	82.4	71.9
${}^6H_{9/2}$	642	77.3	48.6	59.5
${}^6H_{11/2}$	706	26.4	22.5	30.8
${}^6H_{13/2}$	785	3.2	2.4	2.0
${}^6F_{3/2}$	899	1.4	0.4	8.1
${}^6F_{5/2}$	943	9.4	4.3	6.8
${}^6F_{7/2}$	1026	2.4	2.1	1.8
${}^6F_{9/2}$	1163	1.3	0.5	1.3

\* Contribución dipolar magnética.

Cuando se excitan los iones de  $\text{Sm}^{3+}$  hasta los niveles superiores éstos decaen no radiativamente hasta el nivel  ${}^4\text{G}_{5/2}$  y desde aquí decaen radiativamente hasta los niveles inferiores. En la Fig. 3 se presenta el espectro de emisión correspondiente a la excitación en 400 nm, se observan las emisiones incluidas en la Tabla II.

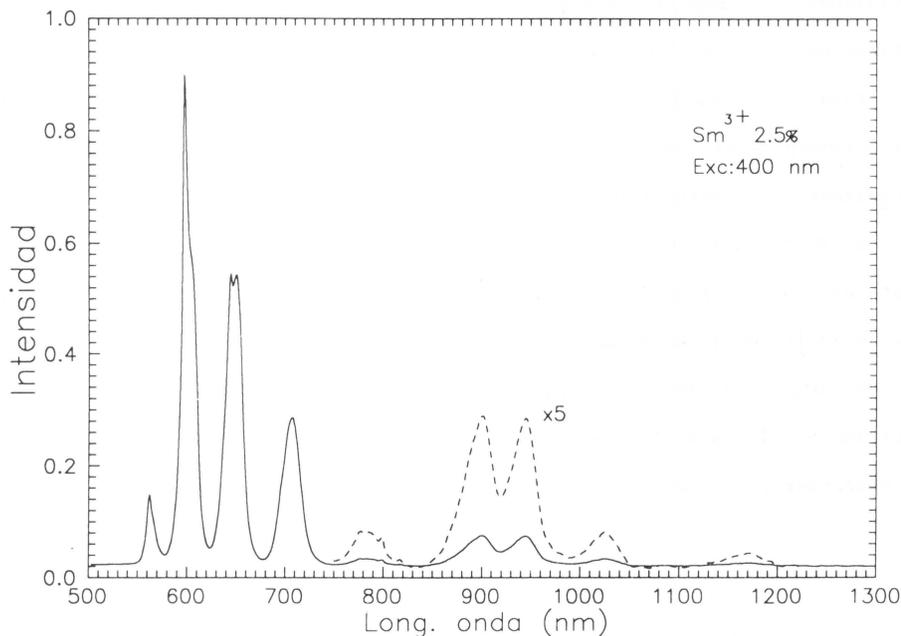


Fig. 3. Espectro de emisión obtenido excitando en 400 nm.

#### TRANSFERENCIA DE ENERGIA

El estudio del decaimiento de la emisión cuando se interrumpe la excitación da información sobre los mecanismos que intervienen en la desexcitación. Se han analizado las curvas de desexcitación desde el nivel  ${}^4\text{G}_{5/2}$  para las diferentes concentraciones de  $\text{Sm}^{3+}$  (0.1, 1.5 y 2.5 mol%).

Para la concentración de 0.1 mol% las curvas de decaimiento se ajustan a exponenciales con un tiempo de vida de 5.25 ms. Con este dato y las áreas de los picos de emisión de la Fig. 3, se calculan las probabilidades de transición experimentales presentadas en la tabla II.

A partir de las probabilidades de transición radiativas obtenidas mediante la expresión (4) se obtiene un tiempo de vida de 5.55 mseg. Dividiendo el tiempo de vida experimental por el tiempo de vida calculado se obtiene un valor de .95 para la eficiencia cuántica de la transición.

