

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA  
Facultad de Ciencias

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y FÍSICA DE  
LA MATERIA CONDENSADA



TESIS DOCTORAL

Nuevos fenómenos fotoluminiscentes inducidos a  
alta presión en materiales de  $Mn^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ .

IGNACIO HERNÁNDEZ CAMPO

ENERO 2006



D. Fernando Rodríguez González, Catedrático de Física de la Materia Condensada

INFORMA:

Que el trabajo que se presenta en esta memoria, titulado «Nuevos fenómenos fotoluminiscentes inducidos a alta presión en materiales de  $Mn^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ », ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria dentro del programa de doctorado interdepartamental de *Física y Ciencias de la Tierra* (Mención de Calidad MCD 2003-05-00578), y emite su conformidad para que dicha Memoria sea presentada y tenga lugar, posteriormente, la correspondiente Lectura y Defensa.

Santander, 31 de Enero de 2005

Fdo.: Fernando Rodríguez González



## **Agradecimientos:**

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a muchas personas, sin cuya ayuda y apoyo no sólo no se habrían obtenido los resultados necesarios, sino que el trabajo habría sido mucho más difícil, o podría no haberse llevado a cabo. Mucha gente ha contribuido directa e indirectamente a los contenidos y, sobre todo, ha permitido unas circunstancias excelentes para la elaboración de esta tesis. Vaya para todos ellos un sincero agradecimiento. En particular, me gustaría destacar:

A Fernando Rodríguez. Trabajar bajo la dirección de un científico excepcional, no sólo por sus capacidades sino por su entusiasmo y disposición ha supuesto una condición muy valiosa. Su enseñanza, apoyo y dedicación han resultado cruciales y se merecen mi más sincero agradecimiento.

A Rafael Valiente. Por su colaboración científica y su amistad.

Prof. Dieter Hochheimer. Both his outstanding scientific value and personal worth deserve my admiration. My thanks also extend to Renate Hochheimer. My stay in Colorado was unforgettable.

Au personnel du Laboratoire de la Physique des Milieux Condensés de l'Université P. et M. Curie (Paris VI), à Paris, et particulièrement aux Drs. J. C. Chervin et B. Canny. Le fait d'avoir pu apprendre les techniques de haute pression dans ce laboratoire représente vraiment un honneur pour moi. Gracias también a Julio Pellicer.

Al Prof. Alfonso San Miguel y su grupo del Laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Universidad Claude Bernard (Lyon 1) de Lyon. Merci beaucoup por el ambiente inigualable de trabajo, su valor científico y su ayuda.

Al personal del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada. Profesores y becarios han contribuido todos estos años a crear un estupendo ambiente que ha facilitado enormemente la realización de esta tesis. La colaboración de muchos de ellos en aspectos concretos del trabajo también merece ser tenida en cuenta. Gracias a todos, los que están y estuvieron, y en particular a Nieves Merino y a Luis Echeandía.

A mis compañeros de despacho. Mis compañeros durante estos años han contribuido especialmente, no sólo con aportaciones de índole científico, sino con su amistad. Estoy sinceramente agradecido a todos los que alguna vez pasaron por mi despacho durante la elaboración de esta tesis, y en particular a Fernando Aguado, Pablo García, Juanma García, Sara García y Marta Sanz.

A mis amigos, a Patricia y a mi familia. El apoyo, comprensión y ayuda de mi entorno personal más cercano ha resultado y es una condición indispensable y valiosa para la realización de mi trabajo. Sin el apoyo y ánimo de mis padres, hermano y abuelos nada de esto habría sido posible.

Esta tesis doctoral se ha realizado en el marco de los proyectos de investigación BFM2002-01730 y MAT2005-0099. Se inició mediante una beca predoctoral de la Universidad de Cantabria y durante su trascurso fue concedida la beca F.P.U. AP2001-1680 del Ministerio de Educación y Ciencia.





<b>Abstract</b> .....	1
<b>1. Introducción</b> .....	9
<b>2. Modelos Teóricos</b> .....	25
2.1. Aproximación de complejo.....	25
2.2. Teoría del campo cristalino y teoría de orbitales moleculares.....	27
2.2.1. Teoría del campo cristalino.....	27
2.2.2. Diagramas de Tanabe-Sugano.....	29
2.2.3. Interacción espín-órbita.....	31
2.2.3.1. <i>Mezcla de estados debido a la interacción espín-órbita</i> ....	31
2.2.3.2. <i>Efectos de la interacción espín órbita sobre la</i> <i>probabilidad de transición entre estados</i> .....	34
2.2.4. Teoría de orbitales moleculares.....	40
2.3. Interacción radiación-materia.....	43
2.3.1. Interacción radiación-materia. Relación entre fuerza de oscilador y coeficiente de absorción.....	43
2.3.2. Coeficientes de Einstein.....	48
2.3.3. Emisión espontánea. Tiempo de vida y forma de línea.....	50
2.4. Sistemas localizados.....	55
2.5. Interacción electrón-vibración.....	57
2.5.1. Modelo de coordenada configuracional.....	57
2.5.2. Modelo armónico.....	59
2.5.3. Bandas de absorción y luminiscencia. Factor de Franck-Condon.....	64
2.5.4. Acoplamiento con modos impares.....	68
2.5.5. Acoplamiento a los modos Jahn-Teller.....	72
2.5.5.1. <i>Reducción de Ham</i> .....	75
2.6. Desplazamiento de las bandas con la temperatura.....	79
2.7. Desexcitación no radiativa. Procesos de relajación multifonónica.....	84
2.7.1. Modelo semiclásico.....	84
2.7.2. Modelo cuántico.....	86
2.8. Sistemas concentrados. Fenómenos cooperativos.....	90
2.8.1. Pares acoplados. Dímeros acoplados por intercambio.....	90

2.8.2. Transferencia de excitación.....	96
2.8.3. Materiales puros. Modos excitados colectivos o excitones.....	98
2.8.4. Magnones, acoplamiento excitón-magnón y reglas de transición.....	102
2.8.5. Luminiscencia en sistemas puros. Fenómenos de migración y trampas de excitación.....	106
2.8. Transiciones de Fase estructurales.....	110
2.9.1 Transiciones de fase estructurales y diagramas de fases.....	110
2.9.1.1. <i>Tipos de transiciones de fase</i> .....	110
2.9.1.2. <i>Efectos de las transiciones de fase en los espectros                   ópticos de los materiales</i> .....	111
2.8.2. Ecuaciones de estado.....	113
Referencias.....	116
<b>3. Técnicas experimentales. Estructura de los materiales estudiados.....</b>	<b>121</b>
3.1. Síntesis de materiales.....	121
3.1.1. Técnica Bridgman de crecimiento cristalino.....	122
3.1.2. Molino planetario de bolas.....	124
3.2. Técnicas de caracterización estructural.....	126
3.2.1. Difracción de Rayos X.....	126
3.3. Estructura de los materiales estudiados.....	132
3.3.1. Serie de fluoritas $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ : $\text{Mn}^{2+}$ ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) y $\text{BaF}_2$ : $\text{Mn}^{2+}$ .....	132
3.3.1.1. $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ y $\text{BaF}_2$ .....	132
3.3.1.2. <i>Cristales mixtos <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2</math>: <math>\text{Mn}^{2+}</math> (<math>x = 0.25, 0.5, 0.75</math>)</i> .....	138
3.3.1.3. <i>Impurezas sustitucionales: <math>\text{Mn}^{2+}</math></i> .....	140
3.3.2. Fluoruro de Manganeso (II) ( $\text{MnF}_2$ ).....	142
3.3.3. Elpasolitas $\text{A}_2\text{BMF}_6$ : $\text{Cr}^{3+}$ ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ; $\text{B} = \text{Na}, \text{K}$ ; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Cr}$ ).....	144
3.3.3.1. <i>La estructura elpasolita <math>\text{K}_2\text{NaAlF}_6</math></i> .....	144
3.3.3.2. <i>Serie <math>\text{Rb}_2\text{KMF}_6</math> (<math>\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}</math>)</i> .....	145
3.3.3.3. <i>Influencia de los cationes</i> .....	147
3.4. Técnicas espectroscópicas.....	148
3.4.1. Absorción óptica.....	148

---

3.4.2. Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier.....	149
3.4.3. Espectroscopia de Fotoluminiscencia.....	151
3.4.3.1. <i>Espectroscopia de luminiscencia o emisión</i> .....	151
3.4.3.2. <i>Espectroscopia de excitación</i> .....	154
3.4.4. Espectroscopia resuelta en tiempo.....	156
3.4.4.1. <i>Variación de la luminiscencia con el tiempo.</i> <i>Tiempo de vida</i> .....	156
3.4.4.2. <i>Espectroscopia de emisión resuelta en tiempo</i> .....	161
3.4.5. Espectroscopia Raman.....	162
3.5. Técnicas criogénicas y de alta temperatura.....	167
3.5.1. Bajas temperaturas: criostato de ciclo cerrado de helio.....	167
3.5.2. Altas temperaturas: platina calefactora.....	168
3.6. Técnicas de alta presión hidrostática.....	170
3.6.1. Celdas de Presión.....	171
3.6.1.1. <i>Celda Brillouin-Raman</i> .....	172
3.6.1.2. <i>Celda de Membrana de yunques de diamante</i> .....	174
3.6.1.3. <i>Diamantes</i> .....	176
3.6.1.4. <i>Junta y cavidad hidrostática</i> .....	178
3.6.1.5. <i>El medio hidrostático</i> .....	180
3.6.1.6. <i>Medida de la presión</i> .....	180
3.6.2. Montajes específicos para las medidas espectroscópicas a altas presiones hidrostáticas.....	182
3.6.2.1. <i>Medida de espectros de emisión y excitación</i> .....	182
3.6.2.2. <i>Medida tiempos de vida. Espectroscopia de emisión                 bajo excitación continua y emisión resuelta en tiempo</i> .....	184
3.6.2.3. <i>Espectroscopia resuelta en tiempo</i> .....	185
3.7. Programas para el análisis, simulación y ajuste.....	189
Referencias.....	192

## RESULTADOS

<b>4.1. Resultados para las fluoritas de la serie <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}</math> (<math>x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1</math>) y <math>\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}</math></b> .....	197
4.1.1. Resultados previos. Resultados espectroscópicos.....	197
4.1.2. Variación de la luminiscencia con la temperatura.....	207
4.1.2.1. <i>Intensidad de emisión</i> .....	207
4.1.2.2. <i>Variación del tiempo de vida con la temperatura:</i> <i>curvas <math>\tau^{-1}(T)</math></i> .....	211
4.1.2.3. <i>Discusión: energías de activación y parámetros pre-</i> <i>exponenciales en la serie</i> .....	213
4.1.3. Variaciones de la luminiscencia con la presión.....	216
4.1.3.1. $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ .....	216
4.1.3.2. $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$ .....	219
4.1.3.3. $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$ .....	221
4.1.3.4. $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$ .....	225
4.1.3.5. $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ .....	227
4.1.4. Comportamiento general de los compuestos $\text{MF}_2: \text{Mn}^{2+}$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Ecuación única para el tiempo de vida y la eficiencia luminiscente.....	228
4.1.5. Limitaciones de la aproximación cuántica armónica. Discusión.....	231
Referencias.....	240
<b>4.2. Propiedades ópticas del ión <math>\text{Cr}^{3+}</math> en elpasolitas de la serie <math>\text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}</math> (<math>\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}; \text{B} = \text{Na}, \text{K}; \text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Cr}</math>).</b>	
<b>Variaciones a lo largo de la serie y bajo presión</b> .....	243
4.2.1. Resultados previos.....	243
4.2.2. Resultados espectroscópicos.....	248
4.2.3. Caracterización estructural.....	250
4.2.4. Correlaciones óptico-estructurales a lo largo de la serie.....	256
4.2.5. Medidas bajo presión en el $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$ .....	264
4.2.5.1. <i>Resultados espectroscópicos. Correlaciones óptico-estructurales</i> .....	264

---

4.2.5.2. <i>Cruzamiento de estados excitados</i> .....	277
Referencias.....	286
<b>4.3. MnF<sub>2</sub> bajo presión y molido</b> .....	<b>289</b>
4.3.1. Espectroscopia del MnF <sub>2</sub> a presión ambiente. Dependencia con la temperatura. (Resultados previos).....	290
4.3.2. Estudio de las propiedades luminiscentes del MnF <sub>2</sub> a altas presiones.....	296
4.3.2.1 <i>Resultados espectroscópicos</i> .....	296
4.3.2.2. <i>Discusión</i> .....	302
4.3.3. Influencia del tamaño del grano: MnF <sub>2</sub> molido.....	305
4.3.3.1. <i>Material de partida</i> .....	309
4.3.3.2. <i>Caracterización estructural. Rayos X</i> .....	313
4.3.3.3. <i>Espectroscopia de absorción óptica y FTIR</i> .....	317
4.3.3.4. <i>Luminiscencia de las nanopartículas de MnF<sub>2</sub></i> .....	320
4.3.3.5. <i>Excitación</i> .....	328
4.3.3.6. <i>Discusión</i> .....	331
Referencias.....	335
<b>5. Conclusiones</b> .....	<b>337</b>
<b>5b. Conclusions</b> .....	<b>350</b>





## Abstract

This work deals with luminescent phenomena in selected materials containing  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  either as an impurity or as a constituent of the material. Although photoluminescence (PL) is a widely studied phenomenon, up to date there is no general rule to predict *a priori* whether a material will be PL or not at given conditions of pressure and temperature. The aim of this work is to investigate the microscopic origin of de-excitation processes yielding PL quenching as well as the structural requirements to increase materials quantum efficiency. For this purpose, we have studied the optical properties of  $\text{Mn}^{2+}$ - and  $\text{Cr}^{3+}$ - doped and pure fluorides through emission, excitation, optical absorption and time resolved spectroscopy and the local structure around  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in order to establish correlations. This knowledge has been important in order to discover new high-pressure (HP) induced PL phenomena in the investigated systems. In particular we have been able to transform non-luminescent materials at room temperature (RT) to luminescent by means of HP. This result is especially relevant for transition-metal ions concentrated materials like  $\text{MnF}_2$ , since RT luminescence has never been observed previously. The interpretation of the HP induced PL provides new findings and complementary ways for exploring structural transformations leading to

more PL material. As a result, we show that nanostructured  $\text{MnF}_2$  increases the PL quenching temperature due to the stabilization of a new orthorhombic phase. The large pressure hystereses associated with these structural phase transitions are worthwhile in order to establish guidelines to be followed for the synthesis of new PL phases from concentrated materials.

An important part of the experimental work of this thesis has been devoted to the development of new spectroscopic set-ups, including the adaptation of spectrometers to operate with microsamples in diamond anvil cells (DACs), heating stages and cryostats. This work has been crucial to measure the searched spectroscopic parameters under extreme conditions of pressure and temperature, as required in order to establish the desired structural correlations. Through the obtained correlations, we have been able to develop theoretical models that account for the observed PL phenomena.

Concerning the most relevant contributions, this report is divided in three parts, regarding the investigated materials:

- 1)  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  and  $\text{BaF}_2$  fluorite series.
- 2)  $\text{Cr}^{3+}$ -doped and  $\text{Cr}^{3+}$ -pure  $\text{A}_2\text{BMF}_6$  (A = K, Rb, Tl; B = Na, K; M = Al, Ga, Sc, In, Cr) fluoroelpasolite series.
- 3) Single crystal and nanostructured milled  $\text{MnF}_2$  (rutile type structure at ambient conditions).

### Part 1.

The eight-fold coordinated ( $\text{O}_h$ )  $\text{Mn}^{2+}$  green PL disappears along the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{BaF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  fluorite series upon replacing  $\text{Ca}^{2+}$  for  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$ .  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{CaF}_2$  shows one of the longest PL lifetimes at room conditions among the transition metal ions, with a quantum yield close to 1, property that makes this scintillator related material particularly attractive. However,  $\text{Mn}^{2+}$  is not luminescent in the isostructural compound  $\text{SrF}_2$  at RT or in  $\text{BaF}_2$  at any temperature. Such a puzzling behaviour makes the  $\text{Mn}^{2+}$ -doped fluorite series interesting to investigate non-radiative phenomena through structural correlations. Thus, the whole series has been systematically studied as a function of temperature and pressure. The variation of lifetime with temperature from  $\tau[\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}] = 184$  ms at low temperature (10 K) to  $\tau[\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}] = 2$  ms at high

temperature (990 K) as well as along the series from  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  ( $\tau = 84$  ms at RT) to  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  ( $\tau = 0$  at RT) is analogous to the variation exhibited by the PL intensity, indicating that the PL quenching is due to non-radiative de-excitation.

We interpret the non-radiative processes responsible for the PL quenching to be thermally activated, following a Mott model for multiphonon relaxation. Hence, the PL transition rate,  $\tau^{-1}$ , consists of a pure radiative part,  $\tau_{\text{rad}}^{-1}$  and an non-radiative part,  $\tau_{\text{nr}}^{-1} = p \cdot \exp(-E_a/k_B T)$ .  $E_a$  and  $p$  are the activation energy and pre-exponential frequency factor, respectively. Interestingly, we determine the variation of  $p$  and  $E_a$  along the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  series. We find that  $E_a$  varies linearly with the strontium content,  $x$ , and  $p$  depends exponentially on  $x$ . The question arising is whether this dependence is due to changes on the chemical composition upon replacing  $\text{Ca}^{2+}$  for  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$ , or to a volume effect related to the variation of the lattice parameter,  $a$ , with  $x$ . HP spectroscopy emerges as a suitable technique for answering this question.

HP experiments along the series show that non-radiative phenomena are related to changes of the crystal volume rather than composition changes. The variation of  $\tau$  upon increasing pressure, was inverse to that obtained upon increasing  $x$  (Sr content), thus proving the volume dependence of non-radiative de-excitation mechanisms. A salient goal of this work, we have succeeded to induce PL in  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  and  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  at RT at  $P = 3.8$  GPa and  $6.5$  GPa, respectively. The occurrence of pressure-induced PL is interpreted in terms of an increase of the activation energy associated with the pressure-induced volume reduction. The pressure induced fluorite-to-cotunnite PT is also an additional contribution to the enhancement of PL efficiency in these systems. This first-order PT plays an important role not only as a result of its associated abrupt volume change ( $\Delta V/V \sim 10\%$ ), but also because of its change of local geometry around  $\text{Mn}^{2+}$ . At the PT pressure, the  $\text{Mn}^{2+}$  coordination changes from eightfold ( $O_h$  symmetry) to non-centrosymmetric ( $C_s$ ) ninefold, implying the loss of inversion centre. It means that the originally electric-dipole (ED) forbidden  ${}^6A_{1g} \leftrightarrow {}^4T_{1g}$  transition becomes partially allowed,  ${}^6A_1 \leftrightarrow {}^4T_1$ , leading to a significant enhancement of PL efficiency. The occurrence of the fluorite-to-cotunnite PT is crucial to observe PL in  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ , since non-radiative processes would still be dominant at  $P = 6$  GPa without the additional 10% volume reduction at the PT critical pressure ( $P = 1.7$  GPa),

Combining the results from chemical pressure (compound series) and hydrostatic pressure experiments, we are able to account for the lifetime and PL intensity of  $\text{Mn}^{2+}$  in fluorites as a function of  $a$  and  $T$  through an unique equation:

$$\tau^{-1}(a, T) = \underbrace{\tau_0^{-1} + \tau_{\text{DE}}^{-1}(a) \cdot \text{Coth} \frac{\hbar\omega_u(a)}{2k_B T}}_{\tau_{\text{R}}^{-1}(a, T)} + \underbrace{p(a) e^{-E_a(a)/k_B T}}_{\tau_{\text{NR}}^{-1}(a, T)} \quad (1)$$

This equation describes the  $\text{MF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  series PL behaviour in terms of  $x$  and pressure, irrespective of the structural phase, through the  $x$  vs.  $a$  experimental relation, the equation of state (EOS) and the normalized cotunnite phase effective lattice parameter.  $E_a(a)$  and  $p(a)$  dependences are obtained from spectroscopic studies in the series.  $\tau_{\text{R}}^{-1}$  includes the ED and magnetic dipole temperature independent transition probabilities, as due to static distortions of the crystal field,  $\tau_0^{-1}$ , and the odd parity vibrational-assisted ED mechanism,  $\tau_{\text{ED}}^{-1}(a) \text{Coth} \frac{\hbar\omega_u(a)}{2k_B T}$ .

A salient conclusion from eq. 1 concerns the existence of a critical volume,  $v_{\text{crit}} = 29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , below which the crystal exhibits PL at RT.  $\text{MF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  crystals obey this rule, irrespective of composition, pressure conditions, or structural phase. This result is extremely important, as we demonstrate the crucial role of the host volume for the occurrence of PL in impurity systems. In addition, we provide a direct correlation and empirical rule to predict PL properties from structural data.

We have explored the extent of quantum-mechanic harmonic model to account for multiphonon relaxation in these systems. Although this model provides good fits of  $\tau^{-1}(T)$ , the corresponding electronic transition rate parameters lack of physical meaning. They are several orders of magnitude higher than expected on the basis of the spin-orbit interaction, which is known to be responsible for the  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$  exchange. This result, as well as the analysis of the electronic coupling to Jahn-Teller vibrational modes, suggests that anharmonic terms and the spin-orbit reduction by the Ham effect play a relevant role for explaining non-radiative de-excitation in these systems.

**Part 2.**

The electronic properties of the  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$  ( $A = K, Rb, Tl; B = Na, K; M = Al, Ga, Sc, In, Cr$ ) fluoroelpasolite series have been thoroughly studied with the aim of establishing correlations between the crystal field,  $10Dq$ , and the local structure around  $Cr^{3+}$ . In such systems,  $10Dq$  variations are surprisingly slight ( $\sim 5\%$ ) on passing from  $Rb_2KInF_6: Cr^{3+}$  ( $a = 9.089 \text{ \AA}$ ) to  $K_2NaAlF_6: Cr^{3+}$  ( $a = 8.093 \text{ \AA}$ ). Estimations based on a  $10Dq$  dependence as  $a^{-5}$  provide around 45% variations of  $10Dq(a)$ . This fact puts forward the importance of local relaxation effects when  $Cr^{3+}$  replaces  $M^{3+}$ , stressing the role of local structure in the optical properties, instead of crystal host site structure. Fluoroelpasolites are particularly interesting for this research, since they provide isolated  $MF_6^{3-}$  sites for hosting substitutional  $Cr^{3+}$ , thus leading to highly efficient  $Cr^{3+}$  PL at RT even in pure  $A_2BCrF_6$  crystals. Moreover, it is possible to correlate the optical properties and the local  $Cr^{3+}-F^-$  distance obtained by X-ray diffraction in pure materials. Besides, the crystal field,  $10Dq$ , in these systems is close to the  ${}^2E_g-{}^4T_{2g}$  excited-state crossover (ESCO). Hence it favours unusual PL phenomena depending whether the first excited state is  ${}^4T_{2g}$  (broad band emission) or  ${}^2E_g$  (sharp lines emission).

In order to get a precise characterization of the actual  $Cr^{3+}-F^-$  distance and its relation to the host  $M^{3+}-F^-$  distance for  $Cr^{3+}$ -doped systems, we have performed a structural study by X-ray diffraction and Raman spectroscopy on the  $A_2BCrF_6$  materials. Thus, we are able to establish a first correlation between the local  $Cr^{3+}-F^-$  distances with their corresponding  $10Dq$  values, obtained through spectroscopic measurements, for the three pure compounds of the series:

$$10Dq = K R_{Cr-F}^{-n} \quad (2)$$

The experimental relation between  $10Dq$  and  $R_{Cr-F}$ , eq. 2, provides an exponent  $n = 3.3$  that differs significantly from the expected  $n \sim 5$  derived from electronic structure calculations. We ascribe this difference to the presence of the Fano resonance in the first absorption band, which is associated with the mixture of states  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  and  ${}^2T_{1g}$  due to spin-orbit interaction. We conclude that the centroid of the first absorption band,  $E_1$ , although is close to  $10Dq$ ,  $E_1 \sim 10Dq$ , presents a different variation to that of  $10Dq$  with the  $Cr^{3+}-F^-$  distance or pressure. Indeed, we show that  $\frac{\partial E_1}{\partial R_{Cr-F}} = k \frac{\partial 10Dq}{\partial R_{Cr-F}}$ , with  $k \sim 0.3$

0.8. This difference roughly explains the reduction of  $n$  exponent with respect to the expected value  $n \sim 5$ .

The correlation given by eq. 2 is important since it provides the local  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  distance for doped fluoroelpasolites given their  $10Dq$  values, which are accessible through optical spectroscopy (note at this point that EXAFS in these  $\text{Cr}^{3+}$ -doped fluoroelpasolites is not possible since  $\text{Cr}^{3+}$  concentration is  $\lesssim 1\%$  and X-ray absorption techniques are not appropriate).

From the so-obtained  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  distances we conclude that a relaxation around the  $\text{Cr}^{3+}$  impurity takes place when it replaces  $\text{M}^{3+}$ . This is due to the more covalent character of  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  bond and bears to a hardening of the  $\text{CrF}_6^{3-}$  octahedron. HP experiments performed on  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  support this view.

Excitation and emission experiments on  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  under pressure reveal surprisingly that the PL Stokes shift,  $\Delta E_S$ , increases with pressure (or decreasing  $R_{\text{Cr-F}}$ ). Such a result has not ever been observed in chromium fluorides, and it is contrary to findings in  $\text{Cr}^{3+}$ -doped chloroelpasolites and also in  $\text{Mn}^{2+}$  doped fluoro- and chloro- perovskites, where  $\Delta E_S$  decreases with pressure, thus favouring PL. This distinct Stokes shift behaviour is explained in terms of an electron-vibration coupling model including  $a_{1g}$  and Jahn-Teller  $e_g$  modes by the different  $n$ -exponent in eq. 2  $n = 3.3$  vs.  $n \gtrsim 5$ .

Application of HP above 10 GPa produces a change in the PL behaviour of  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$ , RT PL changing from broad band emission to ruby-like sharp lines. HP  $10Dq$  values well above the ESCO.

### Part 3.

With the aim of increasing the PL efficiency and improving the optical performance of concentrated materials, we have investigated the PL properties of the pure  $\text{Mn}^{2+}$  system  $\text{MnF}_2$  by means of HP and nanoparticle sizing.  $\text{MnF}_2$  shows a very intense PL at low temperatures that disappears for  $T > 140$  K. The main mechanism responsible for such PL quenching is exciton migration and subsequent trapping in non-PL centres. These processes are thermally activated and, therefore, strongly depend on temperature. In

order to increase the quenching temperature in  $\text{MnF}_2$ , we have followed two strategies: 1) to induce structural changes by means of HP to reduce Mn-Mn excitation transfer and 2) to reduce the particle size by sample milling, trying to get impurity-lean particles.

HP induces PL at RT in  $\text{MnF}_2$  for  $P > 13$  GPa. This PL has never been observed and constitutes a salient achievement of this work. The observation of RT  $\text{MnF}_2$  PL correlates with the PT to the cotunnite phase at  $P \sim 13$  GPa. We conclude that this phase is less efficient for exciton migration and reduces the excitation transfer probability to non-PL centres. Changes in superexchange pathways and energy de-tuning of the involved  $\text{Mn}^{2+}$  states are responsible for this behaviour. PL is not retained at ambient conditions in downstroke due to the transition to the  $\alpha\text{-PbO}_2$  type phase. This latter phase favours migration yielding PL quenching at RT.

$\text{MnF}_2$  PL at RT and HP consists of two well-resolved broad bands named D-band (low energy one,  $E = 1.87$  eV at  $P = 16.5$  GPa) and S-band (high energy one,  $E = 2.34$  eV at  $P = 16.5$  GPa). The S-band is likely due to intrinsic PL and shallow  $\text{Mn}^{2+}$  traps responsible for the low temperature (0 - 40 K) PL in  $\text{MnF}_2$  at ambient pressure. D-band is related to more perturbed, deeper  $\text{Mn}^{2+}$  traps, responsible for the 80-140 K  $\text{MnF}_2$  PL at ambient pressure.

We have also studied the PL properties of ball-milled 99% pure  $\text{MnF}_2$ , the structural characterization showing that the mean particle size reduces to nanometric scale for milling times higher than 100 h. This grain size would provide around 1 % nominally pure particles. X-ray diffraction also reveals the presence of a significant amount of  $\text{MnF}_2$  particles in the  $\alpha\text{-PbO}_2$  type phase, with longer  $\text{Mn}^{2+}\text{-F}^-$  distances than in the original rutile type phase. Optical absorption and FTIR spectroscopy show the presence of water molecules in the milled  $\text{MnF}_2$  particles. We conclude that  $\text{H}_2\text{O}$  is adsorbed on the particle surface, entering the coordination sphere of the outer  $\text{Mn}^{2+}$  ions.

The nanoparticle PL spectra at low temperature show new features compared to as-grown  $\text{MnF}_2$  single crystals. The appearance of a new low energy PL band at 2.0 eV is noteworthy. Lifetime and time-resolved spectroscopy suggest the existence of two kind of quasi-continuous PL traps distributions, named type 1 and type 2. Type 1 traps

exhibit the longest PL lifetime ( $\tau \sim 20$  ms) at  $T = 10$  K while the longest lifetime at  $T = 100$  K correspond to type 2 traps ( $\tau \sim 5$  ms). Traps 2, together with the water-perturbed  $\text{Mn}^{2+}$  are responsible for the new low energy PL at low temperature. Time resolved excitation at  $T = 10$  K shows a difference in the crystal field associated with the conventional ( $E = 2.13$  eV) PL and that of the new red PL ( $E = 2.0$  eV). This different  $10Dq$  can be ascribed to the presence of two distinct centres, presenting unlike Mn-F distances, in each phase: rutile and  $\alpha\text{-PbO}_2$  type. Thus, a simple model relates type 1 traps to the already identified traps in rutile nanostructured  $\text{MnF}_2$  and type 2 traps to perturbed  $\text{Mn}^{2+}$  in the  $\alpha\text{-PbO}_2$  phased  $\text{MnF}_2$ . Type 2 traps are noteworthy, since they exhibit higher quenching temperatures ( $T_q \sim 180$  K) than type 1 traps ( $T_q \sim 90$  K), which can be explained in terms of the smaller excitation transfer probability associated to their  $\alpha\text{-PbO}_2$  type structure. The quenching temperature increase results in the observation of  $\text{MnF}_2$  PL at  $T = 200$  K.