Para concentraciones mayores de  $\text{Sm}^{3+}$  las curvas de decaimiento dejan de ser exponenciales como consecuencia de la transferencia de energía. Los mecanismos que pueden intervenir son:

a) Relajación cruzada, en la que un ión se desexcita desde un nivel  $i$  hasta otro  $j$  (ver Fig. 4) y la diferencia de energía es absorbida por otro ion que se excita desde el estado fundamental  $l$  hasta  $k$ .

b) Migración de la energía entre los iones donores. Esto es, el ion excitado en el nivel  $i$  se desexcita hasta el nivel fundamental  $l$  y la energía es absorbida por otro ion que pasa del nivel fundamental al nivel  $i$ .

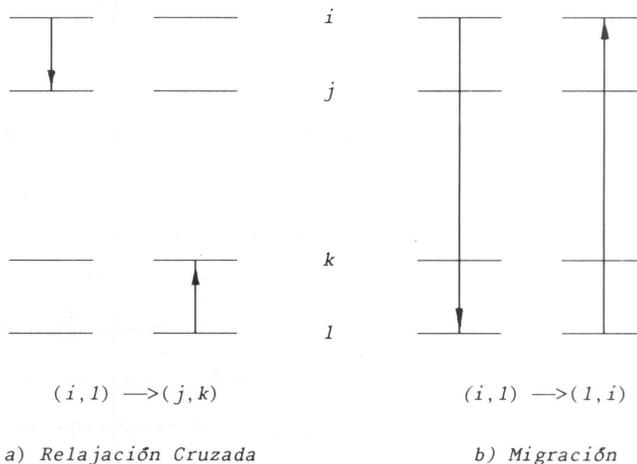


Fig. 4. Posibles canales de relajación.

Para analizar los efectos de la relajación cruzada utilizamos una expresión similar a la expuesta por K. B. Eissenthal y S. Siegel [6] para el decaimiento de la luminiscencia de un sistema inicialmente en un estado estacionario, con la diferencia de que en nuestra muestra el papel de iones aceptores lo realizarán los iones de  $\text{Sm}^{3+}$  no excitados. Se demuestra que la expresión a utilizar entonces es la misma siempre que el número de iones donores excitados sea pequeño frente al número total de iones donores. La emisión del donador en el instante  $t$  viene dada por la expresión:

$$\Phi(t) = \frac{\int_t^{\infty} \exp\left(-\frac{t'}{\tau} - \frac{4\pi}{3} N_A \left(t' C_{DA}^{(S)}\right)^{3/S} \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right)\right) dt'}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t'}{\tau} - \frac{4\pi}{3} N_A \left(t' C_{DA}^{(S)}\right)^{3/S} \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right)\right) dt'} \quad (5)$$

donde  $S=6, 8$  ó  $10$  según el mecanismo que predomine en la interacción sea de tipo dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo ó cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente,  $N_A$  es la concentración de iones aceptores,  $\text{Sm}^{3+}$  en este caso y  $C_{DA}^{(S)}$  es el parámetro de transferencia Donador-Aceptor definido a partir de la probabilidad de transición dada por:

$$W_{DA} = \frac{C_{DA}^{(6)}}{R^6} + \frac{C_{DA}^{(8)}}{R^8} + \frac{C_{DA}^{(10)}}{R^{10}} + \dots \quad (6)$$

Para las muestras de 1.5 y 2.5 mol% se comprueba que el mejor ajuste se obtiene para  $S=6$ . Este mecanismo de interacción dipolo-dipolo entre iones de  $\text{Sm}^{3+}$  ya había sido observado por Z. Zhang *et al.* [7] en vidrios Boratos.

A partir del ajuste de los datos experimentales a la expresión (5) se obtiene un valor para  $C_{DA}$  de  $4.4 \cdot 10^{-41}$   $\text{cm}^6/\text{seg}$  y  $5.3 \cdot 10^{-41}$   $\text{cm}^6/\text{seg}$  para las concentraciones de 1.5 y 2.5 mol% respectivamente.

El parámetro de transferencia  $C_{DA}$  puede calcularse para el caso dipolo-dipolo a partir de la expresión obtenida por Dexter [8]:

$$C_{DA} = \frac{3h^4 c^4}{64\pi^5 n^4} \frac{Q_A}{\tau} \int \frac{f_D(E)f_A(E) dE}{E^4} \quad (7)$$

donde las funciones  $f$  bajo el signo de la integral son las funciones de forma de línea normalizadas para la emisión del donador y la absorción del aceptor,  $n$  es el índice de refracción,  $\tau$  es el tiempo de decaimiento radiativo del donador y  $Q_A$  es la sección transversal integrada de absorción del aceptor.

En la tabla III se presentan los valores obtenidos para el parámetro de transferencia  $C_{DA}$  para cada uno de los posibles mecanismos de relajación cruzada desde el nivel  ${}^4G_{5/2}$  y el desplazamiento en energías del máximo de la banda del aceptor respecto a la banda del donador.

Tabla III. Valores del parámetro  $C_{DA}$  ( $\text{cm}^6/\text{seg}$ ) y  $\Delta E(\text{cm}^{-1})$  para cada uno de los posibles canales de relajación cruzada desde el nivel  ${}^4G_{5/2}$ .

Transiciones	$\Delta E$	$C_{DA} (10^{-42})$
${}^4G_{5/2}, {}^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{11/2}, {}^6F_{3/2}$	615	0
${}^4G_{5/2}, {}^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{11/2}, {}^6F_{5/2}$	94	0
${}^4G_{5/2}, {}^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{9/2}, {}^6F_{7/2}$	536	5.9
${}^4G_{5/2}, {}^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{9/2}, {}^6F_{9/2}$	596	2.6
${}^4G_{5/2}, {}^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	536	1.3
${}^4G_{5/2}, {}^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{7/2}, {}^6F_{11/2}$	770	0
${}^4G_{5/2}, {}^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{5/2}, {}^6F_{11/2}$	95	8.0

A partir de los valores dados en la Tabla III se obtiene un parámetro de transferencia global  $C_{DA}$  de  $1.8 \times 10^{-41} \text{ cm}^6/\text{seg}$  que es comparable al obtenido

anteriormente a partir del ajuste de las curvas de decaimiento.

Con el fin de comprobar si además del efecto de relajación cruzada tiene lugar migración de energía, utilizamos el modelo de difusión propuesto por M. Yokota *et al.* [9] en el caso de que la interacción sea de tipo dipolo-dipolo. Teniendo en cuenta que nuestros experimentos están realizados bajo un estado estacionario, la intensidad de luminiscencia del donador en un instante  $t$  está dada por:

$$\Phi(t) = \frac{\int_t^{\infty} \exp\left[-\frac{t'}{\tau} - \frac{4\pi}{3} N_A \left(t' C_{DA}^{(6)}\right)^{1/2} \gamma (\pi^{1/2})\right] dt'}{\int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{t'}{\tau} - \frac{4\pi}{3} N_A \left(t' C_{DA}^{(6)}\right)^{1/2} \gamma (\pi^{1/2})\right] dt'} \quad (8)$$

donde

$$\gamma = \left[ \frac{1 + 10.87x + 15.50x^2}{1 + 8.743x} \right]^{3/4} \quad (9)$$

$$x = DC_{DA}^{-1/3} t^{2/3} \quad (10)$$

y  $D$  es el coeficiente de difusión para el donador.

En el ajuste de las curvas de decaimiento para las muestras de 1.5 y 2.5 mol% de  $\text{Sm}^{3+}$  a la expresión (8) se comprueba que los procesos de difusión para estas concentraciones no son importantes.

En la Fig. 5 se presentan, en escala logarítmica, las curvas de desexcitación desde el nivel  ${}^4G_{5/2}$  para las concentraciones de 0.1, 1.5 y 2.5 mol% y los ajustes respectivos (a una exponencial para la concentración más baja y a la expresión (5) para las demás).