Despite the new PL phenomena, we are not able to attain PL in  $\text{MnF}_2$  at RT. This fact implies that we are still dealing with non-radiative traps in the nanoparticles. Water molecules and other unidentified traps may play a key role in the PL quenching. Nevertheless, the obtained results in  $\text{MnF}_2$  are worthwhile since they provide a new way of improving PL capabilities in materials by means of simple structural transformations. Further investigations devoted to control PL properties by combining nanostructured systems and structural changes emerge as promising strategies to achieve such a goal.

## Capítulo 1

### Introducción.

#### *Objetivos.*

El objetivo de la presente memoria es investigar las propiedades luminiscentes de materiales inorgánicos que contienen iones de transición  $Mn^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ , bien introducidos como impureza o bien formando parte del cristal puro. La idea es abordar el estudio de sistemas cristalinos debidamente seleccionados que proporcionen diferentes geometrías de coordinación y vías de interacción entre iones, a fin de establecer correlaciones entre la estructura del material (estructura cristalina y geometría de coordinación local de los iones ópticamente activos) y sus propiedades espectroscópicas de absorción óptica y luminiscencia, en términos de la posición, intensidad, anchura de banda y tiempo de vida luminiscente en función de la composición, presión, temperatura y tamaño de grano.

Los materiales seleccionados en el caso del  $Mn^{2+}$  son los fluoruros con estructura tipo fluorita de la serie  $Ca_{1-x}Sr_xF_2: Mn^{2+}$  y  $BaF_2: Mn^{2+}$ . En estos compuestos a temperatura ambiente, el  $Mn^{2+}$  presenta bien altas eficiencias luminiscentes ( $CaF_2: Mn^{2+}$ ) o por el

contrario no es fotoluminiscente ( $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ ), a pesar de las similitudes estructurales de todos los materiales de la serie. También hemos seleccionado el  $\text{MnF}_2$  (estructura tipo rutilo), que es un material concentrado de iones  $\text{Mn}^{2+}$  caracterizado por su alta eficiencia fotoluminiscente a baja temperatura; sin embargo, no emite a temperatura ambiente. En el caso del  $\text{Cr}^{3+}$ , los materiales seleccionados son los compuestos con estructura tipo elpasolita  $\text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ;  $\text{B} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Cr}$ . Al contrario de lo que acontece con el  $\text{Mn}^{2+}$ , el ión  $\text{Cr}^{3+}$  en estos sistemas presenta altas eficiencias luminiscentes con espectros de absorción óptica y emisión muy similares a lo largo de la serie cristalina, a pesar de las grandes variaciones del parámetro de malla cúbico,  $\Delta a/a = 12\%$ , que aumenta desde  $a = 8.093 \text{ \AA}$  en  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  hasta  $a = 9.098 \text{ \AA}$  en  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ .

El objetivo principal de la presente memoria se centra en primer lugar en encontrar las claves estructurales responsables de los comportamientos luminiscentes con cambios drásticos de las propiedades luminiscentes en el caso de los compuestos de  $\text{Mn}^{2+}$  y variaciones poco significativas a pesar de las variaciones estructurales que presenta la serie de elpasolitas en el caso del  $\text{Cr}^{3+}$ . En segundo lugar establecer estrategias y pautas de modificación estructural que permitan alterar las propiedades ópticas de estos materiales, bien induciendo fotoluminiscencia en aquéllos que no la presentan inicialmente, o bien variando las características de la misma con el fin de aumentar la eficiencia luminiscente o cambiar su rango espectral de emisión y sintonía en aquellos materiales que son luminiscentes en condiciones ambiente.

### *Espectroscopia de luminiscencia de metales de transición.*

En general, los materiales luminiscentes presentan multitud de aplicaciones asociadas con la necesidad de hacer visible y cuantificable determinados fenómenos o mecanismos que, siendo difícilmente observables por otros métodos, dan lugar a fenómenos luminiscentes fácilmente detectables, y, en ocasiones, aplicables a dispositivos. En este sentido, la fotoluminiscencia permite poner de manifiesto la excitación de un material bien por excitación con radiación ultravioleta o visible de mayor energía (*downconversion*) o por radiación infrarroja de menor energía (*upconversion*). El primer mecanismo es el fenómeno encontrado en lámparas

fluorescentes, detectores de radiación UV o láseres de estado sólido [BLASSE, 1994; DI BARTOLO, 1968], mientras que el segundo, además de estas aplicaciones, puede utilizarse en detección infrarroja [AUZEL, 1973]. Dada la versatilidad de los materiales para absorber en una región espectral y emitir en otra diferente, los sistemas luminiscentes son utilizados como conversores espectrales, de interés, por ejemplo, en el aumento de la eficiencia de las células fotovoltaicas, filtros de radiación, centelleadores, fibras ópticas amplificadoras, etc.

Existen otras formas de luminiscencia cuyas aplicaciones son significativas, como la electroluminiscencia, base del funcionamiento de los LEDS y láseres de semiconductores; la radioluminiscencia, como fenómeno para observar haces de electrones (en pantallas, por ejemplo) u otro tipo de radiaciones como la radiación  $\gamma$ , neutrones o neutrinos; la termoluminiscencia, que es la base de la dosimetría, la técnica de datación y otras aplicaciones; etc. Todos estos fenómenos revelan la importancia de la luminiscencia no sólo en el ámbito científico sino en aplicaciones científico-técnicas con un fuerte impacto tecnológico, industrial y doméstico. Este último aspecto es relevante ya que los fenómenos luminiscentes ligados a lámparas de bajo consumo, LEDs de iluminación, paneles indicadores o monitores son dispositivos de consumo masivo y, consiguientemente, con una incidencia económica destacable.

Entre los dispositivos luminiscentes con metales de transición, podemos citar como ejemplo próximo al tema que nos ocupa el caso de las fluoritas impurificadas que se utilizan en el campo de centelleadores para detectores de radiación [VISSER, 1993]. Así mismo, sólidos impurificados como el  $\text{ZnS: Mn}^{2+}$ ,  $\text{CdSO}_4: \text{Mn}^{2+}$  o el  $\text{CaWO}_3: \text{Mn}^{2+}$  se emplean como fósforos para pantallas [BLASSE, 1995; BARTRAM, 1994] y cristales como el  $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$  o  $\text{Ti}^{3+}$  son materiales ampliamente utilizados como medios activos láser o sensores de presión y temperatura ( $\text{Cr}^{3+}$ ) [MOULTON, 1986; JAYARAMAN, 1983]. El uso de compuestos puros de iones de transición como sondas ópticas de presión o temperatura es un campo de interés incluso en materiales no luminiscentes, como el caso de los compuestos piezocroicos y termocroicos  $\text{CuMoO}_4$  y  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  [HERNÁNDEZ, 1998; VALIENTE 1997].

A pesar de la cotidianidad e importancia de los materiales luminiscentes, hoy en día aun no se conocen con detalle los criterios para juzgar *a priori* si un determinado material

presenta luminiscencia a una temperatura y presión dadas. Las propiedades luminiscentes de un material dependen en general de la estructura electrónica del ión ópticamente activo y de su interacción con el material en que se asienta. Además, el proceso de desexcitación de un estado excitado dado no se produce necesariamente en forma radiativa mediante la emisión de fotones, sino que pueden darse mecanismos alternativos de transferencia de energía en forma de vibraciones (calor) y transferencia de excitación a otros iones equivalentes (migración excitónica en materiales puros) o distintos (transferencia de excitación) presentes en el material. Estos factores hacen que el fenómeno luminiscente sea la consecuencia de una competición compleja entre los diferentes mecanismos radiativos y no radiativos cuyo balance es, en general, un problema de difícil resolución debido a la variedad y complejidad de los procesos involucrados. Este problema aún se acentuaría más si dicho balance hubiera de hacerse *a priori* únicamente en función de las características estructurales del material en unas condiciones termodinámicas dadas.

Este trabajo pretende profundizar en la comprensión a nivel microscópico de los mecanismos que gobiernan los fenómenos luminiscentes en materiales aislantes, centrándonos para ello en los iones de transición  $Mn^{2+}$  y  $Cr^{3+}$  como unidades ópticamente activas (sistemas localizados). La configuración electrónica de estos iones,  $3d^5$  y  $3d^3$ , respectivamente, proporciona una vasta estructura de estados electrónicos cuyo conocimiento es posible a través de los espectros ópticos. Además, su estructura electrónica contiene una valiosísima información acerca de la geometría de coordinación del ión, bien cuando forma parte de un cristal puro, como es el caso de los materiales puros objeto de investigación en la presente memoria:  $MnF_2$ ,  $K_2NaCrF_6$ ,  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$  o bien cuando es introducido como impureza en otro material como los materiales impurificados:  $CaF_2: Mn^{2+}$ ,  $Ca_{1-x}Sr_xF_2: Mn^{2+}$ ,  $BaF_2: Mn^{2+}$ ,  $Rb_2KGaF_6: Cr^{3+}$ ,  $Rb_2KScF_6: Cr^{3+}$ ,  $K_2NaAlF_6: Cr^{3+}$  y  $K_2NaGaF_6: Cr^{3+}$ . El establecimiento de correlaciones entre las propiedades ópticas y la estructura se convierte en la estrategia principal del trabajo que aquí se presenta para ahondar en el conocimiento de los fenómenos relacionados con un aumento y control de la eficiencia luminiscente de materiales.

*Estrategias de investigación. Materiales investigados.*

Las fluoritas impurificadas  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0 - 1$ ),  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  y el compuesto puro  $\text{MnF}_2$  son sistemas ideales para el establecimiento de correlaciones óptico-estructurales para el ión  $\text{Mn}^{2+}$ . Por un lado, y a pesar de las similitudes estructurales a lo largo de la serie, la luminiscencia del  $\text{Mn}^{2+}$  pasa de una eficiencia máxima en  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  a la pérdida completa de la luminiscencia a temperatura ambiente en  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  o incluso a baja temperatura en  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ , debido a los mecanismos de desexcitación multifonónica que tienen lugar en los iones  $\text{Mn}^{2+}$  aislados en el material. Además, el material concentrado  $\text{MnF}_2$  es muy luminiscente a baja temperatura aunque la fotoluminiscencia desaparece al aumentar la temperatura ( $T > 140 \text{ K}$ ) [HOLLOWAY, 1693], a causa de los procesos que conducen a la desexcitación no radiativa en compuestos concentrados de iones de transición. Por otro lado, conviene destacar que las estructuras tipo fluorita y rutilo de los compuestos  $\text{MF}_2$  facilitan el conocimiento y seguimiento de la evolución de la estructura local alrededor del ión  $\text{Mn}^{2+}$  presente en forma de complejos cubales  $\text{MnF}_8^{6-}$  y cuasi-octaédricos  $\text{MnF}_6^{4-}$ , respectivamente.

Por su parte, la serie de fluoroelpasolitas de  $\text{Cr}^{3+}: \text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}$  ( $\text{A} = \text{K, Rb, Tl}$ ;  $\text{B} = \text{Na, K}$ ;  $\text{M} = \text{Al, Ga, Sc, In, Cr}$ ) proporciona variaciones suaves de las propiedades ópticas a lo largo de la serie que contrastan con lo que cabría esperar habida cuenta de los importantes cambios de volumen a lo largo de la serie. En este sentido, el estudio de las variaciones de estructura local experimentadas por el complejo octaédrico  $\text{CrF}_6^{3-}$  resulta decisivo para entender el comportamiento óptico de estos sistemas.

Con el fin de profundizar en el conocimiento de los mecanismos que gobiernan la luminiscencia, este trabajo plantea una doble estrategia:

- 1) Establecimiento de correlaciones óptico-estructurales que relacionen la presencia de fenómenos no radiativos con la estructura del material y la geometría de coordinación local entorno al ión de transición (simetría y distancias de enlace).
- 2) Control de los fenómenos de desexcitación radiativos y no radiativos a través de modificaciones estructurales del material.

Con estos propósitos se han empleado distintas series de compuestos, técnicas de altas presiones y, en el caso del  $\text{MnF}_2$ , disminución del tamaño de la partícula hasta la escala nanométrica. Con ello pretendemos modificar y controlar las estructuras cristalinas, el número y la simetría de coordinación a través de cambios en la composición y mediante transiciones de fase por efecto de los cambios en composición, presión, temperatura y disminución del tamaño del grano. En este último caso, aparte de las modificaciones estructurales asociadas a la reducción del tamaño, este procedimiento permite conseguir partículas nominalmente puras del material. Tales efectos no son bien conocidos aún a pesar de la importancia que ello tiene en la confección de materiales ópticos avanzados.

Los cristales con  $\text{Mn}^{2+}$  seleccionados para este trabajo son los compuestos de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5$  y  $0.75$ ) y  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  con una concentración de impurezas de  $\text{Mn}^{2+}$  del 1% molar y el  $\text{MnF}_2$  de alta pureza [RODRÍGUEZ, 1985] en el que el  $\text{Mn}^{2+}$  forma parte de la red. Cada tipo de material investigado presenta mecanismos de desexcitación radiativa y no-radiativa característicos cuyo conocimiento es esencial para controlar y entender los cambios en las propiedades luminiscentes asociadas a las variaciones de la temperatura y la presión, que son el objeto de estudio del presente trabajo:

- En impurezas de iones de transición diluidas (aisladas) con los niveles localizados en el *gap* del material, el principal mecanismo responsable de la desaparición de la luminiscencia al aumentar la temperatura es la desexcitación multifonónica [STURGE, 1973]. En este proceso, el ión luminiscente excitado transita al estado fundamental de forma no radiativa mediante la creación de cuantos vibracionales (calor). Este tipo de mecanismos está activados térmicamente y su probabilidad está relacionada en gran medida con la interacción entre el ión luminiscente y el campo cristalino. Estos procesos son los que gobiernan la presencia o ausencia de luminiscencia en las fluoritas impurificadas con  $\text{Mn}^{2+}$ , en particular por qué a temperatura ambiente la fluorita  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  presenta una eficiencia luminiscente máxima ( $\eta \sim 1$ ), mientras que el compuesto  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  no es luminiscente a temperatura ambiente y el  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  no lo es a ninguna temperatura.

- En el caso de compuestos puros como el  $\text{MnF}_2$ , la presencia o ausencia de luminiscencia está gobernada por los mecanismos de transferencia de excitación entre los propios iones  $\text{Mn}^{2+}$  luminiscentes y entre  $\text{Mn}^{2+}$  y defectos e impurezas no luminiscentes [HENDERSON, 1989]. Estos fenómenos están activados térmicamente y de ahí que el  $\text{MnF}_2$  presente un comportamiento caracterizado por una alta eficiencia luminiscente a baja temperatura y sin embargo se transforme en un material no luminiscente a temperatura ambiente. El contenido de impurezas del material desempeña un papel crucial en las propiedades luminiscentes determinando la presencia o ausencia de la emisión y su naturaleza incluso para concentraciones de impurezas inferiores a las que pueden aparecer en los procesos de purificación de los materiales más puros ( $< 1$  ppm). El tipo y concentración de cada impureza es difícil de conocer debido al límite de sensibilidad impuesto por las técnicas espectroscópicas por lo que su detección y control no pueda realizarse de forma directa, siendo necesaria una ardua tarea de investigación.

Los materiales con  $\text{Cr}^{3+}$  elegidos para el trabajo pertenecen a la serie de fluoroelpasolitas  $\text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}$ . El interés por investigar esta serie radica en conocer cómo afectan los cambios estructurales del cristal a la anchura, posición e intensidad de la banda de emisión, así como a la dinámica del estado excitado del  $\text{Cr}^{3+}$ , que presenta una alta eficiencia luminiscente. Algunos de estos materiales se emplean como medio activo de láseres sintonizables:  $\text{K}_2\text{NaMF}_6: \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}$  [MORRISON, 1992];  $\text{LiCaAlF}_3: \text{Cr}^{3+}$  [PAYNE, 1989] y  $\text{LiSrAlF}_3: \text{Cr}^{3+}$  [CHASE, 1990]. Los parámetros que definen la banda de emisión, antes mencionados, así como el desplazamiento de Stokes, resultan claves para conocer sus prestaciones como medio activo y de ahí que su dependencia con la estructura de la elpasolita sea esencial para optimizar sus cualidades. En este sentido, conviene destacar que una estimación simple basada en una variación de campo cristalino (10Dq) como  $10\text{Dq} \propto a^{-5}$ , tal y como se pone de relieve en los trabajos de Drickamer [DRICKAMER, 1973] sobre óxidos  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impurificados con iones de transición  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , nos llevaría a pensar que el paso de  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6: \text{Cr}^{3+}$  ( $a = 9.089 \text{ \AA}$ ) a  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6: \text{Cr}^{3+}$  ( $a = 8.093 \text{ \AA}$ ) implicaría un aumento de campo cristalino sobre el  $\text{Cr}^{3+}$  de un 45%. Sin embargo, la variación de 10Dq observada experimentalmente en estos compuestos es tan sólo de un 5 %.

En este trabajo nos proponemos desarrollar una investigación sistemática con el fin de establecer las pautas estructurales que explican estos comportamientos, así como un estudio del desplazamiento de Stokes con el parámetro de malla, cuya dependencia aún no se conoce de forma precisa. El conocimiento de dichos parámetros puede proporcionar las claves que conduzcan a una mayor eficiencia luminiscente del  $\text{Cr}^{3+}$  en las condiciones espectroscópicas deseadas. A lo largo de la serie podemos distinguir los compuestos puros de  $\text{Cr}^{3+}$ :  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  y  $\text{Tl}_2\text{KCrF}_6$  y los materiales impurificados  $\text{A}_2\text{BMF}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$ , A = K, Rb, Tl; B = Na, K; M = Al, Ga, Sc, In ( $[\text{Cr}^{3+}] \sim 1$  % molar). El estudio espectroscópico y estructural de los materiales puros resulta fundamental para el establecimiento de correlaciones entre las propiedades ópticas y la estructura local del centro luminiscente  $\text{CrF}_6^{3-}$  puesto que, a diferencia de los materiales impurificados, la distancia de enlace  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  se puede determinar mediante técnicas de difracción de rayos X. Un hecho relevante de esta serie, es que el ión  $\text{Cr}^{3+}$  presenta un campo cristalino muy próximo al punto de cruzamiento de los estados excitados  $^4\text{T}_{2g}$  y  $^2\text{E}_g$ . Dicha proximidad produce efectos importantes en los espectros ópticos de absorción (resonancia Fano) y luminiscencia (tiempo de vida y anchura espectral). Las técnicas de alta presión son ideales para aumentar el campo cristalino e inducir el cruzamiento de estados excitados y consiguientemente los cambios en las propiedades luminiscentes que éste acarrea.

### *Estudios previos.*

Los estudios previos sobre las fluoritas impurificadas con  $\text{Mn}^{2+}$  se han centrado en la caracterización del  $\text{Mn}^{2+}$  como impureza sustitucional que ocupa el sitio de simetría cubal del  $\text{Ca}^{2+}$  a través de la técnica de excitación óptica [ALONSO, 1981] y de resonancia paramagnética electrónica [GEHLOFF, 1980; BARRIUSO, 1984; MARCO DE LUCAS, 1996]. El grupo de R. Alcalá del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón de la Universidad de Zaragoza – CSIC [ALONSO, 1981; DÍAZ, 1999] puso de manifiesto la desactivación de la luminiscencia a temperatura ambiente al pasar del  $\text{CaF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  al  $\text{SrF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  a través de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$ . El ión  $\text{Mn}^{2+}$  tampoco es luminiscente en  $\text{BaF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$ , ni a alta ni a baja temperatura [MARCO DE LUCAS, 1996; DÍAZ, 1999]. La dificultad para entender los mecanismos microscópicos

responsables de la pérdida de luminiscencia en los sistemas  $\text{MF}_2: \text{Mn}^{2+}$  al variar M: Ca  $\rightarrow$  Sr  $\rightarrow$  Ba plantearon la necesidad de llevar a cabo un estudio sistemático de correlación entre la estructura local del  $\text{Mn}^{2+}$  y su estructura electrónica a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  en función tanto de la temperatura como de la presión. En este sentido, el grupo de Altas Presiones y Espectroscopia de la Universidad de Cantabria inició una colaboración en el campo de las altas presiones con el grupo de R. Alcalá, fruto de la cual se realizaron los primeros estudios con este tipo de técnicas [GUTIÉRREZ, 1999; GUTIÉRREZ, 2001]. La necesidad de profundizar y completar este estudio con medidas precisas en función de la presión y temperatura, así como el desarrollo de modelos capaces de describir globalmente este fenómeno han motivado la realización del presente estudio, que culmina con la propuesta de una ley general que explica las propiedades luminiscentes de estos materiales en función de la temperatura, presión y composición, y que a nuestro juicio constituye una aportación relevante del presente trabajo.

En el caso de las fluoroelpasolitas con  $\text{Cr}^{3+}$ , la serie  $\text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}$  (A = K, Rb, Tl; B = Na, K; M = Al, Ga, Sc, In, Cr) ha sido estudiada estructuralmente [GUENGARD, 1994; FLEROV, 1998] por el grupo de A. Tressaud del Instituto de Química de la Materia Condensada de la Universidad de Burdeos (Francia), que nos ha proporcionado las muestras. Existe, además, una gran cantidad de estudios experimentales de caracterización [KNOX, 1961; SCHNEIDER, 1970; MASSA 1986; REBER 1989] y cálculos de estructura de estos compuestos [BARANDIARÁN, 1983; LUAÑA, 1989]. La estructura electrónica del  $\text{Cr}^{3+}$  en éstas y otras fluoro y cloro-elpasolitas ha sido también objeto de estudio en numerosos trabajos entre los cuales merecen destacarse los estudios de caracterización espectroscópica de Ferguson [WOOD, 1963] y Güdel [WENGER, 2001], el uso de  $\text{LiCaAlF}_3: \text{Cr}^{3+}$  y  $\text{LiSrAlF}_3: \text{Cr}^{3+}$  como materiales láser [PAYNE, 1989; CHASE, 1990], el estudio mediante técnicas de altas presiones por el grupo de Bartram, que muestra la transformación de la luminiscencia a bajas temperaturas debido al cruzamiento de estados excitados [DOLAN, 1986], así como cálculos y simulaciones de estructura electrónica en función de la geometría local [PUEYO, 1977; PIERLOOT, 1991; WOODS, 1993]. Existe, por consiguiente, una vasta bibliografía sobre estos compuestos, que proporciona sus parámetros espectroscópicos y estructurales, aunque conviene destacar que en buen número de publicaciones los datos estructurales referidos a la distancia  $\text{Cr}^{3+}-\text{F}^-$  no siempre son

consistentes. Así pues, el estudio de los fenómenos espectroscópicos luminiscentes de los compuestos de esta serie en relación con la estructura cristalina y local ha requerido una caracterización sistemática de los materiales puros  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  y  $\text{Tl}_2\text{KCrF}_6$  así como revisar y completar la caracterización espectroscópica de la serie [MARCO DE LUCAS, 1995].

El  $\text{MnF}_2$  es un material antiferromagnético ( $T_N = 67 \text{ K}$ ) que ha sido objeto de numerosas investigaciones desde el punto de vista estructural [PORTO, 1966; BAUR, 1986; DUFEK, 1993], magnético [DRAGER, 1977; DUFEK, 1993; ...] y óptico [HOLLOWAY, 1963; LOUDON, 1966; DI BARTOLO, 1987, TSUBOI, 1991], así como de las correlaciones magneto-óptico-estructurales puestas de relieve en los espectros ópticos a bajas temperaturas [HOLLOWAY, 1965; SELL, 1967; HOLZRICHTER, 1971; MACFARLANE, 1973]. El fenómeno de la pérdida de luminiscencia a temperaturas superiores a 140 K, la influencia de la temperatura en este proceso y el papel desempeñado por las impurezas presentes en el material de forma natural o introducidas de manera deliberada han sido ampliamente estudiadas desde hace 40 años [GREENE, 1968; FLAHERTY, 1973; WILSON, 1979; RODRÍGUEZ, 1985]. No obstante, los mecanismos responsables de la pérdida de luminiscencia aún no han sido caracterizados microscópicamente ni mucho menos controlados. Con el fin de esclarecer este comportamiento es necesario realizar un estudio sistemático del  $\text{MnF}_2$  bajo presión y en función del tamaño de partícula que proporcione las claves estructurales que controlan el proceso de desaparición de la luminiscencia a temperatura ambiente.

#### *Técnicas experimentales.*

A lo largo de este trabajo se han realizado experiencias de caracterización estructural mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman así como experiencias espectroscópicas de luminiscencia, excitación, absorción, medidas del tiempo de vida y espectroscopia resuelta en tiempo con el propósito de estudiar las variaciones de los parámetros característicos en función de la temperatura, la presión y, en el caso del  $\text{MnF}_2$ , el tiempo de molienda. Así mismo, se han elaborado una serie de modelos microscópicos con el fin de interpretar los fenómenos observados y realizado

simulaciones y ajustes a dichos modelos mediante programas de análisis y simulación, algunos de ellos implementados por nosotros mismos.

El empleo de técnicas espectroscópicas en los materiales objeto de estudio y las experiencias correspondientes en función de la presión y temperatura resultan fundamentales para estos sistemas fuertemente localizados en los que la estructura y la temperatura juegan un papel decisivo en la activación de los mecanismos de desexcitación tanto radiativa como no radiativa. Las técnicas de alta presión hidrostática permiten conocer las variaciones de los fenómenos luminiscentes con el volumen sin modificar la composición del material, lo que permite discernir los efectos propios de volumen de los asociados a cambios de composición en las series de compuestos que normalmente acarrear un cambio de volumen del material. Estas experiencias son igualmente decisivas para separar las contribuciones denominadas explícita e implícita de la variación de las propiedades ópticas con la temperatura, esto es, discernir si dicha variación es debida a un aumento de temperatura independientemente de la variación del volumen que ésta acarrea, o a la variación de volumen por el efecto de la dilatación térmica, o en qué medida ambos procesos se dan simultáneamente.

En nuestro caso concreto, las experiencias de presión resultan cruciales para comprobar si las variaciones de luminiscencia observadas a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  al sustituir Ca por Sr, o en la serie de fluoroelpasolitas con cromo  $\text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}$  (A = K, Rb, Tl; B = Na, K; M = Al, Ga, Sc, In, Cr), son debidas a la diferente naturaleza de los iones que componen el material o bien a la variación del volumen de malla y consiguiente cambio de la distancia de enlace,  $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^-$ , o  $\text{Cr}^{3+}-\text{F}^-$ , inducida por dicha sustitución (presión química). La disminución progresiva de los parámetros de malla al aplicar altas presiones hidrostáticas en estos compuestos es fundamental para esclarecer las leyes que gobiernan la variación de los parámetros que describen el comportamiento óptico de los materiales estudiados. Las técnicas de alta presión nos permiten, además, indagar sobre la transformación de la luminiscencia del  $\text{Cr}^{3+}$  en las fluoroelpasolitas debida al cruce de estados excitados provocado por el aumento del campo cristalino.

Las variaciones de presión y temperatura inducen, así mismo, transiciones de fase estructural que cambian drásticamente los parámetros de malla y la simetría en el cristal y, por ende, las distancias de enlace y número de coordinación de los iones involucrados

en los procesos luminiscentes. Este hecho favorece, como veremos, la transformación de un material inicialmente no luminiscente a temperatura ambiente en un material luminiscente por efecto de la presión, tal y como acontece en  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  o  $\text{MnF}_2$  [RODRÍGUEZ, 2003].

El uso de las técnicas espectroscópicas adaptadas para medidas en función de la presión y la temperatura ha requerido una importante labor de diseño y desarrollo de nuevos montajes experimentales. Dicha labor contempla tanto la implementación de las técnicas espectroscópicas convencionales a su uso con técnicas criogénicas y de calentamiento, como montajes especiales para el trabajo con micromuestras, siendo éste último, un aspecto crucial para el empleo de celdas de alta presión de yunques de diamante. Esta actividad experimental ha resultado decisiva para la obtención de resultados novedosos y de calidad, aunque para ello ha sido necesaria una intensa y decidida labor de puesta a punto, que en la mayoría de los casos proporcionaba resultados alejados del nivel óptimo de funcionamiento que se perseguía. La consecución de este objetivo de puesta a punto con los niveles de calidad exigidos requirió más del 50 % del tiempo dedicado a este trabajo, aunque su descripción en la memoria se reduce tan sólo a unas pocas páginas de la sección experimental que, sin embargo, tiene a nuestro juicio gran interés para los científicos relacionados con las técnicas de alta presión.

### *Estructura de la memoria*

La presente memoria está dividida en cinco capítulos:

El primer capítulo de introducción ofrece una panorámica de los objetivos perseguidos, las técnicas y estrategias seguidas para alcanzarlos y el grado de conocimiento y relevancia de los fenómenos involucrados en el momento de empezar este trabajo.

El segundo capítulo recoge los conceptos teóricos y modelos básicos utilizados en espectroscopia y que hemos utilizado en la interpretación de los resultados. En primer lugar, se introduce la aproximación de complejo y el modelo de campo cristalino como esquema básico para explicar la estructura electrónica de los sistemas localizados de iones de transición y las correlaciones estructurales. A continuación se abordan los procesos de interacción radiación-materia que son básicos para conocer cómo se

manifiestan los estados del sistema a través de los espectros ópticos, y su relación con los procesos de absorción y emisión, estos últimos responsables del fenómeno luminiscente. En este capítulo se aborda asimismo la dinámica de estados excitados, o lo que es lo mismo, las interacciones responsables de la transferencia de energía tanto por vías radiativas como no radiativas. Éste es, a nuestro juicio, el problema más intrincado y difícil que se aborda en esta memoria, pero cuyo conocimiento y análisis proporcionan las claves del control de la luminiscencia en estos y, en general, otros sistemas. Se incluye, además, un estudio sobre los diagramas de fase P-T y de las transiciones de fase estructurales de los cristales proyectadas sobre el complejo, analizando su influencia en las propiedades luminiscentes tanto a nivel de los materiales puros como impurificados. Este capítulo presenta los modelos generales que hemos desarrollado para explicar los fenómenos luminiscentes, aplicados a los compuestos investigados, lo cual ha requerido un trabajo de interpretación y, en ocasiones, de simulación, más allá de la simple búsqueda bibliográfica.

En el tercer capítulo se analizan las técnicas experimentales utilizadas así como los detalles de los montajes realizados y su puesta a punto. En particular, se hace hincapié en los prototipos desarrollados en esta memoria, relacionados con las técnicas de alta presión, bajas y altas temperaturas. En este capítulo se realiza un análisis exhaustivo de la información estructural disponible de los compuestos estudiados: parámetros estructurales y diagramas de fase P-T. Por último, se explican también los programas y algoritmos empleados para el análisis y simulación de los fenómenos investigados

Los resultados experimentales, su análisis e interpretación se ofrecen en el capítulo cuarto, que constituye el núcleo de la presente memoria, y en el que se describen las aportaciones originales más relevantes. La discusión se estructura en tres partes correspondientes a la serie de fluoritas  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ , la serie de fluoroelpasolitas  $\text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}$  y el compuesto puro  $\text{MnF}_2$ , respectivamente. Los resultados obtenidos se analizan conforme a los modelos descritos en el capítulo segundo, con la intención de ofrecer una interpretación consistente que permita ahondar en el conocimiento de los fenómenos luminiscentes. Este conocimiento adquirido se pone de manifiesto en la predicción de comportamientos cuya realización experimental permite demostrar la validez de la interpretación, así como la posibilidad de control que dicho conocimiento supone.

En el último capítulo se hace una recapitulación de las conclusiones más importantes de esta memoria y se proponen futuras líneas de trabajo en la dirección de la investigación realizada para esta tesis doctoral, algunas de las cuales se han plasmado recientemente en sendos proyectos de investigación del Plan Nacional de Materiales.

**Referencias:**

- ALONSO, P.J. y Alcalá, R. (1981), *J. Lumin.*, **22**, 321.
- AUZEL, F.E. (1973), *Proc. IEEE*, **61**, 758.
- BAUR, W.H. y Sharma, R.R. (1986), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, L229.
- BARANDIARÁN, Z. y Pueyo, L. (1983), *J. Chem. Phys.*, **79**, 1926.
- BARRIUSO, M.T. y Moreno, M. (1984), *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 165.
- BARTRAM, R.H., Weber, M.J., Lecoq, P., Ruchti, R.C., Woody, C. Yen W.M. y Zhu, R. (1994), *Scintillator and Phosphor materials*, Symp. Matter. Res. Soc., E.E.U.U.
- BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. (1994), *Luminescent Materials*, Berlin: Springer.
- BLASSE, G. (1995), *J. All. & Comp.*, **225**, 529.
- CHASE, L.L y Payne, S.A. (1990), *Optics & Photonics News*, **August**, 17.
- DI BARTOLO, B. (1968), *Optical Interactions in Solids*, London: John Wiley & Sons.
- DI BARTOLO, B., Danko, J. y Pacheco, D. (1978), *Phys. Rev. B*, **35**, 6386.
- DÍAZ, M., Lahoz, F., Villacampa, B., Cases, R., Sobolev, B. y Alcalá, R. (1999), *J. Lumin.*, **81**, 53.
- DOLAN, J.F., Kappers, L.A. y Bartram, R.H. (1986), *Phys. Rev. B*, **33**, 7339
- DRAGER, K. (1977), *Z. Naturforschung A*, **32A**, 163.
- DRICKAMER, H.G. y Frank C.W. (1973), *Electronic transitions and the high pressure chemistry and physics of solids*, Londres, Chapman & Hall.
- DUFEK, P., Schwarz, K. y Blaha, P. (1993), *Phys. Rev. B*, **48**, 12672.
- FLAHERTY, J.M. y Di Bartolo, B. (1973), *Phys. Rev. B*, **8**, 5232.
- FLEROV, I.N., Gorev, M.V, Aleksandrov, K.S., Tressaud, A., Granec J. y Couzi, M. (1998), *Mat. Sci. and Eng.*, **R24**, 81.
- GEHLOFF, W. y Ulrici, W. (1981), *Phys. Stat. Sol. B*, **102**, 11.
- GREENE, R.L., Sell, D.D., Feigelson, R.S., Imbusch, G.F. y Guggenheim, H.J. (1968), *Phys. Rev.*, **171**, 600.
- GUENGARD, H. (1994), *Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorées.*, Tesis doctoral, Universidad de Burdeos, 1.
- GUTIÉRREZ, R.E. (1999), *Procesos de desexcitación no radiativos en los materiales luminiscentes  $Ca_{1-x}Sr_xF_2: Mn^{2+}$  ( $x = 0 - 1$ ). Estudio mediante espectroscopia bajo presión*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- GUTIÉRREZ, R.E. Rodríguez, F. Moreno, M. y Alcalá, R. (2001) *Rad. Eff. & Def. in Sol.*, **154**, 287.
- HENDERSON, B. e Imbusch, G.F. (1989), *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford: Clarendon Press.
- HERNÁNDEZ, D. (1998) *Cambios en las propiedades ópticas de los compuestos  $NH_4MnCl_3$  y  $MnCuO_4$  sometidos a altas presiones*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- HOLLOWAY, W.W., Jr., Kestigian, M., NeWman, R. y Prohofsky, E.W. (1963), *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 82.
- HOLLOWAY, W.W., Jr., Prohofsky, E.W. y Kestigian, M. (1965), *Phys. Rev.* **139**, 954
- HOLZRICHTER, J.F., Macfarlane, R.M. y Schawlow, A.L. (1971), *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 652.
- JAYARAMAN, A., *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 65.
- KNOX, K. y Mitchell, D.W. (1961), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 253.
- LOUDON, R. (1966), *Adv. in Physics*, **17**, 243.
- LUAÑA, V. y Pueyo, L. (1989), *Phys. Rev. B*, **39**, 11093.
- MACFARLANE, R.M. y Luntz, A.C. (1973), *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 832.

- MARCO DE LUCAS, M.C., Dance, J.M., Rodríguez, F., Tressaud, A., Moreno, M. y Grannec, J. (1995), *Rad. Eff. & Def. in Sol.*, **135**, 19.
- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F., Moreno, M. y Baranov, P.G. (1996), *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 2457.
- MASSA, W. (1986), *Revue de Chimie Minerale*, **23**, 508.
- MORRISON, C.A. (1992), *Crystal Fields for transition-metal ions in laser host materials*, New York: Springer-Verlag.
- MOULTON, P.F. (1986), *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 125.
- PAYNE, S. A., Chase, L.L, Wilke, G.D. (1989), *J. Lumin.*, **44**, 167.
- PIERLOOT, K., Van Praet, E. y Vanquickenborne, L.G. (1992), *J. Chem. Phys.*, **96**, 4163.
- PORTO, S.P.S., Fleury, P.A. y Damen, T.C. (1966), *Phys. Rev.*, **154**, 522.
- PUEYO, L. y Richardson, J.W. (1977), *J. Chem. Phys.*, **67**, 3583.
- REBER, C. (1989), *Inorg. Chem.*, **28**, 3249.
- REINHARD, C. (2004), *Development of new light-emitting systems and photon upconversion in mixed transition metal/lanthanide compounds*. Tesis Doctoral, Universidad de Berna.
- RODRÍGUEZ, F. Moreno, M. Baruchel, J. y Henry, J.Y. (1985), *J. de Physique*, **46** (C7), 155.
- RODRÍGUEZ F., Hernández, I., Moreno, M. and Alcalá, R. (2003), *J. Chem. Phys.*, **119**, 8686.
- SELL, D.D., Greene, R.L. y White, R.M., *Phys. Rev.*, **158**, 489.
- SCHENEIDER, S. (1970), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **376**, 268.
- STURGE, M.D. (1973), *Phys. Rev. B*, **8**, 6.
- TSUBOI, T., Silfsten, P. y Laiho, R. (1991), *Phys. Rev. B*, **43**, 1135.
- VALIENTE, R. (1997), *Espectroscopia de transferencia de carga en sistemas de cobre. Correlaciones estructurales*, Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- VISSER, R. (1993), *Energy Transfer in Fluoride Scintillator*, Tesis Doctoral, Universidad de Delft.
- WENGER, O.S. y Güdel, H.U. (2001), *J. Chem. Phys.*, **114**, 5832.
- WILSON, B.A., Yen, W.M., Hegarty, J. e Imbusch, G.F. (1979), *Phys. Rev. B*, **19**, 4238.
- WOOD, D.L., Ferguson, J. Knox, K. y Dillon J.F., Jr. (1963), *J. Chem. Phys.*, **39**, 890.
- WOODS, A.M., Sinkovits, R.S., Charpie, J.C., Huang, W.L., Bartram, R.H. y Rossi, A.R. (1993), *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 543.

## Capítulo 2

### Modelos Teóricos.

#### 2.1. Aproximación de complejo.

Muchas propiedades electrónicas de materiales aislantes (cristalinos o amorfos) que contienen iones de metales de transición, M, bien como impurezas, o bien como constituyentes del propio material, dependen fundamentalmente de la estructura local del ión. Esto es, la naturaleza de los iones vecinos (ligandos, L) y la geometría del poliedro de coordinación correspondiente (simetría y distancias de enlace). La unidad  $ML_n$ , siendo n el número de coordinación, se conoce con el nombre de complejo y es, por consiguiente, la unidad fundamental para entender muchas propiedades electrónicas de un ión de metal de transición en un sólido aislante. Esta aproximación tiene mayor validez en tanto en cuanto el resto de la red cree un potencial esencialmente constante en la unidad compleja que forma el ion con sus ligandos. Los metales de transición, tienen orbitales de valencia de tipo d, que presentan una fuerte localización dentro del complejo. Los estados electrónicos asociados a la configuración  $d^n$  del ión metálico se verán alterados por la presencia de los ligandos a través del campo electrostático creado por éstos: *campo cristalino*. El papel principal que desempeña el resto de la red dentro

de esta aproximación es esencialmente ejercer un efecto de presión química entorno al ión de transición que determina la simetría y las distancias de enlace M-L.

Los ligandos junto al metal de transición presentan una determinada simetría puntual y, por consiguiente, el complejo está adscrito a un grupo puntual de simetría,  $G$ .  $G$  es el grupo matemático que contiene todas las posibles operaciones de simetría del complejo y en el que está definida la operación producto de operaciones de simetría. Cada nivel electrónico del complejo se transforma de una forma determinada bajo las diferentes operaciones de simetría del grupo puntual del complejo; de acuerdo con la nomenclatura de teoría de grupos, las propiedades de transformación de la función de onda asociada a un estado del complejo se caracterizan mediante una representación irreducible (*irrep*, o especie de simetría). Cada *irrep* presenta una degeneración intrínseca que será la misma que presenten los diferentes estados de energía asociados en el complejo como consecuencia de la invarianza del hamiltoniano del sistema bajo las operaciones de simetría del complejo, dada por la relación:

$$[H, S_i] = 0 \quad \forall S_i \in G, \text{ grupo de simetría puntual del complejo} \quad (2.1)$$

Estas relaciones juegan un papel decisivo a la hora de entender el tipo de niveles o estados involucrados en las transiciones electrónicas y explica cualitativamente las diferencias entre los espectros del ión libre (simetría esférica) y los espectros del ión formando un complejo  $ML_n$  con un grupo de simetría  $G$ .

La manera más simple y eficaz hasta el momento presente de estudiar la energía de las transiciones, la anchura y la intensidad de las bandas y líneas que aparecen en los espectros de complejos de metales de transición la proporciona el modelo de campo cristalino. Este modelo considera los efectos del campo creado por los ligandos sobre el ión de transición desde un punto de vista fenomenológico, es decir, ofrece una explicación de cómo se ven alterados los niveles del ión libre debido al efecto Stark que tiene lugar al ser introducido en el potencial debido al campo cristalino. Para ello, las variables que intervienen en el modelo (por ejemplo los parámetros de Racah  $B$  y  $C$  y el desdoblamiento de campo cristalino,  $10Dq$ , en simetría cúbica) se toman como parámetros fenomenológicos cuyo valor se determina a través de los valores experimentales de las energías de transición.

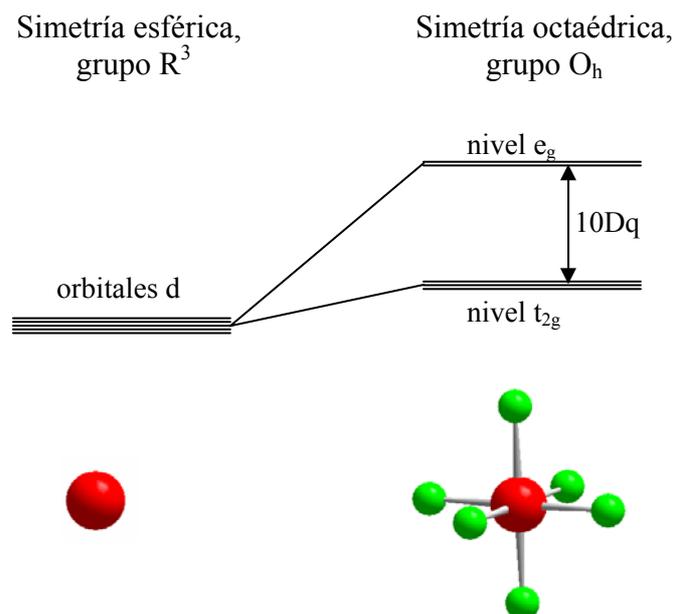
## **2.2. Teoría del campo cristalino y teoría de orbitales moleculares.**

### 2.2.1. Teoría del campo cristalino.

Por consideraciones de simetría se infiere que los estados del ión libre provenientes de una configuración  $d^n$  se desdoblan según la simetría del complejo [BALLHAUSEN, 1962]. La teoría del campo cristalino proporciona un esquema del desdoblamiento de los términos energéticos del ión metálico (orden, degeneración y energía de los términos desdoblados) de un ión de transición sometido al campo electrostático creado por los ligandos, dispuestos según la simetría del complejo y a una determinada distancia de enlace. El modelo de campo cristalino más simple contempla la aproximación de cargas puntuales, esto es, los ligandos se consideran cargas puntuales situadas a una distancia del ión central dada por la distancia de enlace M-L. En esta aproximación, los valores calculados del campo cristalino están infravalorados con respecto a los valores experimentales. Ello es debido a que esta aproximación no tiene en cuenta el efecto del enlace M-L sobre la energía de los términos electrónicos. No obstante, el modelo de campo cristalino resulta adecuado para analizar y predecir la energía de los estados electrónicos si las variables que intervienen en el modelo se utilizan como parámetros fenomenológicos que se obtienen a partir de los datos experimentales.

Consideremos un complejo de transición de simetría octaédrica. Los niveles 3d a un electrón del metal, que están degenerados en el ión libre, se desdoblan según las *irreps* del grupo de simetría correspondiente,  $O_h$ . Observando cómo se transforman las cinco funciones d ( $x^2-y^2$ ,  $3z^2-r^2$ ,  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ) bajo la acción de las operaciones de simetría del grupo, se desprende que los niveles  $x^2-y^2$ ,  $3z^2-r^2$  se transforman según la *irrep*  $e_g$  mientras que los niveles  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$  lo hacen según la *irrep*  $t_{2g}$ . Por tanto, los cinco orbitales 3d se desdoblarán en un orbital  $e_g$  doblemente degenerado y uno  $t_{2g}$  triplemente degenerado [BALLHAUSEN, 1962] (figura 2.1).

La diferencia de energía entre los niveles a un electrón,  $e_g$  y  $t_{2g}$  se denomina  $10Dq$ . Dentro de la teoría del campo cristalino,  $10Dq$  depende de la distancia entre el metal y el ligando,  $R_{M-L}$ , del tipo de ligando y de la carga.



**Figura 2.1.** Desdoblamiento de campo cristalino de los orbitales  $d$ . Los cinco orbitales  $d$  ( $3z^2 - r^2$ ,  $x^2 - y^2$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ), degenerados en el ión libre, se desdoblán en dos grupos de orbitales:  $t_{2g}$  ( $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ) y  $e_g$  ( $3z^2 - r^2$ ,  $x^2 - y^2$ ) en el complejo octaédrico  $ML_6$ . En el caso de un complejo cubal  $ML_8$ , el orden de energía de los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  se invierte:  $E(e_g) < E(t_{2g})$ . A la separación entre  $e_g$  y  $t_{2g}$  se la denomina desdoblamiento de campo cristalino,  $10Dq$ .

En la aproximación de cargas puntuales, esto es, si los ligandos se consideran como cargas puntuales situadas a una distancia  $R = R_{M-L}$ , el modelo de campo cristalino proporciona una variación de  $10Dq$  de la forma [BURNS, 1993]:

$$10Dq = Ze^2 \frac{5 \langle r^4 \rangle}{3 R^5} \quad (2.2)$$

donde  $Z$  es la valencia del ligando,  $e$  es la carga del electrón y  $\langle r^4 \rangle$  representa el valor medio de la posición del electrón a la cuarta potencia.

Variaciones de  $10Dq$  con  $R$  como  $R^{-5}$  similares a las predichas por el modelo se han encontrado experimentalmente en complejos  $MnF_6^{4-}$  [RODRÍGUEZ, 1986; HERNÁNDEZ, 1998] y en diversos óxidos impurificados con iones de transición como  $MgO$  y  $Al_2O_3$  impurificados con  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , etc. [DRICKAMER, 1973]. No obstante, esta variación como  $R^{-n}$  con  $n \sim 5$  se trata más bien de una coincidencia fortuita que de una confirmación experimental del modelo de cargas puntuales. La magnitud de  $10Dq$  que se deriva del modelo de cargas puntuales para, por ejemplo, complejos  $ML_6$  ( $M =$

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ) [FIGGIS, 1967] es un orden de magnitud inferior al medido experimentalmente  $10Dq \sim 1 - 3 \text{ eV}$  ( $10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ ) [LEVER, 1984]. La naturaleza cuántica (distribución espacial y covalencia) del enlace M-L en el complejo es decisiva a la hora de entender el valor del campo cristalino determinado experimentalmente.

### 2.2.2. Diagramas de Tanabe-Sugano.

La energía de los términos electrónicos provenientes de una configuración  $d^n$  en un complejo de transición se puede calcular fenomenológicamente a través del modelo de campo cristalino considerando que la energía de cada término viene dada en función de los parámetros de Racah A, B y C y del desdoblamiento de campo cristalino,  $10Dq$ , tomados como parámetros semiempíricos (los parámetros de Racah [RACAH, 1942, 1943, 1949] están relacionados con las integrales de Slater, en cuyos términos se expresa la energía del estado correspondiente [SLATER, 1974]). Una manera de visualizar la estructura electrónica de los complejos de transición en el marco de la teoría de campo cristalino la proporciona los diagramas de Tanabe y Sugano [SUGANO, 1970]. En ellos, la energía de cada término se da en unidades de  $E/B$  en función de  $10Dq/B$  para una relación  $C/B$  dada (figura 2.2). Todos los iones con la misma configuración electrónica  $d^n$  en simetría octaédrica presentan el mismo diagrama de T-S para un valor dado del cociente  $C/B$ . En complejos tetraédricos o cubales, la configuración energética correspondiente se obtendría de forma análoga pero cambiando el signo de  $10Dq$  ya que los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  están invertidos respecto al orden de la figura 2.1.

La figura 2.2 muestra los diagramas de Tanabe-Sugano para una configuración  $d^5$  (iones  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ) y  $d^3$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) en una simetría octaédrica [TANABE, 1970].

Dentro de este esquema, los parámetros B, C y  $10Dq$  característicos de un complejo dado se determinan mediante el ajuste de las expresiones de las energías de los multipletes [GRIFFITH, 1961] a las energías experimentales obtenidas de los correspondientes espectros ópticos. En ocasiones (principalmente para iones  $d^5$ ) también se incluyen correcciones, como la de Trees y *seniority*, que introducen los parámetros  $\alpha$



### 2.2.3. Interacción espín-órbita.

#### *2.2.3.1. Mezcla de estados debido a la interacción espín-órbita.*

Los estados que se representan en el diagrama de Tanabe-Sugano, aunque pertenecientes a distintas *irreps* y con diferente multiplicidad de espín, pueden mezclarse entre sí como consecuencia de la interacción espín-órbita o por acoplamiento con determinados modos de vibración. La interacción espín-órbita levanta parcialmente la degeneración orbital de los estados y los separa en diferentes espinores según el correspondiente grupo doble de simetría orbital y de espín [GRIFFITH, 1961]. Los espinores pertenecientes a diferentes estados electrónicos del grupo orbital se pueden mezclar si se transforman según la misma *irrep* del grupo doble. Esto ocurrirá si la descomposición en representaciones irreducibles de los estados orbitales y de espín en el grupo doble tiene *irreps* comunes. La mezcla entre espinores será tanto más importante como mayor sea la interacción espín-orbita y menor sea la diferencia de energías entre los estados acoplados. Una consecuencia importante de la interacción espín-órbita en los espectros ópticos radica en que las transiciones entre estados que inicialmente podrían estar prohibidas por espín ( $S_f \neq S_{ex}$ ) se hacen permitidas si el producto de los espinores del estado fundamental y excitado se transforma como alguna de las componentes del momento dipolar eléctrico (DE) o magnético (DM). Otro fenómeno de interés en espectroscopia surge cuando la diferencia de energía entre espinores de la misma *irrep* se hace cero. En esta situación, la mezcla entre estados es máxima, dando lugar a un fenómeno de resonancia similar a la resonancia de Fermi que se denomina resonancia Fano [FANO, 1961]. Este fenómeno ocurre en las inmediaciones de los puntos de cruzamiento entre estados en los diagramas de Tanabe-Sugano.

En particular, esta situación tiene lugar en el caso del  $Cr^{3+}$  en un entorno octaédrico para un campo cristalino  $10Dq/B \sim 20 - 22$ . En las proximidades de este punto, los estados  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$ , prácticamente independientes de  $10Dq$ , se mezclan con el estado  ${}^4T_{2g}$ , cuya energía varía como  $10Dq$  (figura 2.2.b), dando lugar al fenómeno de resonancia Fano antes mencionado.

La interacción espín-órbita desdobra los estados dependiendo de su espín. Los estados  ${}^2E$  y  ${}^2T_{1g}$ , con  $S = 1/2$ , tienen una degeneración orbital doble y triple, respectivamente, y

una degeneración doble de espín. Sin embargo, el estado  ${}^4T_{2g}$  con  $S = 3/2$ , se descompone por efecto de la interacción espín órbita en los espinores con  $J = 5/2, 3/2$  y  $1/2$ . La interacción espín-orbita, mezclará los estados que contengan *irreps* comunes. En el grupo doble  $O^*$ , el estado  ${}^2E_g$  se transforma según la irrep  $\Gamma_8(U')$ , el estado  ${}^2T_{1g}$  tiene dos componentes:  $\Gamma_6(E')$  +  $\Gamma_8(U')$  y el estado  ${}^4T_{2g}$  tres:  $\Gamma_6(E')$  +  $\Gamma_7(E'')$  +  $2\Gamma_8(U')$ . Por consiguiente, todos los estados se pueden mezclar entre sí a través de la componente  $U'(\Gamma_8+\Gamma_8')$  y los estados  ${}^2T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$  también se pueden mezclar a través de la *irrep*  $\Gamma_6$ .

Para este análisis consideraremos, por simplicidad, únicamente la mezcla a través de las componentes  $\Gamma_8$  del estado  ${}^2E_g$  con los estados  ${}^2T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$ , despreciando la mezcla de los estados  ${}^2T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$  entre sí a través de  $\Gamma_6$ . Además, supondremos que los dos dobletes de espín están degenerados (esto es  $E({}^2E_g) = E({}^2T_{1g}) \sim 22B$ ). En este caso, el hamiltoniano que describe el sistema corresponde al hamiltoniano de campo cristalino más la interacción espín órbita:

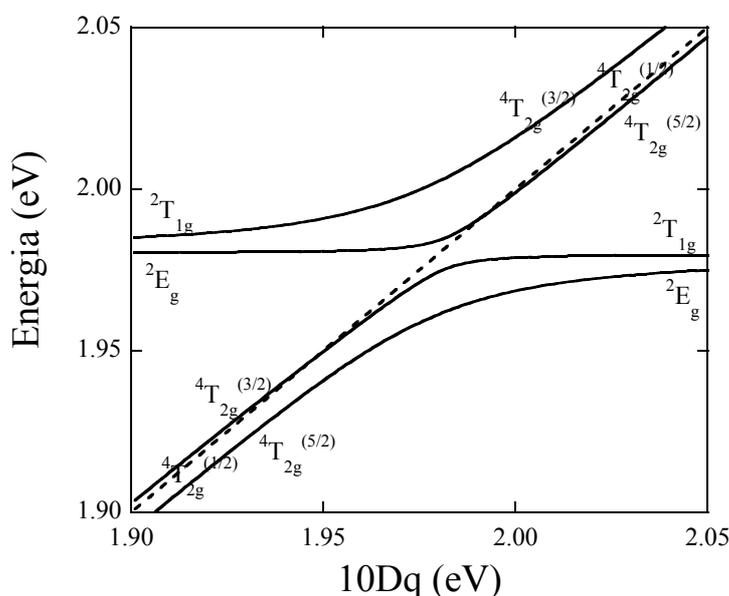
$$H_{SO} = \sum_k \xi_k \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k \quad (2.3)$$

La representación en los estados  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$  vendrá dado por los elementos de matriz del hamiltoniano,  $M_{ij} = \langle i | H_{SO} | j \rangle$ , donde  $i, j = {}^2E_g(\Gamma_8), {}^2T_{1g}(\Gamma_7 + \Gamma_8), {}^4T_{2g}^{(5/2)}(\Gamma_6 + \Gamma_8), {}^4T_{2g}^{(3/2)}(\Gamma_8'), {}^4T_{2g}^{(1/2)}(\Gamma_7)$  son los espinores desdoblados por la interacción que se mezclan entre sí.  ${}^4T_{2g}^{(1/2)}$  no se mezcla a través de  $U' = \Gamma_8 + \Gamma_8'$  con  ${}^2E_{1g}$  y  ${}^2T_{1g}$  por lo que en esta aproximación, la matriz representación de  $H = H_{CC} + H_{SO}$  en la componente  $U'$  es una matriz 4x4 de la forma [GRIFFITH, 1961]:

$$M_{ij}^{(\Gamma_8+\Gamma_8')} = \langle i | H_{CC} + H_{SO}^{U'} | j \rangle = \begin{matrix} & \begin{matrix} {}^2E_g(\Gamma_8) & {}^2T_{1g}(\Gamma_8) & {}^4T_{2g}^{(5/2)}(\Gamma_8) & {}^4T_{2g}^{(5/2)}(\Gamma_8') \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 22B & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}}\xi & -\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{5}}\xi \\ 0 & 22B & -\frac{1}{2\sqrt{5}}\xi & -\frac{1}{\sqrt{5}}\xi \\ -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}}\xi & -\frac{\sqrt{1}}{2\sqrt{5}}\xi & 10Dq - \frac{1}{6}\xi & 0 \\ -\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{5}}\xi & -\frac{1}{\sqrt{5}}\xi & 0 & 10Dq + \frac{1}{4}\xi \end{pmatrix} & \end{matrix} \quad (2.4)$$

Obsérvese que la matriz  $\langle i | H_{so} | j \rangle$  dada por 2.4 tiene traza nula cuando se consideran las degeneraciones de cada estado. Ello implica que el centro de gravedad de los estados no se modifica por efectos de la interacción espín órbita

En lo que sigue, aplicaremos estas ideas para analizar el efecto de la interacción espín-órbita en el punto de cruzamiento de los estados excitados (ESCO) del ión  $\text{Cr}^{3+}$  y sus implicaciones en los espectros de absorción (excitación) y luminiscencia. Para ello, consideraremos por simplicidad que la energía correspondiente a la componente  ${}^4T_{2g}^{(1/2)}$  es  $E({}^4T_{2g}^{(1/2)}) = 10Dq$ .



**Figura 2.3.** Efecto de la interacción espín-órbita sobre el cruce de los estados  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$ , independientes de  $10Dq$ , con el estado  ${}^4T_{2g}$ , que varía como  $10Dq$ . En esta aproximación consideramos la mezcla a través de las irreps  $F_8(U')$  del grupo doble  $O^*$ , de la que resulta la matriz de mezcla  $M$  dada por (2.4). Los parámetros utilizados son: de  $B = 90 \text{ meV}$  ( $730 \text{ cm}^{-1}$ ),  $C/B = 4.48$  y  $\xi = 27 \text{ meV}$  ( $215 \text{ cm}^{-1}$ ) respectivamente, se corresponden aproximadamente con los valores de los parámetros de Racah para el complejo  $\text{CrF}_6^{3-}$  con  $10Dq = 22B = 1.98 \text{ eV}$  [WOOD, 1963; FERGUSON, 1971] y  $C/B$  y  $\xi$  del ión libre, respectivamente [GRIFFITH, 1961].