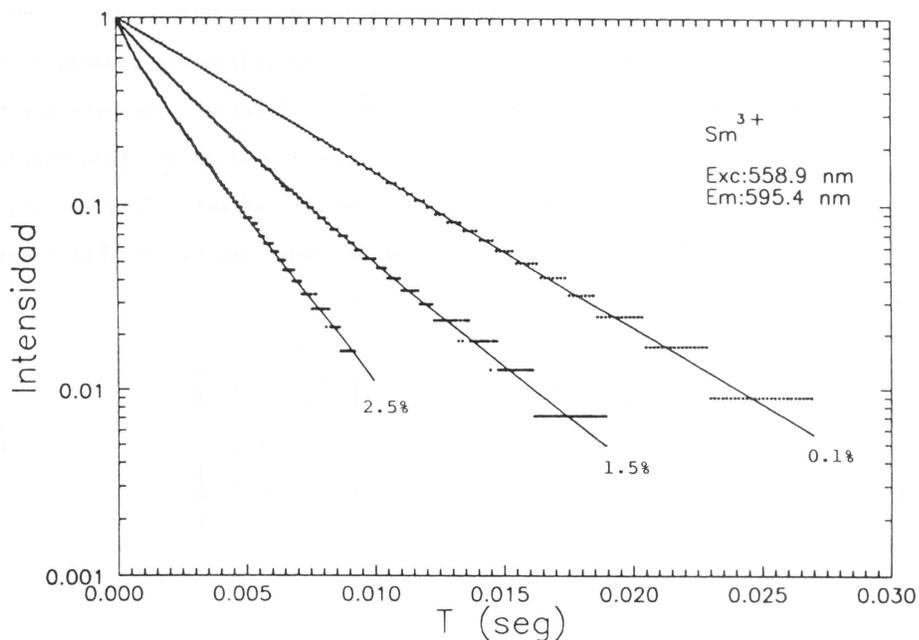


Fig. 5. Curvas de desexcitación y respectivos ajustes para las concentraciones de 0.1, 1.5 y 2.5 mol% de  $\text{Sm}^{3+}$ .

#### CONCLUSIONES

Se han calculado los parámetros de Judd-Ofelt para el  $\text{Sm}^{3+}$  en vidrios de  $\text{ZnF}_2\text{-CdF}_2$ , obteniéndose valores más pequeños que para vidrios fluorzirconatos, como había sido observado para el  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  [5]. Al igual que en los vidrios fluorzirconatos, el acuerdo entre las fuerzas de oscilador experimentales y calculadas a partir de los parámetros de Judd-Ofelt es razonablemente bueno. Esto corrobora la validez del modelo de Judd-Ofelt para el análisis de las

propiedades ópticas de los elementos de tierras raras cuando actúan como impurezas en diferentes matrices.

Sólo se observa emisión desde el nivel  ${}^4G_{5/2}$ . La desexcitación de este nivel en las muestras de 0.1 mol% de  $Sm^{3+}$  es exponencial, con un tiempo de vida comparable al obtenido a partir de los parámetros de Judd-Ofelt.

En las muestras con 1.5 y 2.5 mol% de  $Sm^{3+}$ , se manifiesta la transferencia de energía entre iones de samario en la desexcitación del nivel  ${}^4G_{5/2}$ . El mecanismo predominante de interacción es de tipo dipolo-dipolo y no juega un papel apreciable la migración de energía.

Se ha hecho una estimación de las probabilidades para los posibles canales de relajación cruzada a partir de la expresión propuesta por Dexter [8] en el caso de interacción dipolo-dipolo.

#### REFERENCIAS

1. D. C. Tran, R. J. Ginther and G. H. Sigel (1982). *Mater. Res. Bull.* 17, 1177.
2. B. R. Judd (1962). *Phys. Rev.* 127, 750.
3. G. S. Ofelt (1962). *J. Chem. Phys.* 37, 511.
4. M. Canalejo, R. Cases and R. Alcalá (1988). *Phys. and Chem. of Glasses.* 29, 187.
5. R. Cases, M. A. Chamarro, R. Alcalá and V. D. Rodríguez (1991). *Journal of Luminiscence.* 509.
6. K. B. Eishental and S. Siegel (1964). *J. Chem. Phys.* 41, 652.
7. Z. Zhang, X. Jiang, Z. Li, P. Wu and S. Xu (1988). *Journal of Luminiscence.* 40, 657.
8. D. L. Dexter (1953). *J. Chem. Phys.* 21, 836.
9. M. Yokota and O. Tanimoto (1967). *Journal of Phys. Japan.* 22, 779.

Recibido: 7 de Agosto de 1991