Los autovalores de la matriz 2.4 están representados en la figura 2.3 para los valores de  $B = 90 \text{ meV}$  ( $730 \text{ cm}^{-1}$ ),  $C/B = 4.48$  y  $\xi = 27 \text{ meV}$  ( $215 \text{ cm}^{-1}$ ) respectivamente, que se

corresponden aproximadamente con los valores de interés para el complejo  $\text{CrF}_6^{3-}$  en fluoroelpasolitas [WOOD, 1963; FERGUSON, 1971] y el ión libre [GRIFFITH, 1961], respectivamente. Obsérvese las repulsiones entre estados que se transforman según la misma *irrep* y la suave variación de las componentes en las proximidades del punto de cruce (figura 2.3). Es interesante reseñar que de las cinco componentes, la variación de la energía como  $E = 10Dq$  se verifica únicamente en la componente  ${}^4T_{1g}^{(1/2)}$ , mientras que las otras cuatro muestran una variación  $E = \alpha 10Dq$  con  $\alpha < 1$  entorno al punto de cruzamiento. Este hecho tiene importantes repercusiones a la hora de analizar la variación de la primera banda de absorción en función de  $10Dq$ , ya que previsiblemente no mostrará las dependencias esperadas para el estado  ${}^4T_{2g}$  como  $E({}^4T_{2g}) = 10Dq$ , sino que su variación será menos pronunciada. Cabe esperar que si tratamos de relacionar la variación de la energía de la primera banda con la distancia de enlace  $R_{\text{Cr-F}}$ , y dicha dependencia la expresamos de la forma  $E \propto R^{-n}$ , el exponente  $n$  será menor del valor esperado  $n = 5$  característico de la variación  $10Dq \propto R^{-5}$  encontrada en diversos óxidos impurificados con  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  [DRICKAMER, 1973].

### 2.2.3.2. Efectos de la interacción espín órbita sobre la probabilidad de transición entre estados.

Un aspecto que conviene tener en cuenta sobre la mezcla de estados es el hecho de la aparición de un nuevo conjunto de autofunciones, que es la base correcta para definir los valores propios de los distintos operadores que pueden actuar sobre los estados mezclados por la interacción espín-órbita. La elección de una u otra base para la descripción de la probabilidad de transición entre estados electrónicos puede tener importantes repercusiones a la hora de estudiar variaciones con la temperatura y la presión de magnitudes espectroscópicas como el tiempo de vida. La población térmica de cada estado será diferente según consideremos los estados multielectrónicos  ${}^{2S+1}\Lambda_i$  o los espinores  $\Gamma_i$  surgidos de la interacción espín órbita, por lo que la distribución de población no será la misma en ambas bases. En efecto, dicha población sería igual para todos los estados (proporcional a las degeneraciones respectivas) en el punto de cruzamiento empleando la base  ${}^{2S+1}\Lambda_i$  y, sin embargo, sería muy distinta en la base  $\Gamma_i$  considerando la interacción espín órbita, ya que a baja temperatura únicamente estaría poblado el espinor de más baja energía.

Para ilustrar estos efectos consideremos un caso análogo al anteriormente descrito: el cruce entre dos estados; uno estado,  ${}^4T_{2g}$ , que varía como  $10Dq$ , y otro que consideraremos la suma  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$ , independiente de  $10Dq$ , que denominaremos  ${}^2ET_g$ . La interacción espín-órbita da lugar a un conjunto de autovalores cuyas funciones propias son mezcla de ambos estados, y varían con  $10Dq$  tal y como se muestra en la figura 2.3. En una nueva aproximación, consideraremos, por simplicidad y claridad en los cálculos, que el estado  ${}^2ET_g$  tiene una degeneración  $g_{ET} = 10$  mientras que el estado  ${}^4T_{2g}$ ,  $g_T = 12$ . Consideraremos también que de los 12 estados degenerados  ${}^4T_{2g}$ , sólo 10 se mezclan con el estado  ${}^2ET_g$  y los otros dos no se mezclan, manteniendo una variación de su energía  $E({}^4T_{2g}) = 10Dq$ . Estas aproximaciones suponen una representación simplificada de la gráfica de la figura 2.3 pero ilustran claramente el efecto de la interacción espín-órbita sobre la probabilidad de la transición radiativa,  $\tau_R^{-1}$ .

Los 10 espinores correspondientes a  ${}^2ET_g$  y a  ${}^4T_{2g}$  se mezclan en virtud de la interacción espín-órbita de modo que los estados que describen el sistema se obtienen al diagonalizar la matriz [BRAY, 2001]:

$$\begin{pmatrix} E({}^2ET_g) & V_{SO} \\ V_{SO} & E({}^4T_{2g}) \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

donde  $V_{SO}$  representa la energía de interacción espín-órbita.

La variación de la energía de la mezcla viene dada por los autovalores:

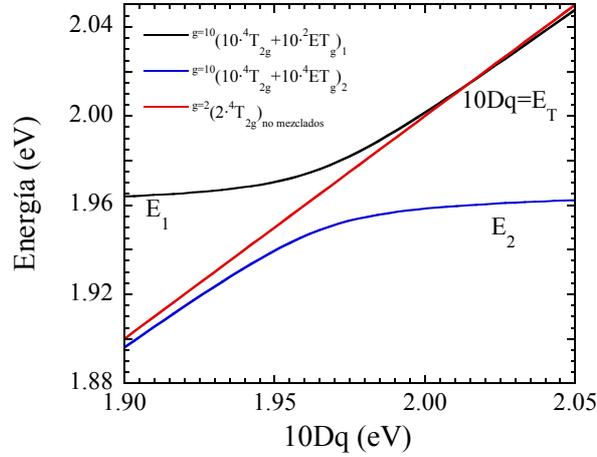
$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[ E({}^2ET_g) + E({}^4T_{2g}) \pm \sqrt{\Delta E^2 + 4V_{SO}^2} \right] \quad (2.6)$$

$$E_T = E_T = 10Dq$$

donde  $\Delta E = 10Dq - 22B$  es la diferencia de energías entre los estados  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^2ET_g$  ( $= {}^2E_g + {}^2T_{1g}$ ). Los autovalores  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_T = E_T$  están representados en la figura 2.4 frente a  $10Dq$ .

Una ventaja de esta descripción de la interacción espín-órbita estriba en que el parámetro  $V_{SO}$  que describe la interacción puede obtenerse experimentalmente a partir

de la estructura de la primera banda de absorción del  $\text{Cr}^{3+}$  desdoblada por efecto de la resonancia Fano [WOOD, 1963; FERGUSON, 1970].



**Figura 2.4.** Variación de los autovalores (energías) de los autoestados correspondientes a la mezcla del estado  ${}^2E_g + {}^2T_{1g}$  diez veces degenerado, con un estado  ${}^4T_{2g}$  descompuesto en una componente diez veces degenerada que se mezcla a través de la matriz de interacción, y otra componente doblemente degenerada que no se mezcla (ver texto). Se han empleado los valores  $E({}^2E_g) = E({}^2T_{1g}) = 1.965 \text{ eV}$  como corresponde al caso del  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  en el estado excitado (ver sección 4.2.5.2 de esta memoria) y  $V_{SO} = 27 \text{ meV}$  ( $215 \text{ cm}^{-1}$ ), valor del ión libre [GRIFFITH, 1961].

Las funciones de onda de los nuevos autoestados en la base formada por las funciones de onda originales viene dada por:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= c |{}^2ET_g\rangle + d |{}^4T_{2g}\rangle \\ \psi_2 &= d |{}^2ET_g\rangle - c |{}^4T_{2g}\rangle \\ T' &= |{}^4T_{2g}'\rangle\end{aligned}\quad (2.7)$$

donde  $\psi_1$  y  $\psi_2$  presentan degeneración  $g_1 = g_2 = 10$ , y  $T'$  es el espinor no mezclado  $|{}^4T_{2g}'\rangle$  con una degeneración  $g_{T'} = 2$ . Los coeficientes de mezcla  $c$  y  $d$  valen:

$$\begin{aligned}c &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{\Delta E}{\sqrt{\Delta E^2 + 4V_{SO}^2}} \right)^{1/2} \\ d &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{\Delta E}{\sqrt{\Delta E^2 + 4V_{SO}^2}} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (2.8)$$

Para calcular la dependencia de la probabilidad de transición  ${}^4T_{2g}, {}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  con la temperatura y  $10Dq$  vamos a emplear dos descripciones diferentes:

- 1) Modelo semiclásico que no tiene en consideración la mezcla entre los estados por espín-órbita y utiliza, por consiguiente, la base  $\{g=10E_g, g=12T_{2g}\}$ . En este modelo, la probabilidad de transición desde estados excitados del  $Cr^{3+}$  al estado fundamental  ${}^4A_{2g}$  para un valor del campo cristalino  $10Dq$  a una temperatura  $T$  dada, se obtiene como el promedio térmico de las probabilidades de transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}, \tau_{ET}^{-1}$ , y  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}, \tau_T^{-1}$ . La población relativa entre los estados  $g=10E_g$  y  $g=12T_{2g}$  viene dada por el factor de Boltzmann,  $(g_{ET}/g_T) \cdot e^{-\Delta E/k_B T}$ , con  $\Delta E = E({}^2E_g) - E({}^4T_{2g}) = E({}^2E_g) - 10Dq$ . La expresión para  $\tau^{-1}(T, 10Dq)$  es, por tanto:

$$\tau^{-1} = \frac{g_T \tau_T^{-1} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} + g_{ET} \tau_{ET}^{-1}}{g_T \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} + g_{ET}} \quad (2.9)$$

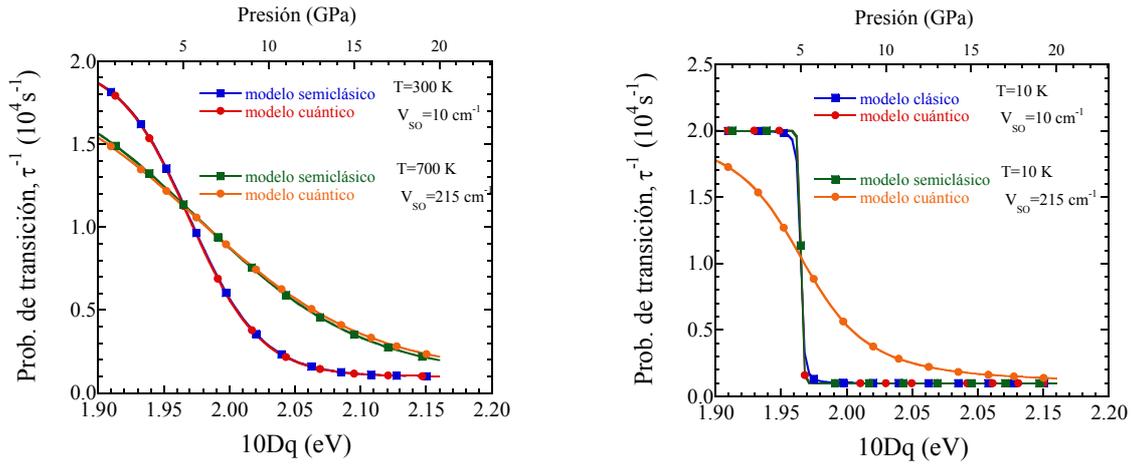
- 2) Modelo cuántico. Desde un punto de vista cuántico riguroso, la variación de la probabilidad de transición al aumentar la temperatura y  $10Dq$  se describe como el promedio térmico correspondiente de los valores asociados a los espinores  $g=10\psi_1, g=10\psi_2$  y  $g=2T'$ .

$$\tau^{-1} = \frac{g_1 \tau_1^{-1} e^{-\frac{\Delta E_1}{k_B T}} + g_T \tau_T^{-1} e^{-\frac{\Delta E_T}{k_B T}} + g_2 \tau_2^{-1}}{g_1 \cdot e^{-\frac{\Delta E_1}{k_B T}} + g_T \cdot e^{-\frac{\Delta E_T}{k_B T}} + g_2} \quad (2.10)$$

En esta expresión, las diferencias de energía entre los espinores son  $\Delta E_1 = E_1 - E_2 = \sqrt{\Delta E^2 + 4V_{so}^2}$  y  $\Delta E_T = E_T - E_2 = \frac{1}{2} \left( 10Dq - E_{ET} - \sqrt{\Delta E^2 + 4V_{so}^2} \right)$ , respectivamente, y las probabilidades de desexcitación radiativas desde  $\psi_1, \psi_2$  y  $T'$  vienen dadas por:

$$\begin{aligned}
 \tau_1^{-1} &= c^2 \tau_{ET}^{-1} + d^2 \tau_T^{-1} \\
 \tau_2^{-1} &= d^2 \tau_{ET}^{-1} + c^2 \tau_T^{-1} \\
 \tau_T^{-1} &= \tau_T^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

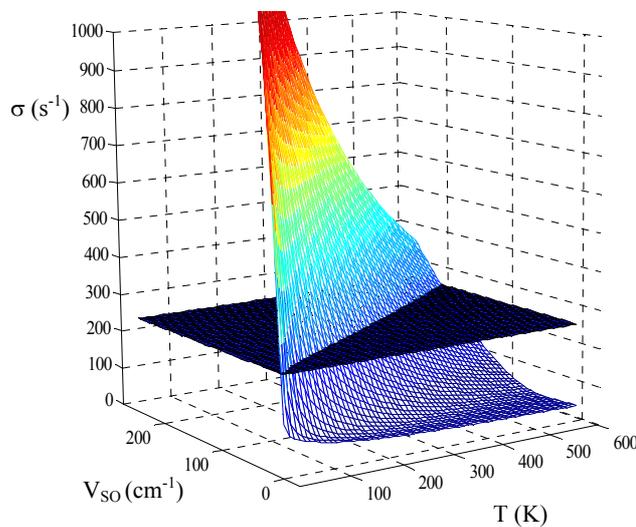
La figura 2.5 muestra las variaciones de la probabilidad de transición,  $\tau^{-1}$ , en función del parámetro  $10Dq$ ,  $\tau^{-1} \equiv \tau^{-1}(10Dq)$ .  $\tau^{-1}$  es función de  $10Dq$  debido al cambio que se origina en la diferencia de energías entre los estados  ${}^8{}^{10}E_{T_g}$  y  ${}^8{}^{12}T_{2g}$  (y consiguientemente en las de  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  y  $T'$ ) al variar  $10Dq$ :  $\Delta E \equiv \Delta E(10Dq) = 10Dq - 22B$ ,  $\Delta E_1 \equiv \Delta E_1(\Delta E) \equiv \Delta E_1(10Dq)$ ,  $\Delta E_T \equiv \Delta E_T(\Delta E) \equiv \Delta E_T(10Dq)$ . Asimismo, dado que  $10Dq$  varía con la distancia  $R_{Cr-F}$  y ésta con la presión a través de la ecuación de estado local del complejo, las variaciones de  $\tau^{-1}$  se pueden dar en función de la presión a través de la relación  $P \equiv P[10Dq(R_{Cr-F})]$ .



**Figura 2.5.** Descripción mecánico-cuántica y semiclásica de la probabilidad de desexcitación en los diferentes límites de altas y bajas temperaturas y de interacciones débiles y fuertes para valores de  $\tau_T^{-1} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{ET}^{-1} = 1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ , correspondientes a la fluoroelpasolita  $Rb_2KCrF_6$  (ver sección 4.2.5.2 de esta memoria). La representación en presión se ha realizado suponiendo la dependencia lineal  $P(\text{GPa}) = 77 \cdot 10Dq(\text{eV}) - 147$  encontrada en el compuesto  $Rb_2KCrF_6$  (ver sección 4.2.5.2 en el capítulo de resultados).

Una consecuencia importante de este análisis es que ambas descripciones coinciden si  $V_{SO} \ll k_B T$ , (mezcla pequeña entre estados o altas temperaturas), esto es, las poblaciones térmicas de los estados son iguales o muy próximas. Este comportamiento

es debido a dos efectos que se contrarrestan en una y otra descripción, proporcionando las mismas variaciones  $\tau^{-1}(10Dq)$ . En efecto, en la descripción semiclásica, al no considerar la interacción espín órbita, los estados “puros”  ${}^{g=10}E_{T_g}$  y  ${}^{g=12}T_{2g}$  están muy próximos entorno al punto de cruzamiento de estados excitados (ESCO), aunque las probabilidades  $\tau_{ET}^{-1}$  y  $\tau_T^{-1}$  tienen valores extremos. Este hecho contrasta con la descripción cuántica en la que los espinores están más separados y por tanto la población térmica está gobernada por los estados de menor energía, aunque en este caso la probabilidad  $\tau_1^{-1}$ , modulada por  $\tau_{ET}^{-1}$  y  $\tau_T^{-1}$ , tendrá valores intermedios. En tal caso, el producto de los factores térmicos por los coeficientes de mezcla en la base  $\{{}^{g=10}\psi_1, {}^{g=10}\psi_2, {}^{g=2}T\}$  será equivalente a la distribución de poblaciones de la base sin mezcla  $\{{}^{g=10}E_{T_g}, {}^{g=12}T_{2g}\}$  (obsérvese en la figura 2.5 cómo las dos descripciones coinciden para  $V_{SO} = 10 \text{ cm}^{-1}$  y  $T = 300 \text{ K}$ , y  $10 \text{ K}$  y a  $T = 700 \text{ K}$  y  $V_{SO} = 215 \text{ cm}^{-1}$ ). La razón por la que hemos analizados las dos descripciones clásica y cuántica se debe a que este hecho no ocurre cuando la interacción espín-órbita,  $V_{SO}$ , es mayor que  $k_B T$ ,  $V_{SO} > k_B T$  (ver figura 2.5, a  $T = 10\text{K}$ ,  $V_{SO} = 215 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 2.6.** Desviación entre el modelo mecánico-cuántico, (ec. 2.10) y el modelo semiclásico, (ec. 2.9) en función del parámetro  $V_{SO}$  de acuerdo con los modelos 1 y 2 a tres estados discutido en el texto y con los parámetros  $\tau_E^{-1}$  y  $\tau_T^{-1}$  dados en la figura anterior. El plano de corte representa una desviación de un 25% en términos de  $\tau_{ET}$  y del 1.25% en  $\tau_T$  (desviaciones del orden experimental, ver capítulo 4 sección 4.2.5.2).

La desviación entre una y otra descripción está representada en la figura 2.6 en función de  $V_{SO}$  y la temperatura,  $T$ . En la figura se observa que ambas descripciones proporcionan resultados muy próximos para un régimen de  $V_{SO}$  intermedios y débiles y temperaturas moderadas y altas, por lo que, en estos casos, el uso de la aproximación semiclásica será adecuada. La ventaja que tiene esta descripción con respecto a la descripción cuántica es que es posible correlacionar directamente las variaciones del

tiempo de vida,  $\tau$ , en función de  $10Dq$  con la estructura electrónica dada por el diagrama de Tanabe-Sugano y con ello, los efectos dinámicos ligados a la desexcitación radiativa con la estructura electrónica de  $Cr^{3+}$ .

En un esquema más exacto, habría que utilizar la descripción mecánico-cuántica a todos los subestados mezclados por la interacción espín-órbita, diagonalizando para cada componente  $\Gamma_i$  de la mezcla de los estados  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  la matriz  $M_{ij} = \langle i | H_{so} | j \rangle$  y considerando los dos estados  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_g$  de manera independiente. Por otra parte, los estados del complejo no son puramente electrónicos, sino vibrónicos y por tanto se verán afectados de forma diferente por la interacción espín-órbita dependiendo del modo vibracional acoplado (efecto Ham). Por ello resulta necesario calcular la interacción espín-órbita para cada estado y utilizarla en la nueva base, de modo que resolver el problema de forma rigurosa es muy complejo y se escapa del objetivo de la presente memoria. Por último, cabe señalar que la interacción espín-órbita real puede ser menor que la del ión libre puesto que en los estados excitados degenerados orbitalmente tiene lugar una reducción de la interacción espín-órbita como consecuencia del efecto Ham (ver sección 2.6.1).

#### 2.2.4. Teoría de orbitales moleculares.

La justificación del modelo de campo cristalino para describir la estructura electrónica de un complejo en función de los parámetros fenomenológicos de Racah B y C y del desdoblamiento de campo cristalino  $10Dq$  conlleva la realización de un análisis microscópico de primeros principios que incluya explícitamente los efectos de covalencia del enlace metal-ligando. Esta descripción constituye la teoría de campo ligando. Esta teoría considera, además del campo cristalino, el hecho de que los electrones están compartidos por el metal y los ligandos que forman el complejo. La teoría de orbitales moleculares se encuadra dentro de este nuevo esquema.

En la teoría de orbitales moleculares los niveles a un electrón del complejo tienen la simetría del complejo. Mediante el método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), las funciones de onda de dichos niveles se construyen a partir de funciones de onda con la misma simetría, del ión de transición y de los ligandos. Así pues, las

funciones tipo  $e_g$  y  $t_{2g}$  no son puramente del metal, sino que pueden describirse como combinaciones lineales de los orbitales del metal más los correspondientes del ligando:

$$\begin{aligned} |\Psi_{e_g}\rangle &= N_{e_g} ( |e_g\rangle - \alpha |L_{e_g}\rangle ) \\ |\Psi_{t_{2g}}\rangle &= N_{t_{2g}} ( |t_{2g}\rangle - \beta |L_{t_{2g}}\rangle ) \end{aligned} \quad (2.12)$$

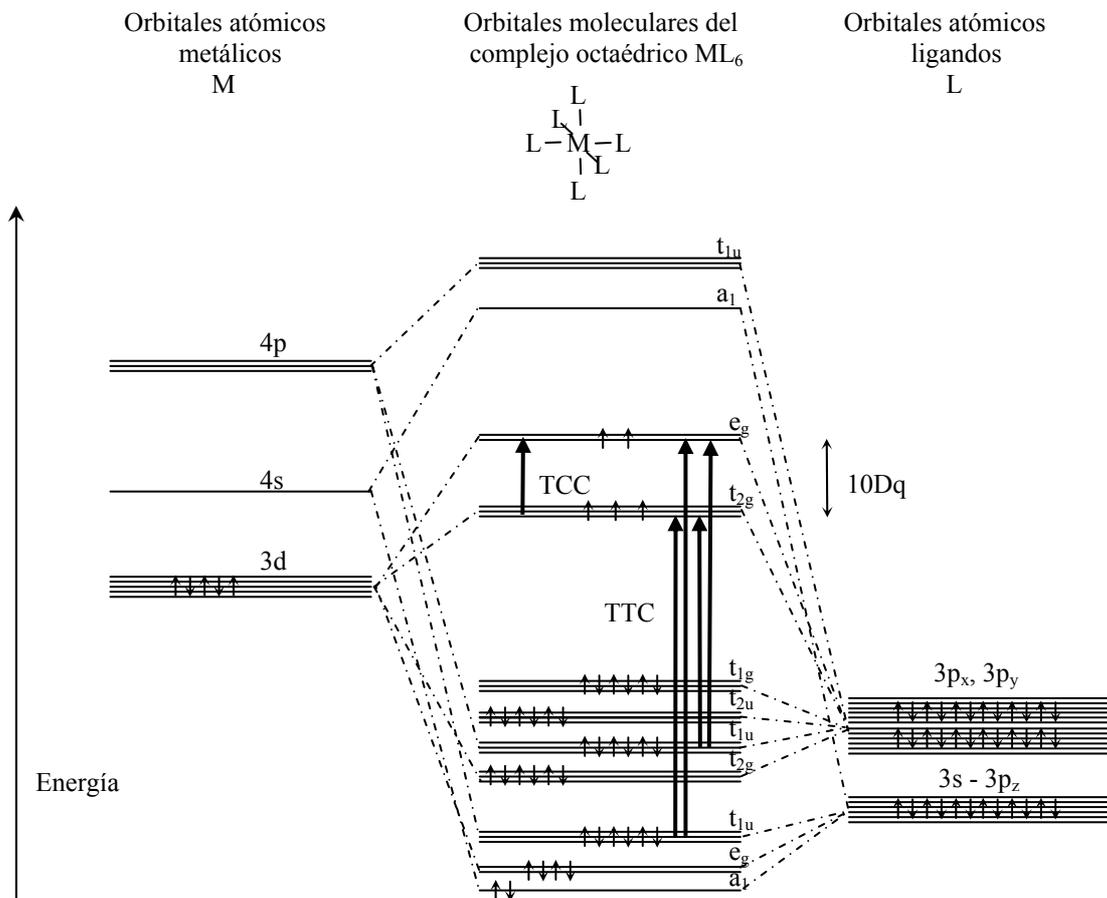
En esta teoría, las expresiones de las energías de los orbitales preponderantemente metálicos,  $\alpha, \beta \ll 1$ , coinciden exactamente con las expresiones de las energías atómicas en la aproximación  $N_{e_g} = N_{t_{2g}}$ , y los parámetros efectivos de Racah B y C vienen dados por  $B = B_0 N_{e_g}^4$ ,  $C = C_0 N_{e_g}^4$ , donde  $B_0$  y  $C_0$  los parámetros de Racah del ión libre [KOIDE, 1958]. La reducción de los valores de los parámetros de Racah en el complejo  $B < B_0$ ,  $C < C_0$ , se relaciona directamente con el coeficiente  $N_{e_g}^4 = N_{t_{2g}}^4$  y, por lo tanto, con el grado de covalencia del enlace M-L (efecto nefelauxético [KÖNIG, 1971]).

La figura 2.7 muestra el diagrama de orbitales moleculares correspondiente a un complejo de transición  $ML_6$  de simetría octaédrica, con M un ión con configuración electrónica  $3d^5$  y L un ión halogenuro. Obsérvese que además de los niveles d del ión metálico central desdoblados por efecto del campo cristalino ( $e_g$  y  $t_{2g}$ ) aparecen otros niveles provenientes de los niveles 2s y 3p de los ligandos y 4s y 4p del metal.

De acuerdo con este diagrama, las posibles transiciones entre niveles electrónicos que aparecen en los espectros ópticos son principalmente de dos tipos:

- 1) Transiciones de campo cristalino (TCC). Estas transiciones se producen cuando los estados involucrados modifican la configuración electrónica de los niveles desdoblados preponderantemente 3d del metal de transición. Obsérvese que esas transiciones involucran en primera aproximación niveles de la misma paridad, y, por tanto, están prohibidas por el mecanismo dipolar eléctrico (DE). Estas transiciones aparecen habitualmente en la región UV-VIS-NIR del espectro.

- 2) Transiciones de transferencia de carga (TTC). En este caso, los estados finales, denominados de transferencia de carga, son estados que corresponden a la transición electrónica desde niveles preponderantemente del ligando a los niveles preponderantemente d del metal. Estas transiciones involucran estados de distinta paridad y por tanto pueden estar permitidas por el mecanismo DE dando lugar a transiciones más intensas que las correspondientes a las de campo cristalino. Normalmente, las TTC tienen mayor energía que las TCC, y se sitúan en la región UV-VIS del espectro.



**Figura 2.7.** Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares de un complejo  $ML_6$  octaédrico ( $M$  metal  $3d^5$ ; alto espín). Las transiciones electrónicas de campo cristalino (TCC) y las de transferencia de carga (TTC), así como el valor del desdoblamiento de campo cristalino,  $10Dq$ , se han representado mediante flechas. Las flechas pequeñas representan los electrones con su estado de espín [DI BARTOLO, 1968]. Obsérvese que los orbitales antienlazantes preponderantemente metálicos  $e_g$  y  $t_{2g}$  aparecen desdoblados de forma análoga a como predice el modelo de campo cristalino. La escala de energía es arbitraria para ilustrar la estructura electrónica y las posibles transiciones.

### 2.3. Interacción radiación-materia

#### 2.3.1. Interacción radiación-materia. Relación entre fuerza de oscilador y coeficiente de absorción.

El hamiltoniano de un sistema formado por un electrón y un campo de radiación electromagnética viene dado por [DI BARTOLO, 1968]:

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 - e\phi + \frac{1}{8\pi} \int_V (E^2 + H^2) d^3r \quad (2.13)$$

donde  $\vec{p}$  es el momento cinético del electrón,  $\vec{A}$  es el potencial vector,  $\phi$  es el potencial electrostático,  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  representan el campo eléctrico y magnético de la radiación, respectivamente, y se integra en un volumen  $V$ . La cuantificación del campo electromagnético proporciona el operador de interacción radiación materia en función de los operadores destrucción y creación de fotones. La parte del hamiltoniano de interacción responsable de la absorción y emisión de un único fotón viene dada por:

$$H_{\text{int},1} = \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} = \frac{e}{m} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar}{\omega_k V} \right)^{1/2} \vec{\pi}_k^{\lambda} \cdot \vec{p} (a_k^{\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + a_k^{\lambda+} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}) \quad (2.14)$$

donde  $\omega_k$  es la frecuencia del fotón de vector de onda  $\vec{k}$ ,  $\vec{\pi}_k^{\lambda}$  es la polarización, y  $a_k^{\lambda}$  y  $a_k^{\lambda+}$  son los operadores de destrucción y creación de un fotón, respectivamente.

Considerando el campo electromagnético de la radiación como una perturbación respecto a la diferencia de energía de los estados involucrados en la transición, podemos calcular la probabilidad de transición entre dos estados electrónicos dados  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  para un determinado ión que absorbe o emite un fotón a partir de la regla de oro de Fermi:

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle a | H_{\text{int}} | b \rangle \right|^2 \rho(E) \quad (2.15)$$

con  $H_{\text{int}}$  el hamiltoniano de interacción correspondiente y  $\rho(E)$  la densidad de estados del campo de radiación.

En general, el hamiltoniano de interacción radiación-materia para un único fotón admite un desarrollo multipolar de la forma:

$$H_{\text{int}} = H_{\text{DE}} + H_{\text{DM}} + H_{\text{QE}} + \dots \quad (2.16)$$

donde

$$H_{\text{DE}} = e \vec{r} \cdot \vec{E} = \vec{\mu}_{\text{el}} \cdot \vec{E} \quad (2.17)$$

$$H_{\text{DM}} = \frac{e}{m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \vec{\mu}_{\text{mag}} \cdot \vec{B} \quad (2.18)$$

$$H_{\text{QE}} = \frac{1}{2} e (\vec{k} \cdot \vec{r}) (\vec{E} \cdot \vec{r}) \quad (2.19)$$

Las probabilidades de transición asociadas a estos mecanismos están en la relación aproximada: DE : DM : EQ  $\sim 1 : 10^{-5} : 10^{-6}$  [ATKINS, 1983; HENDERSON, 1989; BURNS, 1993]

Para una transición inducida por el mecanismo DE, la probabilidad de transición viene dada, entonces, por:

$$W_{\text{ab}} = W_{\text{a} \rightarrow \text{b}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{E^2}{3} \left| \langle \mu_{\text{el}}^{\text{ab}} \rangle \right|^2 \rho(\omega) \quad (2.20)$$

donde  $\rho(\omega)$  es la densidad de frecuencias, y el factor 1/3 corresponde al promedio orientacional del dipolo con la polarización del campo eléctrico y  $\langle \mu_{\text{el}}^{\text{ab}} \rangle$  es el elemento de matriz dipolar eléctrico  $e \cdot \vec{r}$  correspondiente.

La corrección de campo local en medios dieléctricos, esto es, considerar el campo introduce el factor de corrección  $(E/E_{\text{vac}})^2$ , que para cristales isótropos es [HENDERSON, 1989]:

$$\left(\frac{E}{E_{\text{vac}}}\right)^2 = \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \quad (2.21)$$

donde  $n$  es el índice de refracción del material y  $E_{\text{vac}}$  es el campo cristalino en el vacío.

La probabilidad de transición queda, por tanto:

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{\pi}{27\epsilon_0 \hbar^2} \left[ \frac{n^2 + 2}{n} \right]^2 \left| \langle \mu_{\text{el}}^{ab} \rangle \right|^2 u(\omega) \quad (2.22)$$

donde  $u(\omega)$  es la densidad de energía por unidad de  $\omega$  de la radiación incidente, que tiene la forma [ATKINS, 1983; HENDERSON, 1989]:

$$u(\omega) = 2 \cdot \epsilon_0 \cdot n^2 \cdot E^2 \rho(\omega) \quad (2.23)$$

y. Si los estados  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  tuvieran degeneraciones  $g_a$  y  $g_b$ , respectivamente, habría que corregir la expresión por el cociente de degeneraciones  $g_a/g_b$ .

Teniendo en cuenta que la fuerza de oscilador [ATKINS, 1983] de la transición de  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  está definida como:

$$f = \frac{2m\omega}{3e^2\hbar} \left| \mu_{\text{el}}^{ab} \right|^2 \quad (2.24)$$

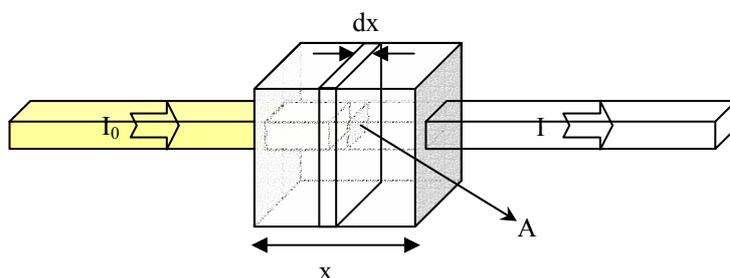
podemos relacionar esta magnitud, o lo que es equivalente, el elemento de matriz  $\left| \langle \mu_{\text{el}}^{ab} \rangle \right|^2$ , con el coeficiente de absorción asociado a la transición  $a \rightarrow b$ .

Para ello, consideremos un haz de luz de intensidad  $I(\omega) = \frac{c}{n} u(\omega)$  que se transmite a lo largo de un material isótropo y homogéneo de espesor  $x$ , tal y como se representa en la figura 2.8. La intensidad absorbida por un elemento de volumen  $A \cdot dx$  del material

(siendo  $A$  la sección del material sobre la que incide el haz de luz) debido a la transición  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$  viene dada por:

$$dI = -\frac{N\hbar\omega W_{a\rightarrow b}}{A} A dx \quad (2.25)$$

donde  $N$  el número de centros absorbentes por unidad de volumen.



**Figura 2.8.** Atenuación del haz de luz incidente (con una sección  $A$  y una intensidad  $I_0$ ) al atravesar un material de espesor  $x$ .

Sustituyendo 2.22 en 2.25 obtenemos:

$$dI = -N \frac{\pi\hbar\omega}{27\hbar^2\epsilon_0} \left( \frac{n^2 + 2}{n^2} \right)^2 \frac{g_b}{g_a} \left| \langle \mu_{el}^{ab} \rangle \right|^2 u(\omega) dx \quad (2.26)$$

$$dI = -N \frac{\pi\hbar\omega}{27\hbar^2\epsilon_0 c} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{g_b}{g_a} \left| \langle \mu_{el}^{ab} \rangle \right|^2 I \cdot g(\omega) dx \quad (2.27)$$

que es la deducción microscópica de la ley de Lambert-Beers [HENDERSON, 1989], considerando

$$dI = -k I dx \quad (2.28)$$

con  $k$  el coeficiente de absorción y  $g(\omega)$  la distribución espectral de la transición.

Comparando las expresiones 2.26, 2.27 y 2.28, se obtiene el coeficiente de absorción:

$$k(\omega) = N \frac{\pi \hbar \omega}{27 \hbar^2 \epsilon_0 c} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{g_b}{g_a} \left| \langle \mu_{el}^{ab} \rangle \right|^2 g(\omega) = N \frac{\pi e^2 f}{2 m \epsilon_0 c n} \frac{g_b}{g_a} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 g(\omega) \quad (2.29)$$

o, equivalentemente, la sección eficaz de absorción:

$$\sigma(\omega) = \frac{k(\omega)}{N} = \frac{\pi \hbar \omega}{27 \hbar^2 \epsilon_0 c} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{g_b}{g_a} \left| \langle \mu_{ab} \rangle \right|^2 g(\omega) = \frac{\pi e^2 f}{2 m \epsilon_0 c n} \frac{g_b}{g_a} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 g(\omega) \quad (2.30)$$

La aplicación práctica de esta expresión reside en que es posible obtener la fuerza de oscilador de la transición  $a \rightarrow b$  conocida la concentración de centros absorbentes,  $N$ , a partir del coeficiente de absorción obtenido de un espectro óptico, o viceversa: deducir la concentración de defectos o impurezas responsables de una transición electrónica a partir del correspondiente espectro de absorción óptica, conocida la fuerza de oscilador de la transición [HERNANDEZ, 2002, 2003].

En efecto, si integramos a todas las frecuencias, o sea, calculamos la integral

$\int_{\text{Banda}} k(\omega) d\omega$  a lo largo de toda la banda o línea de absorción, obtenemos:

$$\text{Área} = \int_{\text{Banda}} k(\omega) d\omega = \int_{\text{Banda}} N \frac{\pi \hbar \omega}{27 \hbar^2 \epsilon_0 c} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{g_b}{g_a} \left| \langle \mu_{ab} \rangle \right|^2 g(\omega) d\omega \quad (2.31)$$

Considerando que la anchura de la distribución espectral  $g(\omega)$  es muy inferior a la frecuencia de la transición,  $\omega_0$ , podemos extraer todos los términos de la integral, quedando la expresión de la forma:

$$\begin{aligned} \text{Área} &= \int_{\text{Banda}} k(\omega) d\omega = N \frac{\pi \hbar \omega_0}{27 \hbar^2 \epsilon_0 c} \frac{g_b}{g_a} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \left| \langle \mu_{ab} \rangle \right|^2 \int_{\text{Banda}} g(\omega) d\omega \\ &= N \frac{\pi \hbar \omega_0}{27 \hbar^2 \epsilon_0 c} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{g_b}{g_a} \left| \langle \mu_{ab} \rangle \right|^2 = N \frac{\pi e^2 f_0}{2 m \epsilon_0 c n} \frac{g_b}{g_a} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.32)$$

y se puede deducir que

$$f_0 = \text{Área}(\omega) \frac{18m\epsilon_0 c}{\hbar\pi e^2 N} \frac{g_b}{g_a} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} = \text{Área}(E) \frac{18m\epsilon_0 c}{\hbar^2 \pi e^2 N} \frac{g_b}{g_a} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \quad (2.33)$$

Donde las expresiones dadas son diferentes en función de que el espectro esté dado en función de la frecuencia angular,  $k(\omega)$ , o de la energía,  $k(E)$ , habida cuenta de la relación  $g^\omega(\omega) = \hbar \cdot g^E(E)$ . La ecuación 2.33 se conoce como ecuación de Smakula [HENDERSON, 1989] y es ampliamente utilizada para deducir la concentración de centros de color en materiales [HERNANDEZ, 2002, 2003] a partir de del espectro de absorción, conocida la fuerza de oscilador ó calculada mediante modelos apropiados.

### 2.3.2. Coeficientes de Einstein

Con el fin de establecer las relaciones entre el momento dipolar eléctrico de la transición (o la fuerza de oscilador asociada) con los coeficientes de Einstein, consideremos el formalismo de Einstein para describir los procesos de absorción y emisión de luz por la materia en un campo de radiación electromagnética [HENDERSON, 1989]. De acuerdo con este formalismo, la probabilidad de transición estimulada por la radiación es proporcional a la densidad de energía de la radiación a la frecuencia de la transición.

$$W_{ab} = B_{ab} u(\omega) \quad (2.34)$$

donde  $B_{ab}$  es el coeficiente de Einstein para la transición de absorción estimulada  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ . Por consiguiente, comparando con la expresión 2.22 se deduce:

$$B_{ab} = \frac{\pi}{27\epsilon_0 \hbar^2} \frac{g_b}{g_a} \left[ \frac{n^2 + 2}{n} \right]^2 |\langle \mu_{ab} \rangle|^2 = \frac{\pi e^2}{2m\epsilon_0 \hbar \omega} \left[ \frac{n^2 + 2}{3n} \right] \frac{g_b}{g_a} f \quad (2.35)$$

Igualmente, la probabilidad de emisión estimulada viene dada por:

$$W_{ba} = B_{ba} u(\omega) \quad (2.36)$$

con  $B_{ab}$  el coeficiente de Einstein para la transición de emisión estimulada de  $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$ . Si las degeneraciones de  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  son  $g_a$  y  $g_b$ , respectivamente, podemos escribir:

$$g_a B_{ab} = g_b B_{ba} \quad (2.37)$$

ya que  $g_a W_{ab} = g_b W_{ba}$ .

En el equilibrio térmico las poblaciones relativas de los estados  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$ ,  $N_a$  y  $N_b$ , respectivamente, vienen dadas por el factor de Boltzmann.

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{g_a}{g_b} \exp[(E_a - E_b) / k_B T] \quad (2.38)$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. En un sistema a dos estados, la población de equilibrio del estado de menor energía será siempre mayor que la del estado de mayor energía. Para conseguir dicho equilibrio en un campo de radiación es preciso introducir el coeficiente de emisión espontánea,  $A_{ba}$ , ya que sino las poblaciones serían proporcionales a las degeneraciones respectivas, independientemente de la temperatura. Así pues, el balance de absorción y emisión de fotones en el equilibrio está dada por:

$$B_{ab} u(\omega) N_a g_a = (B_{ba} u(\omega) + A_{ba}) N_b g_b \quad (2.39)$$

De manera que la variación de poblaciones de un estado y otro vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{dN_a}{dt} &= -N_a B_{ab} u(\omega) + N_b B_{ba} u(\omega) + N_b A_{ba} \\ \frac{dN_b}{dt} &= -\frac{dN_a}{dt} \end{aligned} \quad (2.40)$$

En el equilibrio,

$$\frac{dN_a}{dt} = -\frac{dN_b}{dt} = 0 \quad (2.41)$$

Y por lo tanto, usando la relación entre coeficientes, se obtiene, para el equilibrio:

$$u(\omega) = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \left[ \frac{g_b}{g_a} \frac{N_a}{N_b} - 1 \right]^{-1} \quad (2.42)$$

y comparando con la ley de Planck:

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega}{\pi^2 c^3} \left[ e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right]^{-1} \quad (2.43)$$

y con la ec. 2.39 obtenemos la relación:

$$A_{ba} = \frac{\hbar\omega}{\pi^2 c^3} B_{ab} \quad (2.44)$$

Por lo que volviendo a la ec. 2.35 resulta:

$$A_{ba} = \frac{\omega^3}{27\pi\epsilon_0\hbar c^3} \frac{g_b}{g_a} \left[ \frac{n^2+2}{n} \right]^2 \left| \langle \mu_{ab} \rangle \right|^2 = \frac{\omega^2}{2\pi\epsilon_0 m c^3} \left[ \frac{n^2+2}{3n} \right]^2 \frac{g_b}{g_a} f \quad (2.45)$$

### 2.3.3. Emisión espontánea. Tiempo de vida y forma de línea.

Las ecuaciones 2.40 se convierten, en ausencia de radiación,  $u(\omega) = 0$ , en:

$$\frac{dN_b}{dt} = -N_b A_{ba} \quad (2.46)$$

por lo que integrando obtenemos:

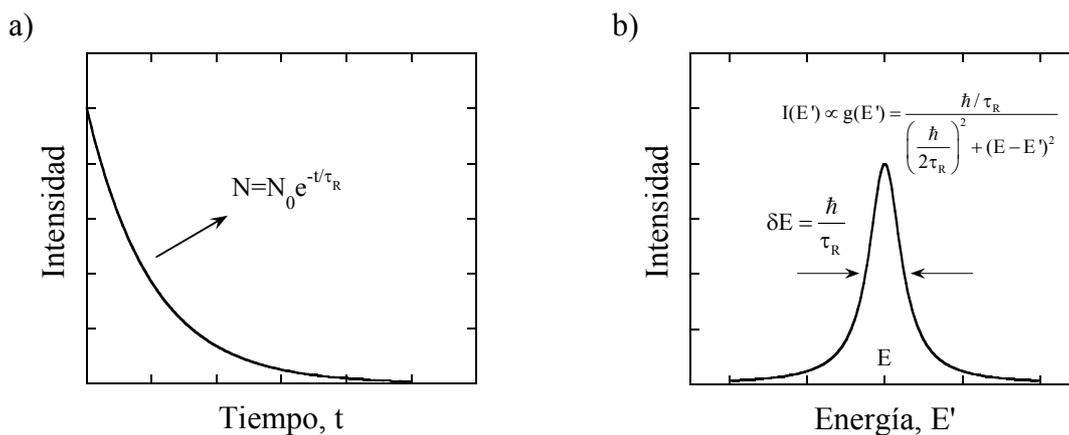
$$N_b(t) = N_b(0) \cdot \exp(-A_{ba}t) \quad (2.47)$$

De modo que la intensidad radiada por una población  $N_b$  debido a un proceso de emisión espontánea de  $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$  es de la forma:

$$I(\omega, t) = I(\omega, 0) \cdot \exp(-A_{ba}t) \quad (2.48)$$

Por lo que puede definir el tiempo de vida radiativo (fig. 2.9.a):

$$\tau_R^{-1} = A_{ba} \quad (2.49)$$



**Figura 2.9.** (a) Variación de la intensidad de luz emitida espontáneamente por un estado excitado  $b$  al decaer al estado fundamental  $a$ , con un tiempo de vida radiativo asociado  $\tau_R = A_{ba}^{-1}$ . (b) Forma Lorentziana del espectro asociado,  $I(E') \propto g(E')$ .

Ahora bien, siendo el tiempo de vida del estado excitado finito, se tiene que el estado excitado no es un estado estacionario. Ello implica que para estudiar su función de onda hay que introducir la variación temporal que se obtiene a partir de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. De este modo obtenemos para la función de onda  $\Psi(t, \vec{r})$

$$\Psi_b(t, \vec{r}) = \phi_b(\vec{r}) e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{-\frac{t}{2\tau_R}} = \phi_b(\vec{r}) e^{-i\omega t} e^{-\frac{t}{2\tau_R}} \quad (2.50)$$

Obsérvese que esta función de onda dependiente del tiempo cumple la condición:

$$|\Psi_b|^2 = |\phi_b|^2 e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad (2.51)$$

Para calcular la distribución espectral asociada a la extensión temporal de la función de onda podemos expresarla como combinación de las funciones  $\Psi_b(E)$ , base de funciones de onda solución de la ecuación de Schrödinger. Para ello es necesario introducir una distribución espectral de energías  $g(E)$  tal que:

$$e^{-\frac{iE}{\hbar}t} e^{-\frac{t}{2\tau_R}} = \int_0^\infty g(E') e^{-\frac{iE'}{\hbar}t} dE' \quad (2.52)$$

De la expresión 2.52 podemos extraer la distribución espectral  $g(E')$  a partir de la transformada de Fourier inversa:

$$g(E') = \int_0^\infty e^{\frac{iE'}{\hbar}t} e^{-\frac{t}{2\tau_R}} e^{-\frac{iE}{\hbar}t} dt = \frac{\hbar/\tau_R}{(E - E')^2 + (\hbar/2\tau_R)^2} \quad (2.53)$$

Y como la intensidad es proporcional a la distribución de frecuencias obtenemos para la intensidad en función de la energía es de la forma:

$$I_E(E') = \frac{I_E(0)}{\left(\frac{\hbar}{2\tau_R}\right)^2 + (E - E')^2} \quad (2.54)$$

o, equivalentemente en función de la frecuencia:

$$I_\omega(\omega') = \frac{I_\omega(0)}{\left(\frac{1}{2\tau_R}\right)^2 + (\omega - \omega')^2} \quad (2.55)$$

Así pues, obtenemos una forma de línea lorentziana para el espectro de emisión de un estado excitado que se desexcita de forma radiativa con un tiempo de vida  $\tau_R$ . El ancho de línea correspondiente a la distribución (Fig. 2.9.b) es  $\Delta\omega = 1/\tau_R = A_{ba}$ . La identificación de esta anchura con la probabilidad de desexcitación espontánea se asocia en ocasiones al principio de incertidumbre. La anchura en energía de la transición es  $\Delta E = \hbar\Delta\omega = \hbar/\tau_R$ . Por consiguiente, si el tiempo necesario para medir la energía del estado excitado,  $\Delta t$ , se identifica con el tiempo del tiempo de vida finito de dicho estado,  $\tau_R$ , se cumple:

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar\Delta\omega\tau_R = \hbar \quad (2.56)$$

Es importante subrayar que el tiempo de vida obtenido para estos procesos,  $\tau_R^{-1} = A_{ba}$ , es consecuencia de suponer que el proceso de desexcitación  $| b \rangle \rightarrow | a \rangle$  es exclusivamente por emisión espontánea. Si existen otros canales de desexcitación  $| b \rangle \rightarrow | a \rangle$  no necesariamente radiativos, o algún otro mecanismo de transferencia de energía de  $| b \rangle$  a otros centros (transferencia de excitación), la probabilidad de desexcitación será:

$$\tau^{-1} = \sum_{\substack{i=\text{procesos} \\ \text{no radiativos}}} \tau_i^{-1} + A_{ba} \quad (2.57)$$

Por lo tanto, la intensidad de emisión  $I(t, \omega)$  vendrá dada por

$$I(t, \omega) = \hbar\omega \frac{dN_b}{dt}(t) = \hbar\omega N_b(t)A_{ba} \quad (2.58)$$

con

$$N_b(t) = N_b(0)e^{-t/\tau} \quad (2.59)$$

Por tanto, la dependencia temporal de la emisión luminiscente viene dada por:

$$I(\omega, t) = I(0)e^{-t/\tau} \quad (2.60)$$

Siendo en general  $\tau \ll 1/A_{ba}$ .

#### **2.4. Sistemas localizados.**

Consideramos sistemas localizados a las entidades moleculares con extensiones espaciales del orden o inferiores al nanómetro. Los complejos moleculares localizados en un material cristalino pueden tener una composición elemental diferente o igual a la del material de partida. Por ejemplo, defectos extrínsecos o tipo impureza, como los complejos de metales de transición  $ML_n$  que se forman al impurificar materiales inorgánicos de halogenuros, ( $L = F, Cl, Br, I$ ), óxidos ( $L = O$ ), sulfuros ( $L = S$ ), con un ión de transición,  $M$ , moléculas o iones moleculares, u otro tipo de fases agregadas o precipitados que tienen una composición diferente de la del cristal en el que están inmersos. Los defectos intrínsecos tienen la composición elemental del material matriz y por tanto su detección en base a análisis elementales es difícil. La identificación y caracterización de defectos intrínsecos requiere el empleo de técnicas específicas de tipo óptico, magnético, elástico o de difracción sensibles al defecto. Un ejemplo de este tipo de defectos lo constituyen las vacantes o intersticiales, los centros  $F$  o  $V_k$ , las dislocaciones, o los efectos de apilamiento de carácter bidimensional o tridimensional.

No obstante, un sistema localizado puede también comprender las entidades moleculares que forman el propio cristal, si las propiedades del cristal consideradas se pueden describir en función de dichas unidades. Por ejemplo, los electrones  $1s$  de los átomos de hierro en el estado metálico se pueden considerar electrones localizados. Sin embargo, este no sería el caso para los electrones  $4s$  fuertemente deslocalizados y responsables en buena medida de las propiedades eléctricas del metal. Por consiguiente, los sistemas localizados no sólo se limitan a los defectos o impurezas en un cristal (sistemas localizados estructuralmente), sino que en ciertos casos, los sistemas puros también se pueden describir a partir de entes moleculares con un marcado carácter local.

La aproximación de complejo tiene particular relevancia en el estudio de sistemas localizados. Dicha aproximación considera al ente molecular localizado  $ML_n$  como unidad fundamental para explicar ciertas propiedades de un cristal. En particular, aquellas propiedades relacionadas con los estados de campo cristalino asociado a la configuración  $d^n$ , como es el caso que nos ocupa en la presente memoria.

Los modelos de sistemas localizados en cristales, bien sean defectos, impurezas, o unidades complejas localizadas en sistemas puros, pueden servir para explicar muchas propiedades estructurales, mecánicas, eléctricas o magnéticas de un material. La presencia de defectos e impurezas pueden modificar las propiedades de un determinado material bien sea añadiendo nuevas propiedades, o inhibiendo otras. Tal es el caso de los centros de color en haluros alcalinos, cristales inorgánicos impurificados como el  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  los cambios en propiedades mecánicas del diamante debidas a la presencia de centros de nitrógeno, las impurezas de Li o H en silicio como pasivadores de defectos e impurezas, etc. [ORGEL, 1957; SHERMAN, 1987; HENDERSON, 1989; RODRÍGUEZ, 2000;]

Los sistemas localizados característicos de los materiales estudiados en esta memoria son bien del tipo impureza como el complejo de metal de transición  $\text{MnF}_8^{6-}$  en el caso de las fluoritas de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  y  $\text{BaF}_2$  impurificadas con  $\text{Mn}^{2+}$ , las impurezas de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  etc. en  $\text{MnF}_2$  y el complejo  $\text{CrF}_6^{3-}$  en el caso de las fluoroelpasolitas impurificadas de la serie  $\text{A}_2\text{BMF}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$  o bien tipo intrínseco como el  $\text{CrF}_6^{3-}$  en  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  y las unidades complejas  $\text{MnF}_6^{4-}$  en  $\text{MnF}_2$ . Aunque la descripción general de la estructura electrónica se puede conocer con precisión sobre la base del complejo, será también necesario utilizar modelos en los que la descripción de las propiedades de tipo cooperativo requiere ir más allá del carácter local y tener en cuenta la interacción entre unidades complejas o estados de todo el cristal: excitones, fonones, magnones, etc.

## **2.5. Interacción electrón-vibración.**

### 2.5.1. Modelo de coordenada configuracional.

El hamiltoniano que describe el sistema electrón-vibración de un complejo de un metal de transición se puede escribir en función de las coordenadas electrónicas atómicas  $\vec{r}_i$  y las coordenadas de los núcleos  $\vec{R}_i$  [HENDERSON, 1989]:

$$H = H_{FI}(\vec{r}_i) + H_{CC}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) + V_I(\vec{R}_i) + \sum_i \frac{p_i^2}{2M_i} \quad (2.61)$$

donde  $H_{FI}(\vec{r}_i)$  es el hamiltoniano del ión libre,  $H_{CC}(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$  es el hamiltoniano de campo cristalino,  $V_I(\vec{R}_i)$  el potencial de interacción entre iones, y el último término es la energía cinética de los mismos. El término de campo cristalino, que depende de ambas coordenadas, representa la energía de interacción de los electrones d con los iones.

La aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer se basa en el hecho de que los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos. Por ello, la ecuación de Schrödinger

$$H \Phi^{(a)} = E_a \Phi^{(a)} \quad (2.62)$$

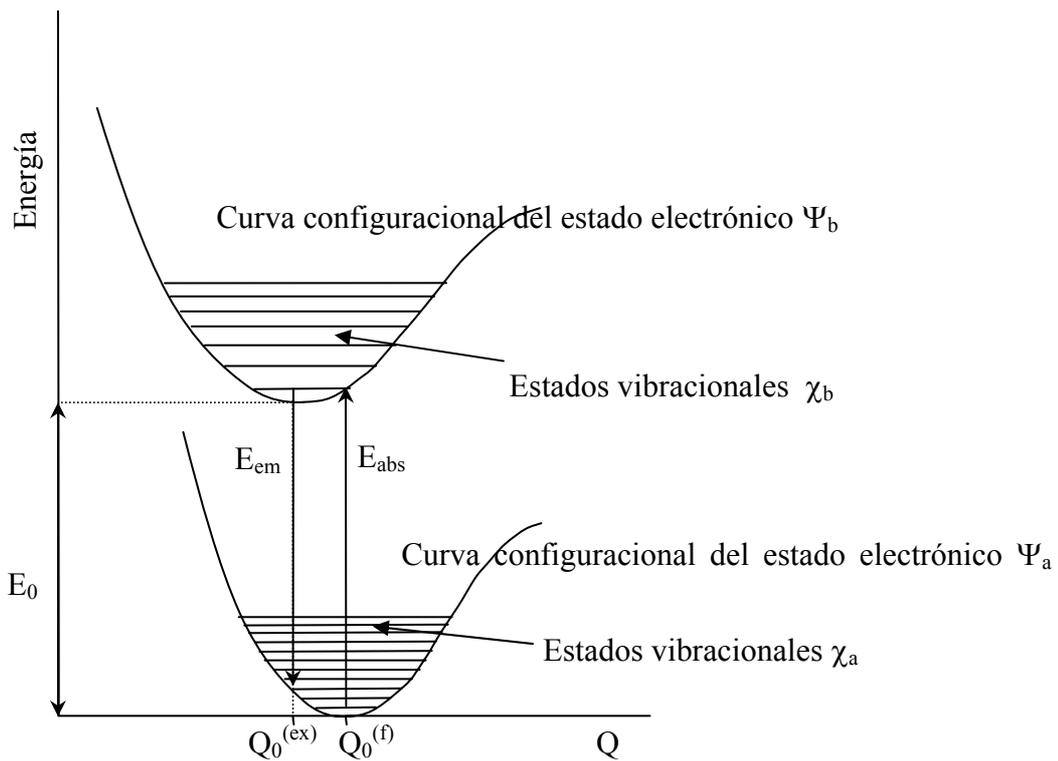
con H dado por 2.61, se resuelve fijando las distancias de los núcleos, que se toman como parámetros variables dentro de esta aproximación [HENDERSON 1989]. La energía electrónica del complejo en función de las coordenadas de los núcleos (o coordenadas normales del complejo) constituye lo que normalmente se denomina curva configuracional del sistema (figura 2.10).

En esta aproximación se puede separar el hamiltoniano 2.61 en dos términos: un hamiltoniano  $H_E$  que contiene el hamiltoniano electrónico y el potencial  $V_I(\vec{R}_i)$ :  $H_E = H_{FI} + H_{CC} + V_I$  y un término de energía cinética de los iones. Por consiguiente, las funciones propias de H,  $\Phi^{(a)}$ , se pueden separar en una parte electrónica que depende de

las coordenadas  $\vec{r}_i$  y  $\vec{R}_i$  y en una parte vibracional, que solo depende de las coordenadas nucleares, ya que se promedian para la parte electrónica (figura 2.10).

$$\Phi^{(a)}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \Psi_a(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \chi_a(\vec{R}_i) \quad (2.63)$$

donde  $\Psi_a$  representa la parte electrónica y  $\chi_a$  la parte vibracional. En el contexto de esta aproximación cabe una aproximación suplementaria, denominada aproximación estática, que consiste en tomar la parte electrónica de la función de onda para las coordenadas de equilibrio,  $\Psi_a(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \Psi_a(\vec{r}_i, \vec{R}_{0i})$ . Esta aproximación simplifica considerablemente el problema y describe bien la mayoría de los casos prácticos de interés en los que el acoplamiento electrón-ión es medio o débil [ZIMAN, 1972; RODRÍGUEZ, 2002].



**Fig. 2.10.** Diagrama configuracional para los estados electrónicos  $\Psi_a$  y  $\Psi_b$  en función de la coordenada normal del modo acoplado,  $Q$ . Obsérvense las diferentes curvas de energía de cada estado y los correspondientes niveles vibracionales. La separación en energías para dos niveles vibracionales dados es, en general, diferente en cada estado electrónico y distinta con cada estado si los potenciales no son armónicos puros.

Con el uso de estas aproximaciones, la ecuación de Schrödinger se reduce a una ecuación para los iones con una energía potencial

$$E^{(a)}(\vec{R}_I) = \langle \Psi_a | H_E | \Psi_a \rangle \quad (2.64)$$

$$\left[ \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E^{(a)}(\vec{R}_I) \right] \chi_a(\vec{R}_I) = E^{(a)} \chi_a(\vec{R}_I) \quad (2.65)$$

El uso de coordenadas normales, permite separar el hamiltoniano en términos que dependen sólo de una variable, con lo que la parte vibracional se puede factorizar en un producto de funciones de onda independientes a una sola coordenada (o más si el modo normal es degenerado). En un esquema con dos niveles, en el que el estado fundamental se caracteriza por una función de onda  $|\Psi_a\rangle = |f\rangle$  y el estado excitado por  $|\Psi_b\rangle = |ex\rangle$ , cada función de onda vibracional asociada,  $\chi$ , es factorizable en funciones que dependen únicamente de cada coordenada normal  $Q_i$  (modos normales).

### 2.5.2. Modelo armónico.

Dentro de un esquema perturbativo, podemos describir los cambios del hamiltoniano del complejo frente a variaciones de la geometría de coordinación producidas bien por vibraciones, en función de los modos normales, o bien por perturbaciones externas estáticas o dinámicas de la forma [RODRÍGUEZ 2002]:

$$H = H_0 + \sum_i \frac{\partial H}{\partial Q_i} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 H}{\partial Q_i \partial Q_j} Q_i Q_j + \dots \quad (2.66)$$

Donde  $H_0$  representa el hamiltoniano estático del complejo no perturbado. Consideremos una única coordenada normal o modo de vibración. La energía del complejo en su estado electrónico fundamental puede expresarse, hasta segundo orden, de la forma:

$$H = H_0 + \left( \frac{\partial H}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} Q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial Q^2} \right)_{Q=Q_0} Q^2 \quad (2.67)$$

Para sistemas reales la aproximación a un solo modo significa en muchos casos considerar únicamente el denominado modo respiratorio,  $Q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i (R_i - R_{0i})$ , donde  $N$  es el número de coordinación del ión metálico ( $N = 6$  para un complejo octaédrico y  $N = 8$  para un complejo cubal) y  $R_i$  y  $R_{0i}$  son las distancias de enlace del complejo perturbado y en el equilibrio, respectivamente.

Dado que la geometría de equilibrio del estado fundamental corresponde a un mínimo de la energía, ha de verificarse:

$$\left. \frac{\partial E^f}{\partial Q} \right]_{Q=0} = \left. \frac{\partial \langle f | H | f \rangle}{\partial Q} \right]_{Q=0} = 0 \quad (2.68)$$

Por lo que dentro de la aproximación armónica la energía del estado fundamental en función de la coordenada  $Q$  puede escribirse de la forma:

$$E^f(Q) = \langle f | H(Q) | f \rangle = \langle f | H_0 | f \rangle + \left\langle f \left| \frac{\partial H}{\partial Q} \right| f \right\rangle Q + \frac{1}{2} \left\langle f \left| \frac{\partial^2 H}{\partial Q^2} \right| f \right\rangle Q^2 \quad (2.69)$$

$$E^f(Q) = E_0^{(f)} + \frac{1}{2} K Q^2 = E_0^{(f)} + \frac{1}{2} \mu \omega_f^2 Q^2 \quad (2.70)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida,  $K = \left\langle f \left| \frac{\partial^2 H}{\partial Q^2} \right| f \right\rangle$  es la constante de fuerza asociada a la

vibración del modo  $Q$  y  $\omega_f = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ , la frecuencia angular de la vibración; el valor  $E_0^{(f)}$

suele tomarse como cero de energías:  $E_0^{(f)} = 0$ .

Si consideramos el complejo en un estado electrónico excitado caracterizado por la función de onda  $|ex\rangle$ , la energía del complejo en este estado vendrá dada, en esta aproximación, por el valor medio del hamiltoniano 2.67 sobre el estado  $|ex\rangle$ :

$$E^{ex}(Q) = \langle ex | H(Q) | ex \rangle = \langle ex | H_0 | ex \rangle + \langle ex | \frac{\partial H}{\partial Q} | ex \rangle Q + \frac{1}{2} \langle ex | \frac{\partial^2 H}{\partial Q^2} | ex \rangle Q^2 \quad (2.71)$$

$$E^{ex} = E_0^{(ex)} + AQ + \frac{1}{2} K' Q^2 \quad (2.72)$$

$E_0^{(ex)}$  es la energía del estado excitado para la configuración de equilibrio del complejo en el estado electrónico fundamental ( $Q = 0$ ),  $K'$  es la constante de fuerza del modo  $Q$  para el estado electrónico excitado y  $A$  es la constante de acoplamiento lineal electrónica.

Una consecuencia importante de este análisis es que la existencia de acoplamiento lineal entre el estado excitado y un modo normal  $Q$ ,  $A = \langle ex | \frac{\partial H}{\partial Q} | ex \rangle \neq 0$ , implica una variación en la geometría de equilibrio del complejo en el estado excitado. En efecto, el mínimo de energía para el estado excitado viene dado por:

$$\frac{dE^{(ex)}(Q)}{dQ} = 0 = A + K' Q_0^{(ex)} \Rightarrow Q_0^{(ex)} = -A/K' \quad (2.73)$$

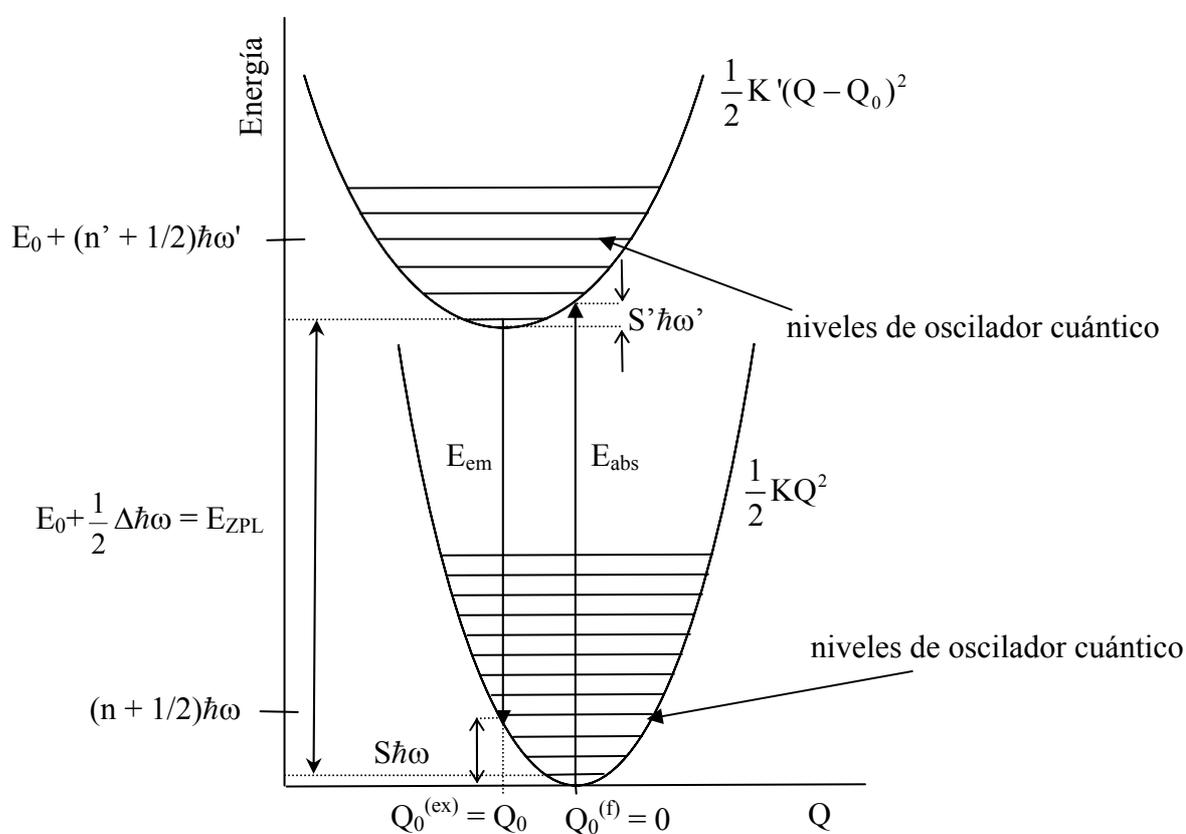
La existencia de dicho acoplamiento  $A \neq 0$  implica que la *irrep* del modo normal  $Q$ ,  $\Gamma_Q$  debe estar contenida en el producto de representaciones  $\Gamma_{ex} \otimes \Gamma_{ex}$ ,

$$\Gamma_Q \subseteq \Gamma_{ex} \otimes \Gamma_{ex} \quad (2.74)$$

donde  $\Gamma_{ex}$  es la *irrep* según la cual se transforma el estado electrónico excitado.

Obsérvese que el operador  $\frac{\partial H}{\partial Q}$  se transforma como la coordenada  $Q$ ,  $\Gamma_Q$ .

Una consecuencia importante de la condición 2.74 es que para estados orbitales singletes,  $A \neq 0$ , es posible si la vibración se transforma como la *irrep*  $A_{1g}$ . Obsérvese que, de acuerdo con la ec. 2.73, las curvas configuracionales, descritas mediante parábolas en la aproximación armónica, aparecerán desplazadas para el denominado modo respiratorio (fig. 2.11). Este desplazamiento se puede entender, equivalentemente, como resultante de la distinta distribución de carga asociada a cada estado electrónico, que modifica la interacción entre el ión metálico y los ligandos según el estado electrónico.



**Fig. 2.11.** Diagrama configuracional en la aproximación armónica.

Dentro de este modelo, la distancia de enlace en el estado excitado aumentará o disminuirá con respecto a la distancia de equilibrio del estado fundamental dependiendo del signo de  $A$ .

A partir de las ecuaciones 2.70 y 2.72 se puede escribir:

$$E^{(\text{ex})}(Q) = E_0 + \frac{1}{2} K'(Q - Q_0)^2 \quad (2.75)$$

donde  $E_0 = E_0^{(\text{ex})}(Q_0) - E_0^{(\text{f})}$  se denomina energía de cero fonón\* y  $Q_0 = Q_0^{(\text{ex})}$  es el valor de  $Q$  para la configuración de equilibrio del estado excitado (fig. 2.11).

El acoplamiento electrón-vibración se suele caracterizar mediante un parámetro adimensional denominado parámetro de Huang-Rhys,  $S$ , que es una medida de la estabilidad del estado excitado debido al acoplamiento en términos de  $\hbar\omega$ :

$$S\hbar\omega = \frac{1}{2} KQ_0^2 = \frac{1}{2} \frac{A^2}{K} \quad \Rightarrow \quad S = \frac{A^2 \mu^{1/2}}{2\hbar K^{3/2}} = \frac{A^2}{2\mu\hbar\omega^3} \quad (2.76)$$

El parámetro  $S$  se puede medir a través de los espectros ópticos y da una idea de la magnitud del acoplamiento electrón-vibración de un determinado estado electrónico. De acuerdo con el valor de  $S$  se pueden distinguir tres posibilidades:

- $S > 10$  se denomina límite de acoplamiento fuerte
- $S \lesssim 10$  supone un acoplamiento medio
- el límite  $S < 0.1$  se denomina de acoplamiento débil

La aparición de bandas en los espectros se puede explicar, según este esquema, dentro de la denominada aproximación de Franck-Condon. Ésta supone que las transiciones entre dos niveles electrónicos del sistema tienen lugar en una situación de complejo congelado, es decir, no hay cambios de la coordenada normal  $Q$  correspondiente al modo de vibración del complejo durante la transición electrónica. Esta aproximación se apoya en el hecho de que los tiempos característicos de vibración ( $\sim 10^{-13}$  s) son mucho mayores que los tiempos propios de los de la transición electrónica ( $\sim 10^{-15}$  s). Con esto, y dentro de la descripción estática del complejo, la energía de la transición dependerá no

---

\* En realidad, en un modelo cuántico, la energía de cero fonón es la energía  $E_0$  más la diferencia de energías entre el nivel  $n = 0$  en los niveles cuánticos vibracionales. En la aproximación armónica  $E_{ZPL} = E_0^{(\text{ex})} - E_0^{(\text{f})} + \Delta\hbar\omega/2$ , lo que incluye una energía adicional,  $\Delta\hbar\omega/2$ , respecto a  $E_0$ , donde  $\Delta\omega = \omega_{\text{ex}} - \omega_{\text{f}}$ , si las frecuencias en los estados fundamental y excitado son distintas.

sólo de la diferencia de energía entre los estados inicial y final, sino del valor de la coordenada configuracional  $Q$  en el instante de la transición. Este fenómeno hace que no exista una única energía de transición, sino una distribución de energías. En absorción, la energía estará distribuida en torno al valor  $E_{\text{abs}}$  (fig. 2.12) correspondiente a la energía de transición desde la posición de equilibrio del estado fundamental, que consideraremos posición  $Q = 0$  a la misma posición del estado excitado (fig. 2.11). En el proceso de emisión se parte del estado excitado en la posición de equilibrio  $Q_0$  y se pasa a la misma posición del estado fundamental, y la distribución de energía es en torno al valor de la energía  $E_{\text{em}}$  (figuras 2.11, 2.12). En este esquema se aprecia que el máximo de absorción tendrá siempre una energía superior al máximo de emisión. La diferencia de energía entre el máximo de absorción y de emisión,  $\Delta E_s = E_{\text{abs}} - E_{\text{em}}$ , se denomina desplazamiento de Stokes,  $\Delta E_s$ , y da una idea de la diferencia entre los acoplamientos electrón-vibración de los estados fundamental y excitado.  $\Delta E_s = S\hbar\omega + S'\hbar\omega'$  (fig. 2.12). Si las constantes de fuerza de los estados fundamental y excitado son idénticas ( $K = K'$ ) entonces  $\Delta E_s = 2S\hbar\omega$ , que es la expresión empleada habitualmente en el análisis de los espectros ópticos.

### 2.5.3. Bandas de absorción y luminiscencia. Factor de Franck-Condon.

Para estudiar las transiciones entre los estados electrónicos hay que tener en cuenta la descripción mecánico cuántica del complejo lo que implica la cuantización de los niveles vibracionales (movimiento de los iones), tal y como se muestra en las figuras 2.10 y 2.11. En esta descripción las funciones de onda propias del hamiltoniano 2.61 serán, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, productos de las funciones de onda electrónicas y vibracionales. Estas funciones se denominan vibrónicas y son de la forma:

$$|\Phi_e\rangle = |\psi_e\rangle \prod_i |\chi_i^m(Q_i)\rangle \quad (2.77)$$

donde el índice  $e$  se refiere al estado electrónico correspondiente,  $m$  al número cuántico vibracional y el productorio se extiende a todos los modos normales del complejo, o a

todos los modos normales del cristal, resonantes y locales si consideramos todo el sistema. En el caso de acoplamiento a un solo modo Q:

$$|\Phi_e\rangle = |\psi_e(\vec{r}_i, Q_0)\rangle |\chi^m(Q)\rangle \quad (2.78)$$

Dentro de este modelo, la probabilidad de transición entre dos estados vibrónicos de dos estados electrónicos  $e = a \rightarrow e = b$  viene determinada por la regla de oro de Fermi:

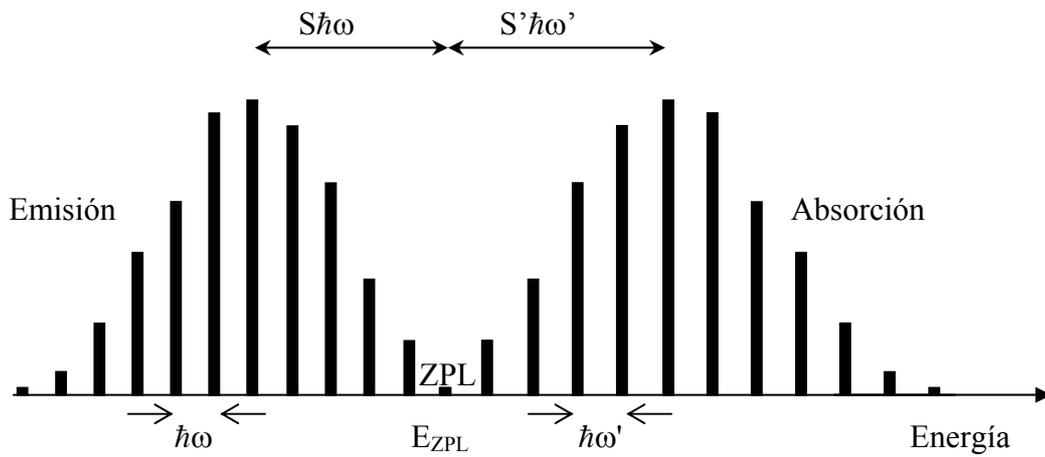
$$\begin{aligned} W_{an \rightarrow bm} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_b(\vec{r}_i; R_1^{(b)}) \chi_m^{(b)}(Q) | H_{\text{int}} | \Psi_a(\vec{r}_i; R_1^{(a)}) \chi_n^{(a)}(Q) \rangle|^2 \delta(E_{a,n} - E_{b,m}) \propto \\ &\propto |\langle \Psi_b | H_{\text{int}} | \Psi_a \rangle|^2 |\langle \chi_m^{(b)} | \chi_n^{(a)} \rangle|^2 = P_{ab} |\langle \chi_m^{(b)} | \chi_n^{(a)} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.79)$$

Siendo  $H_{\text{int}}$  el hamiltoniano de interacción radiación-materia, dependiente únicamente de las variables electrónicas por lo que  $P_{ab}$  incluye únicamente la parte electrónica de la interacción, independiente del estado vibracional y  $|\langle \chi_m^{(b)} | \chi_n^{(a)} \rangle|^2$  es un factor de modulación proporcional al solapamiento de las funciones de onda vibracionales al cuadrado, denominado factor de Franck-Condon.

Para que pueda darse esta transición, es preciso que tanto el término  $P_{ab}$  como el factor de Franck-Condon, sean diferentes de 0. Para que  $P_{ab}$  sea diferente de cero, el producto de las *irreps* según las cuales se transforman los estados electrónicos a y b,  $\Gamma_a \otimes \Gamma_b$ , debe contener la *irrep* según la cual se transforma el operador de interacción (DE, DM, QE, etc.),  $\Gamma_{\text{int}}$ .

La integral de solapamiento entre niveles vibracionales es diferente de cero para  $n \neq m$  en el caso de que exista acoplamiento lineal o cuadrático [RODRÍGUEZ 2002]. En estos casos es posible acceder a distintos niveles vibracionales del estado electrónico final desde un mismo nivel vibracional del estado electrónico de partida. Cada una de estas transiciones aparecerá desplazada con respecto a la anterior dando lugar a un espectro formado por un conjunto de líneas discretas formando lo que se denomina una progresión vibracional (figura 2.12). La línea para la transición de un estado en el nivel de vibración n al mismo nivel de la configuración electrónica final se llama línea de cero fonón. A la energía de esta transición la llamaremos energía de cero fonón,  $E_{ZPL}$ .

En la aproximación armónica, los niveles  $\chi_n^i$  para la coordenada normal  $i$  corresponden a un oscilador armónico de número cuántico  $n$ . La energía para el estado vibracional  $n$  es  $(n + 1/2) \cdot \hbar\omega_i$ , por lo que el desplazamiento entre dos líneas espectrales vale justamente  $\hbar\omega_i$ , lo cual es de suma importancia ya que permite obtener las energías de modos vibración a partir de un espectro óptico.



**Figura 2.12.** Forma de las bandas de absorción y emisión a 0 K en el modelo de una coordenada configuracional en la aproximación armónica para factores de Huang-Rhys  $S \sim S' \sim 5$ .

La forma de las bandas de absorción y emisión a una temperatura dada se puede calcular a partir de la ecuación a un solo modo 2.79. La forma de la banda de absorción, correspondiente a la transición entre los estados fundamental y excitado,  $a = |f\rangle \rightarrow b = |ex\rangle$ , vendrá dada por:

$$I(E) = I_0 \sum_n \frac{e^{-\frac{(n+1/2)\hbar\omega}{k_B T}}}{Z} \sum_{m,n} |\langle \chi_m^{(ex)} | \chi_n^{(f)} \rangle|^2 \delta(E_{(ex,m)} - E_{f,n} - E) \quad (2.80)$$

Donde  $Z$  es la función de partición vibracional del estado fundamental,  $Z = \sum_n e^{-\frac{(n+1/2)\hbar\omega}{k_B T}}$ . En un modelo armónico en el que  $K = K'$ , el solapamiento puede obtenerse de forma analítica y es de la forma [HENDERSON, 1989]:

$$|\langle \chi_m^{(ex)} | \chi_n^{(f)} \rangle|^2 = e^{-S/2} (n!/m!) (S)^{m-n} L_n^{m-n}(S) \quad (2.81)$$

donde  $L_n^{m-n}(S)$  es el polinomio asociado de Laguerre.

A  $T = 0$  K, el factor de Franck-Condon en la absorción vale:

$$F_m^{abs}(0) = |\langle \chi_m^{(ex)} | \chi_0^{(f)} \rangle|^2 = e^{-S} S^m / m! \quad (2.82)$$

que representa una distribución de Poisson. Como consecuencia de ello, la forma de la banda asociada al modo normal de vibración  $Q$  de frecuencia angular  $\omega$  a  $0$  K viene dada por

$$I_{f \rightarrow ex}(E) = I_0 \sum_m \frac{e^{-S} S^m}{m!} \delta(E_0 + m\hbar\omega - E) \quad (2.83)$$

Para la emisión tendríamos una expresión análoga correspondiente a la transición del nivel vibracional  $m = 0$  en el estado excitado dado

$$F_n^{em}(0) = |\langle \chi_0^{(ex)} | \chi_n^{(f)} \rangle|^2 = e^{-S} S^n / n! \quad (2.84)$$

La intensidad de las distintas componentes obtenidas a partir de estas expresiones están representadas en la figura 2.12 para un sistema que presenta  $S \sim S' \sim 5$ .

Obsérvese que la progresión vibracional de la banda de absorción proporciona la energía de vibración  $\hbar\omega'$  correspondiente al estado electrónico excitado, mientras que la energía vibracional obtenida del espectro de emisión  $\hbar\omega$  corresponde al estado fundamental. Este hecho pone de relieve que las técnicas de espectroscopia óptica a bajas temperaturas proporcionan información de la estructura electrónica vibracional ligada a los estados fundamental y excitado. El análisis de las energías de vibración en función del número cuántico vibracional,  $n$ , proporciona además una valiosa

información sobre la anarmonicidad y términos de mayor orden de la curva configuracional.

En el límite de acoplamiento lineal fuerte ( $S \gg 1$ ), la distribución poissoniana tiende a una distribución gaussiana y por consiguiente las bandas de absorción y emisión tienen dicha forma. No obstante, en el límite de acoplamiento medio ( $S \approx 10$ ) o débil ( $S < 0.1$ ) la aproximación a la forma de las bandas mediante distribuciones gaussianas puede ser inadecuada.

La influencia de la temperatura se manifiesta a través del aumento de la población de los niveles vibracionales, según el factor de población de Boltzmann, produciéndose un ensanchamiento de la banda. En el modelo armónico de una única coordenada configuracional, la anchura de la banda,  $h$ , es función de la anchura a 0 K, de la frecuencia de vibración y de la temperatura, y viene dada por la ecuación [HENDERSON, 1989]:

$$h(T) = h_0 \cdot \sqrt{\coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \quad (2.85)$$

donde  $h_0 = h(0) = 2.36 \sqrt{S} \hbar\omega$  en la aproximación armónica con  $K = K'$ .

#### 2.5.4. Acoplamiento con modos impares.

Las transiciones electrónicas en complejos de transición pueden ser producidas por el mecanismo DE, cuyo hamiltoniano de interacción es  $H_{int} = H_{DE} = -\vec{\mu}_{el} \cdot \vec{E} = -e \vec{r} \cdot \vec{E}$ , por el mecanismo DM, con  $H_{int} = H_{DM} = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{H}$ , o por otros mecanismos multipolares de orden superior [DI BARTOLO, 1968; HENDERSON, 1989].

Dado que la probabilidad de transición entre los estados electrónicos fundamental  $|f\rangle$  y excitado  $|ex\rangle$  es proporcional al elemento de matriz  $|\langle f | H_{int} | ex \rangle|^2$ , las transiciones DE serán permitidas en la medida que

$$\langle f | \bar{r} | ex \rangle \neq 0 \quad (2.86)$$

Dado que  $\bar{r}$  es el operador de posición del electrón, una transición DE será permitida si el producto de *irreps* de los estados inicial y final contiene las *irreps* según las cuales se transforman  $x$ ,  $y$  y  $z$ :

$$\Gamma_{\bar{r}} \subseteq \Gamma_f \otimes \Gamma_{ex} \quad (2.87)$$

Además de esta regla de selección orbital, el espín debe conservarse en la transición, ya que  $\bar{r}$  no actúa sobre las variables de espín,  $\Delta S = S_{ex} - S_f = 0$ . Esto configura las reglas de selección de Laporte [DI BARTOLO, 1968], que establecen que las transiciones DE permitidas en sistema centrosimétricos han de involucrar estados de diferente paridad y mismo estado de espín.

Las interacciones DM están permitidas si se cumple:

$$\langle f | H_{DM} | ex \rangle = \langle f | (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | ex \rangle \cdot \mu_B \vec{B} \neq 0 \quad (2.88)$$

lo cual ocurre entre estados cuyo producto contenga las *irreps* según las cuales se transforman  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$  o  $S_x$ ,  $S_y$  y  $S_z$ , o equivalentemente, las rotaciones  $R_x$ ,  $R_y$  y  $R_z$ .

En complejos de metales de transición centrosimétricos, las reglas de selección de Laporte implican que las transiciones de campo cristalino mediante el mecanismo DE están prohibidas por paridad ya que la *irrep* según la cual se transforma el dipolo eléctrico  $x$ ,  $y$  y  $z$  es de paridad negativa ( $\Gamma_u$ ), mientras que los estados involucrados en la transición son todos de paridad positiva ( $\Gamma_g$ ) por proceder de funciones de onda tipo d [BALLHAUSEN, 1962]. Este hecho explica la mayor intensidad que presentan las transiciones de transferencia de carga en complejos de metales de transición centrosimétricos, con respecto a las de campo cristalino.

En el caso particular de complejos octaédricos de  $Mn^{2+}$  existe la prohibición adicional de las transiciones DE asociada al estado de espín, ya que las transiciones ópticas se realizan entre el estado fundamental,  ${}^6A_{1g}(S)$ , con un espín  $S = 5/2$  y los estados

excitados como el  ${}^4T_{1g}(G)$  con  $S = 3/2$ . Esto no ocurre, por ejemplo, en el caso de la primera transición del ión  $Cr^{3+}$  en complejos  $CrF_6^{3-}$ , en los que la transición electrónica implica a los estados  ${}^4A_{2g}(F)$  y  ${}^4T_{2g}(F)$  ( $S_i = S_f = 3/2$ ), aunque presentan la restricción de espín en las dos siguientes transiciones, a los estados  ${}^2E_g(G)$  y  ${}^2T_g(G)$ , ambos con espín  $S = 1/2$  (figura 2.2).

La prohibición de espín puede relajarse parcialmente a través de la interacción espín-órbita. La restricción de paridad puede solventarse mediante distorsiones no centrosimétricas inducidas por vibraciones impares que permiten la mezcla del estado fundamental con estados impares de transferencia de carga: la interacción electrón-vibración con modos impares rompe “instantáneamente” el centro de simetría y da lugar a una mezcla del estado electrónico excitado (par) con estados impares de transferencia de carga.

Consideremos una perturbación no centrosimétrica debida a una vibración asociada al modo impar  $Q_u$ . El hamiltoniano del sistema variará de la forma:

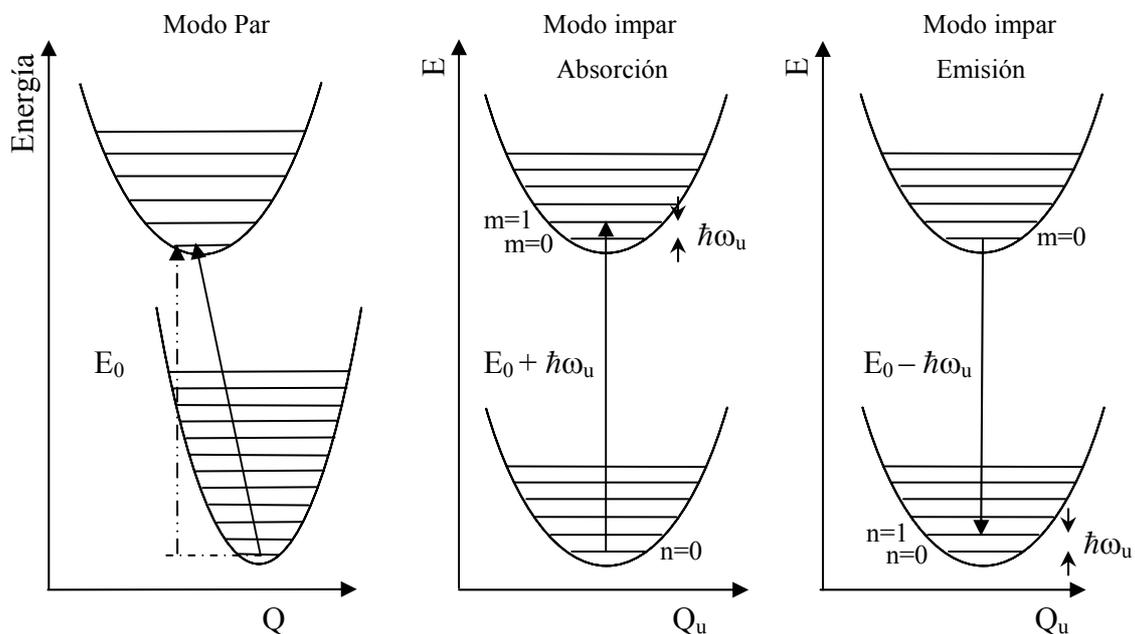
$$H = H_0 + \frac{\partial H}{\partial Q_u} Q_u \quad (2.89)$$

Si el estado excitado es estado propio del hamiltoniano estático,  $H_0 |ex\rangle = E_0^{ex} |ex\rangle$ , entonces esta perturbación da lugar a una mezcla de la función de onda con estados  $\gamma_u$  a través de la perturbación  $\frac{\partial H}{\partial Q_u}$ :

$$|ex'\rangle = |ex\rangle + \frac{\langle \gamma_u | \frac{\partial H}{\partial Q_u} |ex\rangle}{E_{ex} - E_u} |\gamma_u\rangle Q_u \quad (2.90)$$

si  $\Gamma_{Q_u} \subseteq \Gamma_{\gamma_u} \otimes \Gamma_{ex}$ , donde  $\Gamma_{\gamma_u}$  es la simetría del estado electrónico  $\gamma_u$ . El coeficiente de esta mezcla es proporcional a  $Q_u$  e inversamente proporcional a la diferencia de energías  $E_{ex} - E_u$ . Los estados  $\gamma_u$  de paridad negativa más próximos son los estados de transferencia de carga del ligando al metal del complejo  $L \rightarrow M$  (ver el diagrama de

orbitales moleculares 2.7). Desde el punto de vista de las vibraciones asociadas al modo  $Q_u$ , la transición DE supone la creación o destrucción de un fonón impar.



**Figura 2.13.** Mecanismos de asistencia vibrónica para las transiciones dipolares eléctricas. Procesos de creación de un fonón impar en absorción y emisión, que suponen un desplazamiento de la línea de cero fonón ( $E_0 \sim E_{ZPL}$ ),  $\pm \hbar\omega_u$  a 0 K. El desplazamiento de Stokes a 0 K aumenta, por consiguiente,  $2\hbar\omega_u$ .

A  $T = 0$  K, solo son posibles procesos de creación de fonones, por lo que los orígenes de las bandas de absorción y emisión aparecen desplazados respecto a la línea de cero fonón. Estos falsos orígenes están situados a una energía  $E_{ZPL} + \hbar\omega_u$  y  $E_{ZPL} - \hbar\omega_u$ , respectivamente, donde el valor  $\hbar\omega_u$  representa la energía del modo impar que activa la transición. En consecuencia, el desplazamiento de Stokes a  $T = 0$  K se incrementa en  $2\hbar\omega_u$  (fig. 2.13).

Al aumentar la temperatura, los niveles de mayor energía se pueblan y por tanto crece la probabilidad de los procesos con aniquilación de un fonón. Se puede calcular analíticamente la dependencia con la temperatura de la probabilidad de transición asociada a este mecanismo [HENDERSON, 1989]:

$$P_{f \rightarrow ex} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} f_0 e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} \left[ |\langle n | Q_u | n+1 \rangle|^2 + |\langle n | Q_u | n-1 \rangle|^2 \right]}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}}} = \frac{f_0}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega_u}{k_B T}} (2n+1) =$$

$$= f_0 (2\langle n \rangle + 1) = f_0 \cdot \text{Coth} \frac{\hbar\omega_u}{2k_B T} \quad (2.91)$$

Los términos  $|\langle n | Q_u | n+1 \rangle|$  y  $|\langle n | Q_u | n-1 \rangle|$  representan la creación y destrucción de un fonón impar, respectivamente.  $\langle n \rangle$  representa el promedio térmico de ocupación de los niveles vibracionales y el factor  $f_0$  es la probabilidad de transición a 0 K, esto es, la probabilidad inducida por las vibraciones del punto cero.  $f_0$  es proporcional a la magnitud de la perturbación e inversamente proporcional a la diferencia de energías entre el estado excitado y los estados impares involucrados:

$$f_0 \propto \left| \frac{\langle f | H_{DE} | \gamma_u \rangle \langle \gamma_u | \frac{\partial H}{\partial Q_u} | ex \rangle}{E_{ex} - E_u} \right|^2 \quad (2.92)$$

Una consecuencia importante de la ecuación 2.92 es la sensibilidad del mecanismo vibrónico a la diferencia de energía entre el estado electrónico luminiscente,  $|ex\rangle$  y el estado de transferencia de carga  $|\gamma_u\rangle$ . Teniendo en cuenta que  $E_u$  para la transición L-M aumenta a lo largo de la serie  $L = Br^-, Cl^-, F^-$  [JØRGENSEN, 1962] las transiciones de campo cristalino se verán potenciadas en los bromuros con respecto a los fluoruros y dicha contribución disminuirá en general si el estado de transferencia de carga se desplaza hacia mayores energías.

### 2.5.5. Acoplamiento a los modos Jahn-Teller.

Hasta ahora hemos analizado el caso de estados electrónicos no degenerados acoplados a un solo modo Q. En complejos de alta simetría los estados electrónicos y los modos de

vibración pueden estar degenerados y en ocasiones están acoplados dando lugar a nuevos efectos. El teorema Jahn-Teller (JT) [JAHN, 1937] postula que si  $\Psi$  es un estado electrónico degenerado cualquier vibración que produzca un levantamiento de la degeneración orbital estará acoplada al estado electrónico. Esta condición es equivalente a que el producto de *irreps*  $\Gamma_{\psi} \otimes \Gamma_Q \otimes \Gamma_{\psi}$  contenga el modo totalmente simétrico  $\Gamma_1$  ( $=A_{1g}$ ), lo cual sucede, cuando  $\Gamma_Q$  está contenido en el producto simetrizado  $[\Gamma_{\psi}^2] = [\Gamma_{\psi} \otimes \Gamma_{\psi}]$ .

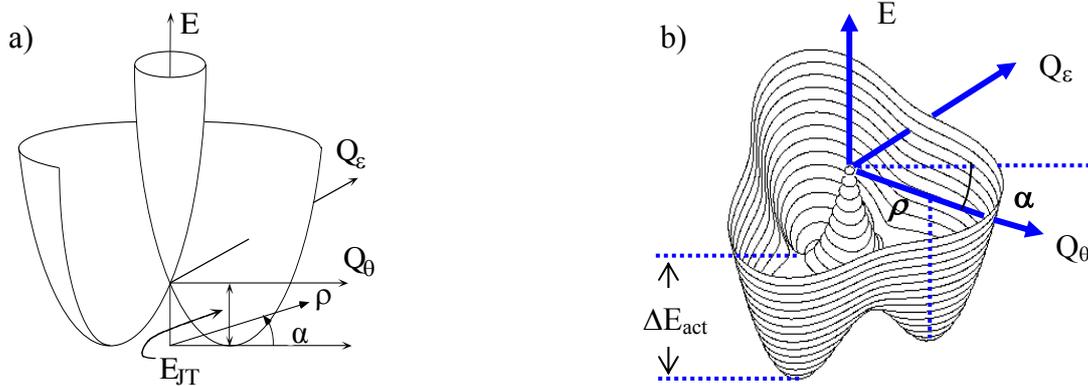
En las *irreps* doble y triplemente degeneradas en simetría cúbica, E,  $T_1$  y  $T_2$  se tiene que  $[E^2] = [E \otimes E] = A_1 \oplus E$  y  $[T_{1,2}^2] = [T_{1,2} \otimes T_{1,2}] = A_1 \oplus E \oplus T_{2,1}$ , por lo que para un estado fundamental degenerado además del acoplamiento al modo  $a_1$  también se tienen los denominados acoplamientos Jahn-Teller  $E \otimes e$ ,  $T_{1,2} \otimes e$  y  $T_{1,2} \otimes t_2$  [STURGE, 1967; AGUADO, 2005].

El acoplamiento  $E \otimes e$  en la aproximación lineal conduce al conocido potencial de sombrero mejicano en el espacio  $Q_e$  ( $Q_{\theta}$ ,  $Q_{\epsilon}$ ) (figura 2.14.a). Este fenómeno representa un caso completamente diferente del analizado en el modelo de coordenada configuracional explicado en los epígrafes anteriores. La introducción de los efectos de segundo orden y términos anarmónicos producen una deformación de la superficie de energía con tres pozos de potencial asociados a deformaciones a lo largo de x, y o z (figura 2.14.b). Estos acoplamientos explican las geometrías de coordinación de octaedro alargado normalmente encontradas en complejos octaédricos de  $Mn^{3+}$  y  $Cu^{2+}$  [REINEN, 1991; AGUADO, 2003; 2005; RODRÍGUEZ, 2003].

En el acoplamiento JT con superficies de energía potencial como las mostradas en la figura 2.14.b, se distinguen dos regímenes dinámicos diferentes dependiendo del tiempo medio de salto del sistema,  $\tau$ , entre los diferentes mínimos equivalentes.

- 1) El efecto JT se denomina estático si el tiempo  $\tau$  es mucho mayor que el tiempo de observación.
- 2) Efecto JT dinámico si el tiempo de salto es más pequeño que el de observación.

El criterio para diferenciar el régimen estático del dinámico en este modelo dependerá de la escala de tiempo de observación del experimento. Teniendo en cuenta que el tiempo medio de salto entre los diferentes mínimos equivalentes,  $\tau$ , es proporcional al solapamiento entre las funciones de onda vibrónicas centradas en los tres mínimos de los pozos de energía, el régimen JT que presente el sistema dependerá de la separación de los mínimos en el espacio ( $Q_\theta$ ,  $Q_\epsilon$ ), de la energía vibracional del modo  $e$ ,  $\hbar\omega_e$ , y de la barrera energética (energía de activación) entre pozos,  $\Delta E_{act}$ , esto es, la diferencia de energía entre el mínimo y el punto de silla (figura 2.14.b). El valor de esta energía de activación se relaciona con los términos anarmónicos y de segundo orden [AGUADO, 2005].



**Figura 2.14.** Diagrama de configuración bidimensional en el espacio ( $Q_\theta, Q_\epsilon$ ) para el estado electrónico  $E_g$  en el modelo Jahn-Teller de acoplamiento  $E \otimes e$ .  $\rho$  y  $\alpha$  representan las coordenadas polares correspondientes  $\rho = \sqrt{Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2}$  y  $\alpha = \arctg \frac{Q_\theta}{Q_\epsilon}$ .

(a) Superficie de energía potencial de “sombrero mejicano” característica de la aproximación lineal y (b) superficie de energía potencial considerando términos adicionales anarmónicos y JT de segundo orden. Obsérvese que la inclusión de estos términos da lugar a la aparición de tres mínimos correspondientes a  $\alpha = 0, 2\pi/3$  y  $4\pi/3$ .

Es necesario indicar que, aunque cada mínimo representa una simetría local  $D_{4h}$  para el complejo, el sistema mantiene la simetría cúbica en su conjunto ya que la distorsión a lo largo de las tres direcciones es igualmente probable. En sistemas JT estáticos la simetría cúbica está distorsionada estáticamente por el efecto JT a lo largo de las tres direcciones  $x, y, z$  con igual probabilidad, por lo que el sistema está degenerado topológicamente.

En sistemas JT dinámicos la simetría cúbica está relacionada con la simetría promedio temporal.

En el acoplamiento  $T_{1,2} \otimes e$ , la curva de energía potencial consiste, en primera aproximación, en tres pozos de energía, una para cada estado electrónico orbital, por lo que el análisis de la coordenada configuracional desarrollado anteriormente es aplicable para el modo  $Q_e$ . El acoplamiento  $T_{1,2} \otimes t_2$  en compuestos octaédricos resulta ser mucho menor que el caso  $T_{1,2} \otimes e$  [STURGE, 1967] y su discusión se obvia ya que se sale de los objetivos de la presente memoria.

Ni en el caso del  $Cr^{3+}$  en las elpasolitas de la serie  $A_2BMF_6$ :  $Cr^{3+}$ , ni en el caso del  $Mn^{2+}$  en la serie de fluoritas  $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ :  $Mn^{2+}$  y  $BaF_2$ :  $Mn^{2+}$  o en el  $MnF_2$  el estado fundamental es degenerado y por tanto el efecto JT no afecta al estado electrónico fundamental. No obstante el primer estado excitado es un estado T en ambos casos:  ${}^4T_{1g}(G)$  en el caso de los complejos de  $Mn^{2+}$  y  ${}^4T_{2g}(F)$  en el caso del complejo  $CrF_6^{3-}$ . Por consiguiente, estos estados electrónicos presentan acoplamiento JT. Dichos acoplamientos tienen importantes repercusiones en los espectros ópticos, ya que el efecto JT dinámico produce una reducción efectiva de la interacción espín-órbita conocida como efecto Ham [HAM, 1965; SOLOMON, 1972, 1974].

#### 2.5.5.1. Reducción de Ham.

Con el fin de comprender cómo se reduce la interacción espín órbita por el efecto JT, consideremos el acoplamiento del estado excitado  ${}^4T_{rg}$  ( $r = 1, 2$ ) con el con el modo  $e_g$ . A partir de la ec. 2.71, el hamiltoniano vibracional en la aproximación armónica viene dado por [RODRÍGUEZ, 1991; WENGER, 2001]:

$$H_0 = \frac{1}{2}\mu(p_\theta^2 + p_\varepsilon^2) + \frac{1}{2}\mu\omega_{e_g}^2(Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + A_{e_g} \langle Q_{e_g}^{ij} \rangle \quad (2.93)$$

donde  $Q_\theta$  y  $Q_\varepsilon$  son las coordenadas normales que se transforman como  $3z^2 - r^2$  y  $x^2 - y^2$ , respectivamente,  $p_\theta$  y  $p_\varepsilon$  los momentos cinéticos conjugados,  $\omega_{e_g}$  la frecuencia de vibración,  $\mu$  la masa reducida en el modo  $e_g$ ,  $A_{e_g}$  el acoplamiento lineal electrón-

vibración y  $\langle Q_{e_g}^{ij} \rangle$  la matriz de traza nula representación del modo  $Q_{e_g}$  en la base de estados electrónicos  ${}^4T_{rg}(x)$ ,  ${}^4T_{rg}(y)$  y  ${}^4T_{rg}(z)$ .

$$\langle Q_{e_g}^{ij} \rangle = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}Q_\varepsilon + \frac{1}{2}Q_0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}Q_\varepsilon + \frac{1}{2}Q_0 & 0 \\ 0 & 0 & -Q_0 \end{pmatrix} \quad (2.94)$$

Las funciones de onda vibrónicas para este hamiltoniano,  $\Psi_i$ , con  $i = x, y$  y  $z$  son los productos de las funciones de onda electrónicas  ${}^4T_{rg}^i$  ( $r = 1, 2$ ) por los osciladores armónicos bidimensionales  $\chi_i(Q_0, Q_\varepsilon)$  que están desplazados en el espacio de coordenadas normales  $Q_0, Q_\varepsilon$  (figura 2.14.b). En definitiva, como hemos comentado anteriormente, la curva configuracional del sistema en dicho estado consiste tres pozos desplazados en el espacio de las coordenadas normales y cuyos mínimos se centran en  $(\rho_0, 0)$ ,  $\left(-\frac{1}{2}\rho_0, \frac{\sqrt{3}}{2}\rho_0\right)$  y  $\left(-\frac{1}{2}\rho_0, -\frac{\sqrt{3}}{2}\rho_0\right)$ , con  $\rho = Q_0^2 + Q_\varepsilon^2$ .

El solapamiento  $\gamma = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$ ,  $i \neq j$  para los niveles vibracionales  $n = 0$  viene dado por:

$$\gamma = e^{-\frac{3 E_{JT}}{2 \hbar \omega_{e_g}}} \quad (2.95)$$

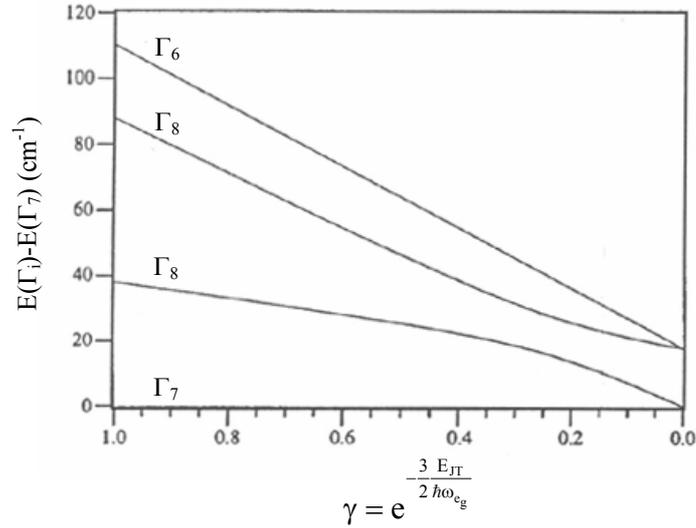
donde

$$E_{JT} = \frac{A_{e_g}}{2K_{e_g}} = \frac{A_{e_g}}{2\mu\omega_{e_g}^2} \quad (2.96)$$

En estas condiciones elementos de matriz no diagonales de un operador orbital dado,  $\hat{O}$ , que actúa entre estados vibrónicos  $|\Psi_i\rangle = |{}^4T_{rg}^i \chi^i\rangle$ , estarán reducidos un factor  $\gamma$ :

$$\langle \Psi_i | \hat{O} | \Psi_j \rangle = \langle {}^4T_{rg}^i | \hat{O} | {}^4T_{rg}^j \rangle \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \gamma \langle {}^4T_{rg}^i | \hat{O} | {}^4T_{rg}^j \rangle \quad (2.97)$$

Los momentos angulares, y en particular, el operador espín-orbita, que tienen elementos diagonales diferentes de cero en la base  ${}^4T_{rg}^i$  se verán significativamente afectados por el efecto Ham. Así pues, la reducción de la interacción espín-órbita en los estados  ${}^4T_{rg}$  puesta de manifiesto a través de espectroscopia de alta resolución es una evidencia de la existencia de un efecto Jahn Teller dinámico [RODRÍGUEZ, 1991; WENGER, 2001]. Así pues, los valores de  $\gamma$  se pueden obtener ajustando las energías de los espinores medidas experimentalmente a las calculadas para el estado  ${}^4T_{rg}$  en el esquema de la reducción de Ham (fig. 2.15).



**Figura 2.15.** Evolución de la energía de los espinores  $\Gamma_6(E')$ ,  $\Gamma_7(E'')$  y los dos  $\Gamma_8(U')$  del estado  ${}^4T_{2g}$  del  $Cr^{3+}$  en  $Cs_2NaScCl_6: Cr^{3+}$  al aumentar el acoplamiento JT:  $\frac{E_{JT}}{\hbar \omega_{e_g}}$  a

en función del parámetro de reducción de Ham  $\gamma = \exp \left[ -\frac{3 E_{JT}}{2 \hbar \omega_{e_g}} \right]$ . Tomado de [WENGER, 2001].

La interacción espín-órbita en el estado  ${}^4T_{rg}$ , puede describirse mediante un hamiltoniano efectivo que, para un sistema cúbico, se puede escribir en el segundo orden de aproximación como [RODRÍGUEZ, 1991; WENGER, 2001]:

$$H_{SO} = -\lambda \vec{\Lambda} \cdot \vec{S} + \kappa (\vec{\Lambda} \cdot \vec{S})^2 + \vartheta (\Lambda_x^2 S_x^2 + \Lambda_y^2 S_y^2 + \Lambda_z^2 S_z^2) \quad (2.98)$$

donde  $\vec{\Lambda}$  es el momento angular orbital efectivo, obtenido mediante la composición adaptada por simetría del momento angular  $\vec{L}$ .  ${}^4T_{rg}^{+1} = -\frac{i}{\sqrt{2}} ({}^4T_{rg}^x + {}^4T_{rg}^y)$ ,  ${}^4T_{rg}^{-1} = \frac{i}{\sqrt{2}} ({}^4T_{rg}^x - {}^4T_{rg}^y)$  y  ${}^4T_{rg}^0 = i {}^4T_{rg}^z$  son autofunciones de  $\Lambda_z$  correspondientes a los autovalores +1, -1 y 0, respectivamente. Los parámetros  $\lambda$ ,  $\kappa$  y  $\vartheta$  de la interacción se determinan calculando las energías de espín-órbita de la diagonalización completa del hamiltoniano espín-órbita real,  $H_{SO} = \sum_i \xi_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ , para todos los estados de campo cristalino del complejo y ajustándolos a los valores obtenidos con 2.98 para  $\gamma = 1$  ( $E_{JT} = 0$ ). El tercer término es el invariante octaédrico de segundo orden y es el responsable del desdoblamiento en el grupo doble correspondiente del espinor correspondiente a  $J = 5/2$  en  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$ , *irreps* degeneradas en primer orden [RODRÍGUEZ, 1991; WENGER, 2001].

El efecto Ham resulta importante en nuestro estudio ya que afecta a las intensidades y desdoblamiento de los estados involucrados en las transiciones electrónicas, así como a las probabilidades de transición tanto radiativa como no radiativa entre dichos estados. Por consiguiente, las propiedades luminiscentes objeto de estudio en esta memoria se verán afectadas por la existencia de dicho efecto.

### **2.6. Desplazamiento de las bandas con la temperatura.**

La variación de las bandas de absorción y emisión con la temperatura es un efecto que juega un papel relevante en muchos procesos luminiscentes y en la coloración del material. Sin embargo, predecir los desplazamientos de las energías de transición con la temperatura y cómo estos afectan a la absorción y a la emisión son problemas intrincados aun hoy en día, objeto de múltiples controversias [GOLDBERG, 1978; RODRÍGUEZ, 1989; MARCO, 1995].

Para entender la variación de la posición de las bandas con la temperatura (desplazamientos térmicos) en los espectros ópticos es conveniente analizar en primer lugar la contribución correspondiente a la línea de cero fonón. La variación de la energía de cero fonón con la temperatura puede escribirse, de forma general en la forma:

$$\frac{dE_{ZPL}}{dT} = \left( \frac{\partial E_{ZPL}}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial E_{ZPL}}{\partial V} \right)_T \frac{\partial V}{\partial T} \quad (2.99)$$

El primer sumando de esta ecuación representa la denominada variación explícita de la línea de cero fonón con la temperatura y da cuenta de las variaciones en temperatura a volumen constante. Esta contribución admite un desarrollo analítico sencillo en el modelo armónico de coordenada configuracional que venimos utilizando.

Dentro del acoplamiento al modo simétrico Q, la existencia de un término cuadrático electrón-fonón\* para el estado excitado conlleva una modificación en la frecuencia de vibración para este modo respecto al mismo modo del estado fundamental:  $\omega_f \neq \omega_{ex}$ . Esta diferencia de frecuencias origina cambios importantes en la posición y anchura de la línea de cero fonón al variar la temperatura.

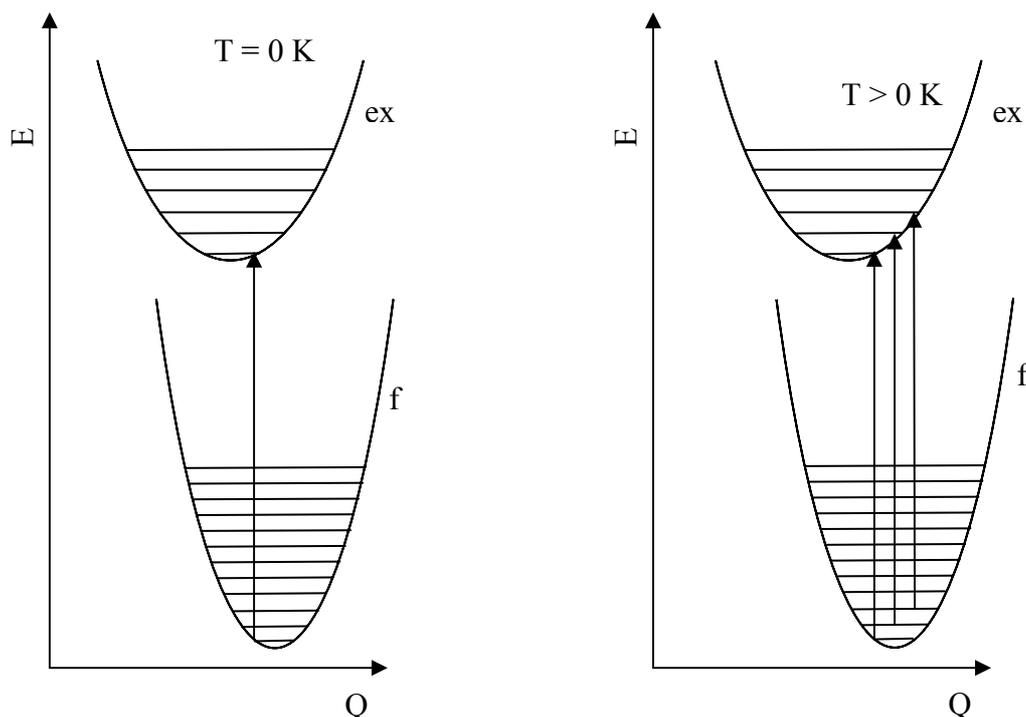
La energía de la línea de cero fonón a 0 K viene dada por  $E_{ZPL} = E_0 + (\hbar\omega_{ex} - \hbar\omega_f)/2$ .

Este valor supone un desplazamiento  $\Delta\hbar\omega/2$  respecto al valor  $E_0$ , que es la diferencia de

---

\* No es necesaria la existencia de acoplamiento cuadrático para obtener frecuencias diferentes en el estado fundamental y excitado. Es suficiente considerar únicamente acoplamiento lineal y la existencia de términos anarmónicos [RODRÍGUEZ, 2002].

energía entre los mínimos de las curvas configuracionales fundamental y excitada (figuras 2.10, 2.11). Este desplazamiento asociado a la diferente energía del punto cero en uno y otro estado electrónico es muy sensible a cambios en los valores de  $\Delta\hbar\omega$ . Estos cambios proporcionan diferentes energías  $E_{ZPL}$  según la estructura isotópica del complejo y por tanto son responsables del desplazamiento isotópico de la línea de cero fonón encontrados en muchos sistemas [GREENE, 1963; RODRÍGUEZ, 1997].



**Figura 2.16.** Variación de las transiciones  $|f/n\rangle \rightarrow |ex/n\rangle$  de cero fonón al aumentar la temperatura.

Cuando  $T > 0$  K, los niveles vibracionales de mayor energía se pueblan térmicamente dando lugar a transiciones desde los niveles  $n$  del estado electrónico fundamental hasta el correspondiente  $n$ -ésimo nivel vibracional del estado electrónico excitado (transiciones  $n \rightarrow m = n$ ). La diferencia de frecuencias vibracionales producirá un desplazamiento de la línea de cero fonón,  $E_{ZPL}$ , al aumentar la temperatura. Aún en ausencia de fenómenos de dilatación, existirá un desplazamiento continuo de la línea de cero fonón, como consecuencia de la ocupación de niveles vibracionales de mayor energía, tal y como se representa en la figura 2.16.

Este desplazamiento se puede calcular analíticamente [MARCO, 1992] como un promedio estadístico dado por:

$$E_{ZPL}(T) = E_0 + \sum_{n=0}^{\infty} p_n \left(n + \frac{1}{2}\right) \Delta \hbar \omega \quad (2.100)$$

$$E_{ZPL}(0) = E_0 + \frac{1}{2} \Delta \hbar \omega \quad (2.101)$$

donde  $n$  es el factor de ocupación térmica y  $p_n = \frac{e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_f}{k_B T}}}{Z}$ , siendo  $Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_f}{k_B T}}$  la función de partición.

El desplazamiento térmico de la línea de cero fonón será por tanto:

$$\Delta E_{ZPL}(T) = E_{ZPL}(T) - E_{ZPL}(0) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n n \Delta \hbar \omega_f = \langle n \rangle \Delta \hbar \omega_f \quad (2.102)$$

donde  $\langle n \rangle = (\exp(\hbar\omega_f/k_B T) - 1)^{-1}$  y  $\Delta E_{ZPL}(0) = \Delta \hbar \omega/2$ .

Por consiguiente:

$$\Delta E_{ZPL}(T) = \Delta E_{ZPL}(0) \cdot \text{Coth}(\hbar\omega_f/2k_B T) = \frac{\Delta \hbar \omega}{2} \text{Coth}\left(\frac{\hbar\omega_f}{2k_B T}\right) \quad (2.103)$$

El segundo sumando del término de la derecha de la ecuación 2.99 representa lo que se conoce como variación implícita de la línea de cero fonón, es decir, la dependencia a través de los cambios en el volumen como consecuencia de la expansión térmica. Este término requiere para su tratamiento analítico un modelo de ecuación de estado, junto a un modelo más elaborado que el modelo armónico para la coordenada configuracional que sea capaz, al menos, de dar cuenta de la dilatación. En efecto, el factor  $\frac{\partial V}{\partial T}$  está

relacionado con el coeficiente de dilatación del compuesto,  $\frac{\partial V}{\partial T} = \alpha V$  y el factor  $\left(\frac{\partial E_{ZPL}}{\partial V}\right)_T$  es accesible desde el punto de vista experimental mediante medidas de presión o tensión uniaxial [RODRIGUEZ, 2000, 2002], dada la ecuación de estado del sistema estudiado. El conocimiento de estos dos factores para un sistema dado permite una comparación de cada una de las contribuciones al desplazamiento de la línea de cero fonón, lo que pone de manifiesto el interés fundamental que tienen las experiencias de alta presión (o tensiones uniaxiales) para entender el origen microscópico de los desplazamientos de las bandas con la temperatura.

Los mecanismos de asistencia vibrónica dipolar eléctrica mediante acoplamiento a modos impares de vibración acarrear de acuerdo con el esquema de la figura 2.13 un desplazamiento efectivo de las líneas de cero fonón con respecto a  $E_0$  a 0 K. Estos nuevos orígenes consecuencia del acoplamiento con modos impares se denominan falsos orígenes y en el caso que nos ocupa se manifiestan en los espectros ópticos con mayor intensidad que las líneas de cero fonón reales a  $E_0$ , constituyéndose en los orígenes sobre los que se construyen las bandas de absorción y emisión. A 0 K sólo están permitidos los procesos con creación de un fonón impar y por lo tanto, el falso origen aparecerá desplazado con respecto a  $E_0$  un valor  $\Delta E_{ZPL} = \pm \hbar \omega_u$  donde  $\omega_u$  es la frecuencia del modo impar acoplado y el signo + y - corresponde al desplazamiento del falso origen en absorción y emisión, respectivamente (figura 2.13). Este mecanismo proporciona un desplazamiento de Stokes adicional igual a  $2\hbar\omega_u$ . Al aumentar la temperatura es posible asimismo que se destruyan fonones impares de manera que en el límite de altas temperaturas, los desplazamientos  $+\hbar\omega_u$  y  $-\hbar\omega_u$  quedan compensados recíprocamente, por lo esta contribución da lugar a una disminución de la energía del falso origen con la temperatura en el caso de la absorción y a un aumento en el caso de la emisión, cancelándose por tanto la contribución adicional al desplazamiento de Stokes, que pasa de  $\Delta E_{Stokes} = 2\hbar\omega_u$  a 0 K a  $\Delta E_{Stokes} = 0$  cuando  $T \rightarrow \infty$ .

Respecto a la posición del máximo de la banda, éste está situado a una energía  $S\hbar\omega$ , con respecto a la línea de cero fonón, siendo  $S$  factor de Huang Rhys y  $\omega$  la frecuencia vibracional del modo responsable de la progresión en la aproximación de acoplamiento a un solo modo. Por consiguiente, el problema de los desplazamientos térmicos se complica aún más al tener en cuenta la variación del acoplamiento entre el estado electrónico y la red con la temperatura,  $S\hbar\omega$  [MORENO, 1992; MARCO, 1995].

### **2.7 Desexcitación no radiativa. Procesos de relajación multifonónica.**

Es posible que la relajación al estado electrónico fundamental asociada a una transición electrónica  $|ex\rangle \rightarrow |f\rangle$  se dé sin emisión de fotones, esto es, a través de estados interpuestos. Si los estados intermedios son estados vibrónicos del complejo, al proceso se le denomina de relajación multifonónica. Este mecanismo es uno de los más importantes para la rápida relajación desde estados excitados al estado fundamental sin emisión de fotones en muchos complejos de transición y, por tanto, de la pérdida de eficiencia luminiscente e incluso de la desaparición de la luminiscencia a altas temperaturas [STURGE, 1973]. El conocimiento de las interacciones que dan lugar a la relajación multifonónica en complejos de transición es un paso decisivo para el control de estos procesos.

#### 2.7.1. Modelo semiclásico

Desde un punto de vista clásico, los procesos de desexcitación no radiativa están asociados a una energía de activación,  $E_a$  (Figura 2.17). En el modelo de diagramas configuracionales, dicha energía viene dada por la diferencia de energías entre el punto de cruzamiento de las parábolas de los estados fundamental y excitado y el mínimo de energía del estado excitado (Fig. 2.17). En el punto de cruzamiento, el complejo tiene una energía igual en los dos estados electrónicos y se puede producir una transición sin emisión de fotones en la que el exceso de energía en el estado fundamental se convertiría en energía vibracional (calor). La probabilidad de esta transición depende del tiempo que el electrón está en la región accesible a la configuración electrónica del estado final. Después de transitar electrónicamente, se producirá una relajación del modo normal, cediendo su energía a otros modos de vibración o a la red. Desde un punto de vista clásico e independientemente del mecanismo de transición electrónica, la desexcitación no radiativa está asociada a procesos activados térmicamente cuya probabilidad viene dada por una ley de Arrhenius, de acuerdo con Mott [MOTT, 1938]:

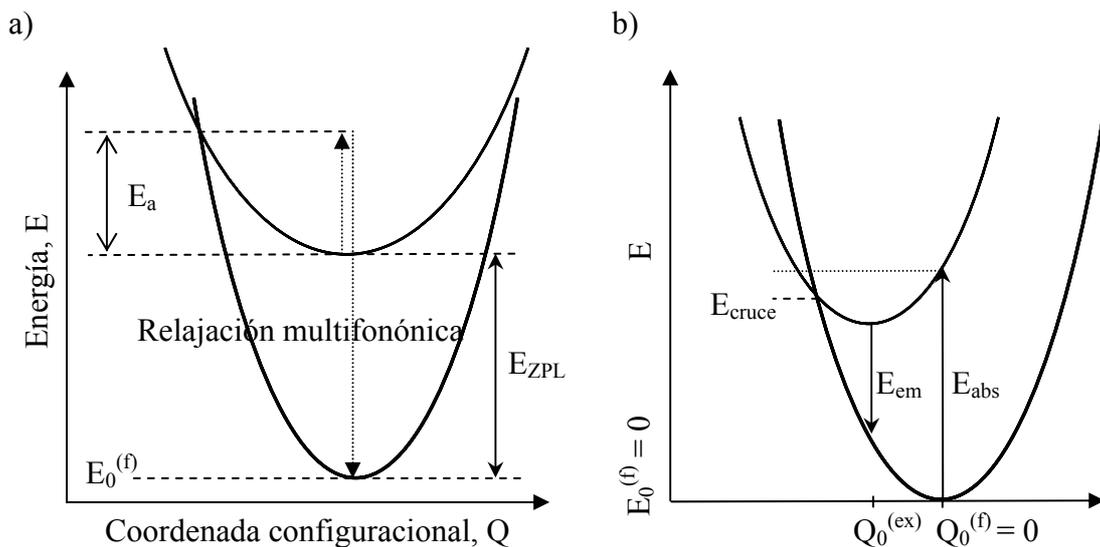
$$W_{nr} = p \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.104)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación y  $p$  es el factor de frecuencia que depende de los detalles de la interacción responsable del tránsito no radiativo del estado excitado al fundamental.

Con estas ideas, Dexter, Klick y Russell (DKR) desarrollaron un modelo en el que establecían un criterio para predecir si un sistema era o no luminiscente a partir de parámetros obtenidos de los espectros ópticos [DEXTER, 1955]. El criterio se establece suponiendo que si el cruce de las parábolas de la configuración fundamental y excitada ocurre a una energía menor que la energía del estado excitado en  $Q_0 = Q_0^{(ex)} < Q_0^{(f)} = 0$ , la transición ocurrirá siempre de forma no radiativa (figura 2.17.b), esto es, el exceso de energía en la absorción con respecto al mínimo del estado excitado es suficiente para alcanzar el punto de cruzamiento de las parábolas y por tanto se producirá como transición no radiativa (multifonónica).

El parámetro de Dexter,  $\Lambda$  se define como:

$$\Lambda = \frac{\Delta E_{\text{stokes}}}{2E_{\text{abs}}} \quad (2.105)$$



**Figura 2.17 (a)** Interpretación clásica de la energía de activación para las transiciones no radiativas. **(b)** Descripción en términos del diagrama configuracional, según el modelo de DKR, de los sistemas que se desexcitan mediante mecanismos no radiativos.  $E_{\text{abs}} > E_{\text{cruce}} (\Lambda > 0.25) \Rightarrow$  desexcitación no radiativa.

El límite para los procesos de desexcitación no radiativos en esta descripción ocurre para  $\Lambda > 0.25$ . Establecer los criterios de validez para este modelo no es sencillo [STRUCK, 1975], pero se puede decir que el modelo funciona bien para centros F en haluros alcalinos [DEXTER, 1955; BARTRAM, 1975], en compuestos de  $Mn^{3+}$  [RODRÍGUEZ, 2005] y, en general, para sistemas fuertemente acoplados en los que la descripción clásica de las curvas de configuración es adecuada. En cambio, el modelo no es aplicable si el acoplamiento electrón-fonón es medio o débil [STRUCK, 1975; DÍAZ, 1999; KOEPKE, 1993].

### 2.7.2. Modelo cuántico.

Una descripción adecuada de los procesos no radiativos multifonónicos para todos los acoplamientos fuerte, medio y débil requiere un tratamiento mecánico-cuántico del problema empleando los estados vibrónicos del sistema. Cuánticamente se pueden tratar los procesos de relajación multifonónica calculando la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre dos niveles vibrónicos de la misma energía del estado electrónico excitado y fundamental a través de la regla de oro de Fermi [STURGE, 1973]:

$$\begin{aligned} \tau_{nr}^{-1}{}_{n,ex \rightarrow m,f} &= w_{ex \rightarrow f}^{(n,m)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{ex} \chi_m^{(ex)} | H_{int}^{(nr)} | \Psi_f \chi_n^{(f)} \rangle|^2 \rho(E) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{ex} | H_{int} | \Psi_f \rangle|^2 |\langle \chi_m^{(ex)} | \chi_n^{(f)} \rangle|^2 \rho(E) = P_{int}^{(nr)} |\langle \chi_m^{(ex)} | \chi_n^{(f)} \rangle|^2 \rho(E) \quad (2.106) \end{aligned}$$

Una de los problemas más importantes que tiene planteado la investigación de los procesos de relajación multifonónica, radica en conocer el origen de la interacción electrónica  $H_{int}^{(nr)}$  responsable del proceso que conecta ambos estados electrónicos; mecanismos de interacción espín-órbita o acoplamiento electrón-fonón han sido propuestos por diferentes autores [BARTRAM, 1994; REBER, 1990]. No obstante determinar cuál de los dos factores es el responsable del fenómeno no es fácil, ya que ambos mecanismos proporcionan la misma dependencia de la probabilidad de la transición con la temperatura  $\tau^{-1}(T)$ . El tema está aún lejos de comprenderse

microscópicamente a pesar de que ha sido y es aún objeto de numerosas investigaciones, cuyo objetivo es conocer los mecanismos que gobiernan estos procesos y su relación con la naturaleza química del complejo y la estructura del material. El conocimiento microscópico de estos procesos y su control permitirá diseñar materiales luminiscentes con eficiencias y prestaciones dadas.

Se puede calcular la probabilidad de desexcitación no radiativa de un nivel excitado a partir de las probabilidades de desexcitación desde los distintos niveles vibrónicos del estado excitado, modulados por el factor de Boltzmann correspondiente:

$$\tau_{nr}^{-1}(T) = \sum_{m=0}^{\infty} w_{ex \rightarrow f, nr}^{(n, m)} \frac{e^{-\frac{(m+\frac{1}{2})\hbar\omega_{ex}}{k_B T}}}{Z} \quad (2.107)$$

donde  $Z$  es la función de partición vibracional del estado excitado y  $w_{ex \rightarrow f, nr}^{(n, m)}$  es la probabilidad de transición del nivel  $m$ -ésimo del estado excitado al nivel  $n$ -ésimo del estado fundamental electrónico, dada por 2.106.

La conservación de la energía introduce una condición para los valores de  $n$  y  $m$ :

$$E_{ZPL} + m\hbar\omega_{ex} = n\hbar\omega_f \Rightarrow n = \frac{\omega_{ex}}{\omega_f}(p + m) \quad (2.108)$$

siendo  $E_{ZPL}$  la energía de la línea de cero fonón y  $p = E_{ZPL}/\hbar\omega_{ex}$  el número de cuantos de vibración que se deben *puentear* para alcanzar el estado fundamental.

El sumatorio 2.107 puede resolverse analíticamente en el caso de que las frecuencias en el estado fundamental y excitado coincidan a partir de las funciones modificadas de Bessel de primera especie [STURGE, 1973]:

$$\tau_{nr}^{-1}(T) = \tau_{nr}^{-1}(0) e^{-S(2\langle n \rangle + 1)} p! S^{-p} \left( \frac{\langle n \rangle + 1}{\langle n \rangle} \right)^{p/2} \cdot I_p \left( 2S\sqrt{\langle n \rangle(\langle n \rangle + 1)} \right) \quad (2.109)$$

$\tau_{nr}^{-1}(0)$  es la probabilidad de desexcitación no radiativa a 0K, esto es, la probabilidad de *tunneling* desde el nivel vibrónico del estado electrónico excitado  $m = 0$  al nivel vibrónico  $n = E_{ZPL}/\hbar\omega = p$  del estado electrónico fundamental.  $\langle n \rangle$  es el factor de ocupación de Bose-Einstein  $\langle n \rangle = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ ,  $S$  es el factor de Huang-Rhys e  $I_p$  es la función de Bessel modificada de primera especie.

Es importante resaltar que esta expresión conduce, bajo ciertas condiciones [STRUCK, 1975] a la expresión clásica 2.104 en el límite de acoplamiento fuerte electrón-vibración,  $S \gg 1$ . En tal caso, la variación con la temperatura de la probabilidad de desexcitación no radiativa sigue un comportamiento de tipo exponencial con una energía de activación que viene dada por el cruce de las parábolas del estado excitado y fundamental.

$$E_a = \frac{1}{8} K(Q_0^{(ex)})^2 + \frac{1}{2} \frac{E_{ZPL}^2}{K(Q_0^{(ex)})^2} - \frac{1}{2} E_{ZPL} = \frac{1}{2} \left[ \frac{(E_{ZPL} - S\hbar\omega)^2}{2S\hbar\omega} - E_{ZPL} \right] \quad (2.110)$$

En el caso de acoplamientos débiles,  $S \ll 1$ , la ec. 2.109 se puede aproximar [BARTRAM, 1986] por:

$$\tau_{nr}^{-1}(0) = \frac{e^{-S} S^p}{p!} \quad (1.111)$$

a partir de la cual, utilizando la aproximación de Stirling, llegamos a la conocida ley del *gap* [ENGELMAN, 1970; WEBER, 1973; VAN DIJK, 1983]:

$$\tau_{nr}^{-1}(0) \propto e^{-\beta p} \quad (2.112)$$

donde  $\beta = \ln(p/S) - 1$ . Esta ley tiene un amplio uso en sistemas débilmente acoplados como, por ejemplo, procesos de desactivación de la luminiscencia de iones de tierras raras en sólidos, ya que los estados electrónicos asociados a la configuración  $f^n$  están muy poco acoplados con la red.

Esta recapitulación de los modelos de desexcitación multifonónica es muy útil para abordar la pérdida o recuperación de la luminiscencia en los sistemas de iones  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  analizados en esta memoria.

### 2.8. Sistemas concentrados. Fenómenos cooperativos.

Hasta ahora, hemos tratado nuestro complejo de transición de manera local, esto es aislado en el sentido que el resto de la red produce un potencial casi constante en la región del complejo  $ML_n$  (aproximación de complejo). Pero en el caso de que la concentración de iones de transición sea importante ( $c \gtrsim 1\%$  molar), la probabilidad de que dos complejos  $ML_n$  aparezcan en posiciones vecinas es significativa. Para estas concentraciones y concentraciones aún mayores ha de tenerse en cuenta la presencia de pares de complejos (dímeros) o agregados mayores (trímeros, pentámeros, ...) fases precipitadas, etc.

#### 2.8.1. Pares acoplados. Dímeros acoplados por intercambio.

Consideremos el caso más simple de un sistema acoplado y su efecto en las propiedades ópticas, el dímero: interacción de dos iones de transición próximos. La primera diferencia respecto al complejo aislado es el cambio en la simetría del sistema. Así, por ejemplo, dos iones que forman complejos octaédricos  $ML_6$  situados uno a continuación de otro y compartiendo un ligando forman un dímero de complejos octaédricos con simetría tetragonal  $M_2L_{11}$  con el eje paralelo a  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ . Esto puede tener profundas repercusiones en las propiedades electrónicas dependiendo de la magnitud de la interacción. Baste citar que las transiciones de campo cristalino entre niveles d del catión que están prohibidas por el mecanismo DE en el complejo aislado centrosimétrico pueden estar permitidas en el dímero puesto que el centro de inversión está situado ahora en el ligando compartido y no en el metal de transición.

Los operadores y funciones de onda deben estar adaptados a la simetría del dímero reflejando el hamiltoniano electrónico de interacción, entre los dos complejos que forman el dímero [DI BARTOLO, 1968]:

$$H = H_A + H_B + H_{int} \quad (2.113)$$

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.114)$$

donde  $H_A$  y  $H_B$  son los hamiltonianos para los iones A y B, respectivamente y el sumatorio está extendido a todos los electrones de los iones A y B. El hamiltoniano H es invariante bajo las operaciones de simetría del dímero y no del complejo  $ML_n$ .

El desarrollo multipolar de los elementos de matriz del hamiltoniano conduce a una serie de términos, cuya importancia relativa va a estar relacionada con la distancia entre los núcleos de los iones ópticamente activos, R [DI BARTOLO, 1986]:

- a) Un término de interacción dipolo-dipolo, proporcional a  $R^{-3}$ .
- b) Un segundo término, de interacción dipolo-cuadrupolo, proporcional a  $R^{-4}$ .
- c) Un tercer término, llamado interacción cuadrupolo-cuadrupolo, proporcional a  $R^{-5}$ .
- d) Una interacción dipolo magnético-dipolo eléctrico debida a la presencia de un campo magnético en un ión causado por el movimiento de los electrones en el otro.
- e) Términos de intercambio provenientes de los términos cruzados.
- f) Términos de orden superior.

Las interacciones de tipo dipolar son a largo alcance, mientras que las de más corto alcance son las de intercambio, que son tanto más importantes cuanto mayor sea el solapamiento entre las funciones de onda de los complejos acoplados, bien sea directamente o indirectamente a través de iones intermedios (superintercambio). Despreciando términos constantes, la interacción de intercambio entre dos iones A y B se puede escribir [GÜDEL, 1984] :

$$H_{EX} = -2 \sum_{i,j} J_{A_i, B_j} \vec{s}_{A_i} \cdot \vec{s}_{B_j} \quad (2.115)$$

Donde la suma está extendida a todos los electrones i, j de los iones A, B, respectivamente.  $J_{A_i, B_j}$  es un parámetro relacionado con la integral de intercambio. Bajo ciertas condiciones, esta interacción se puede escribir en la forma tipo Heisenberg:

$-J\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B$ , donde  $\vec{S}_A$  y  $\vec{S}_B$  son los espines totales de los iones A y B, respectivamente, y J es el parámetro de intercambio efectivo.

Para que este hamiltoniano cumpla la simetría completa del sistema es necesario añadirle un término cuadrático de magnetostricción [GÜDEL, 1985]:

$$H_{EX} = -J\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + j(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B)^2 \quad (2.116)$$

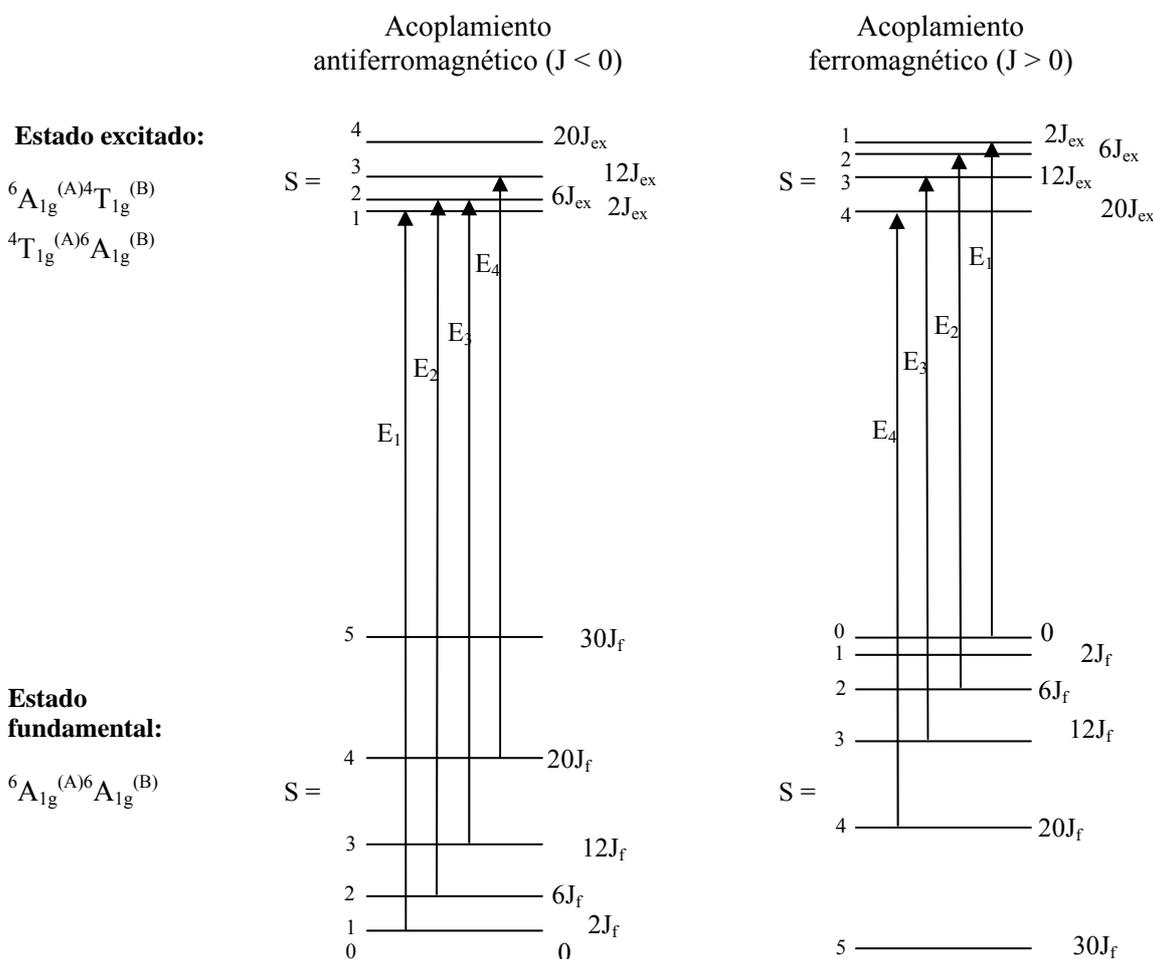
El hamiltoniano completo de interacción para dos iones acoplados por intercambio es  $H = H_A + H_B + H_{EX}$  con  $H_{EX}$  conmutando con el espín total  $\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B$ . Si despreciamos los términos del acoplamiento espín-órbita en  $H_A$  y  $H_B$ , el Hamiltoniano completo conmuta con S y los niveles de energía del par se pueden clasificar por valores permitidos de S. Por consiguiente, se puede decir que los espectros de dímeros acoplados por intercambio permiten estudiar la interacción magnética a nivel más básico, a partir de dos iones en lugar del fenómeno colectivo de todo el cristal [IMBUSCH, 1978].

En el caso del intercambio a través de ligandos intermedios (superintercambio), y de acuerdo con el modelo de Anderson [ANDERSON, 1950], la contribución a la constante de acoplamiento J se divide en dos contribuciones de naturaleza opuesta, una ferromagnética y otra antiferromagnética:  $J = J_F + J_{AF}$ . La parte  $J_F$  representa el intercambio directo y estabiliza la máxima multiplicidad de espín electrónico del dímero A-B, mientras que  $J_{AF}$  estabiliza la mínima multiplicidad. Lo primero corresponde al intercambio entre los orbitales magnéticos y el segundo es debido a la deslocalización de los mismos. Los mecanismos de superintercambio han sido descritos para sistemas que contienen iones  $Mn^{2+}$  incluyendo las contribuciones debidas a deslocalización, correlación y polarización [ANDERSON, 1950; FERGUSON, 1972; HENDERSON, 1989].

Al objeto de explicar las transiciones electrónicas en sistemas acoplados de  $Mn^{2+}$ , Ferguson y Tanabe [FERGUSON, 1966] propusieron un hamiltoniano efectivo de interacción entre el dímero y el campo eléctrico de la radiación,  $\vec{E}$  de la forma:

$$H_{\text{int}} = \sum_{i,j} \left( \vec{\Pi}_{A_i, B_j} \cdot \vec{E} \right) \vec{s}_{A_i} \cdot \vec{s}_{B_j} \quad (2.117)$$

donde  $\Pi_{A_i, B_j}^r = \left( \frac{\partial J_{A_i, B_j}}{\partial E_r} \right)$  y las propiedades de transformación de  $\vec{\Pi}_{A_i, B_j}$  se discuten en los artículos de Tanabe [TANABE, 1965; GONDAIRA, 1966]. Este hamiltoniano de origen DE describe bien las transiciones del dímero a partir de los espines de los iones A y B. La naturaleza de la interacción DE implica que el espín total del dímero debe conservarse en la transición. Las líneas más intensas del espectro son, por consiguiente, las que cumplen  $\Delta S = 0$  (permitidas de acuerdo con 2.117).



**Figura 2.18.** Esquema de niveles de un dímero formado por dos complejos octaédricos de  $Mn^{2+}$  con acoplamiento antiferromagnético y ferromagnético. Las flechas representan transiciones DE permitidas dentro del dímero a estados excitados que no estarían permitidas por el mecanismo DE en el monómero (ver texto).

Dentro del esquema de dímeros, los estados electrónicos se describen en términos de pares acoplados. Las funciones de onda del par  $|\varphi_k\rangle$  son en primera aproximación producto de las funciones de onda de cada ión  $|\psi_i^{(A)}\rangle|\psi_j^{(B)}\rangle$ , donde  $i$  y  $j$  representan el estado electrónico de cada ión A y B (figura 2.18). La energía del estado del par, en el caso de que la interacción sea mucho más pequeña que las energías individuales ( $E_i \gg J$ ), será  $E \approx E_i + E_j$ . En esta aproximación son posibles las transiciones:

$$|\varphi_0\rangle = |\psi_0^{(A)}\rangle|\psi_0^{(B)}\rangle \rightarrow |\varphi_i\rangle = |\psi_0^{(A)}\rangle|\psi_i^{(B)}\rangle$$

en las que el ión B es excitado al estado  $i$ -ésimo (excitaciones simples de los iones).

ó bien

$$|\varphi_0\rangle = |\psi_0^{(A)}\rangle|\psi_0^{(B)}\rangle \rightarrow |\varphi_l\rangle = |\psi_j^{(A)}\rangle|\psi_k^{(B)}\rangle$$

en las que ambos iones A y B son excitados simultáneamente al mismo estado excitado ( $j = k$ ) o a distintos estados excitados ( $j \neq k$ ) (dobles excitaciones) mediante un único fotón.

Dentro de este esquema, es posible encontrar transiciones en las que el espín total del dímero se conserve aunque las transiciones en el complejo aislado involucren un cambio del estado de espín. Un ejemplo de este comportamiento lo constituyen los dímeros acoplados de  $\text{Mn}^{2+}$ , con un estado fundamental  ${}^6A_{1g}(S_I = 5/2)$  a un estado excitado  ${}^4T_{1g}$  con  $S_I = 3/2$  ( $I = A, B$ ) [GÜDEL, 1984].

Consideremos un dímero  $\text{Mn}_2\text{F}_{11}^{7-}$  ( $A = \text{MnF}_6^{4-} = B$ ) formado por dos monómeros octaédricos  $\text{MnF}_6^{4-}$  formando un ente molecular de simetría  $D_{4h}$ . Los estados fundamental y excitado descritos a partir de los estados del complejo aislado son  ${}^6A_{1g}^{(A)}{}^6A_{1g}^{(B)}$  y  ${}^4T_{1g}^{(A)}{}^6A_{1g}^{(B)}$ , respectivamente, donde  ${}^4T_{1g}^{(A)}{}^6A_{1g}^{(B)}$  está degenerado con  ${}^6A_{1g}^{(A)}{}^4T_{1g}^{(B)}$ . La transición  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  en el dímero viene dada por:  ${}^6A_{1g}^{(A)}{}^6A_{1g}^{(B)} \rightarrow {}^4T_{1g}^{(A)}{}^6A_{1g}^{(B)}$  o, equivalentemente,  ${}^6A_{1g}^{(A)}{}^6A_{1g}^{(B)} \rightarrow {}^6A_{1g}^{(A)}{}^4T_{1g}^{(B)}$  (figura 2.18).

Los estados del dímero correspondientes al estado fundamental electrónico  ${}^6A_{1g}^{(A)}{}^6A_{1g}^{(B)}$  consecuencia de la interacción de superintercambio  $-2J_f \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B$  con  $S_A =$

$5/2$  y  $S_B = 5/2$  tienen valores posibles del espín total  $\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B$  con  $S = 5, 4, 3, 2, 1, 0$ ;  $2S + 1 = 11, 9, 7, 5, 3, 1$ . Los 36 subestados están ordenados de forma creciente de energías desde  $S = 0$  hasta  $S = 5$  si el intercambio es antiferromagnético ( $J_f < 0$ ) y al revés si es ferromagnético ( $J_f > 0$ ) (ver figura 2.18).

El estado excitado del dímero está dividido análogamente en subestados como consecuencia de la interacción de superintercambio  $-2J_{ex}\vec{S}_A\cdot\vec{S}_B$ , pero en este caso la constante de intercambio  $J_{ex}$  puede ser distinta a  $J_f$  ya que involucra al estado excitado  ${}^4T_{1g}$  de uno de los iones  $Mn^{2+}$  del dímero. El espín total del estado excitado del dímero  $\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B$  se obtiene componiendo  $S_A = 5/2$  con  $S_B = 3/2$  dando lugar a valores de  $S = 4, 3, 2, 1$  que se ordenan, al igual que en el caso anterior, dependiendo del carácter de la interacción de intercambio  $J_{ex}$ .

Dentro del dímero es posible encontrar transiciones permitidas por espín y paridad con  $\Delta S = 0$ . Dichas transiciones están representadas en la figura 2.18 y tienen energías:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 + 2J_{ex} - 2J_f = E_0 + 2(J_{ex} - J_f) \\ E_2 &= E_0 + 6J_{ex} - 6J_f = E_0 + 6(J_{ex} - J_f) \\ E_3 &= E_0 + 12J_{ex} - 12J_f = E_0 + 12(J_{ex} - J_f) \\ E_4 &= E_0 + 20J_{ex} - 20J_f = E_0 + 20(J_{ex} - J_f) \end{aligned} \quad (2.118)$$

Todas estas transiciones aparecen con la misma energía,  $E_0$ , característica del monómero si las constantes de superintercambio son iguales en los estados fundamental y excitado:  $J_{ex} = J_f$ . No obstante, en general la transición se caracterizará por la presencia de cuatro picos de absorción si  $J_{ex} - J_f \neq 0$ . La separación espectral de las componentes será en orden creciente de energías  $4(J_{ex} - J_f)$ ,  $6(J_{ex} - J_f)$  y  $8(J_{ex} - J_f)$  ó  $8(J_{ex} - J_f)$ ,  $6(J_{ex} - J_f)$  y  $4(J_{ex} - J_f)$  si la interacción de intercambio es antiferromagnética o ferromagnética, respectivamente.

Debido a que los niveles de espín del dímero están separados del orden de  $J/k_B \sim 10$  K, la intensidad a cada una de las componentes dependerá fuertemente de la temperatura. Su variación relativa en absorción o emisión proporciona información directa de las

constantes de superintercambio de los estados fundamental y excitado, respectivamente [AGUADO, 2005].

Una consecuencia importante de este estudio es que las técnicas de espectroscopia óptica permiten estudiar sistemas acoplados proporcionando una herramienta muy útil para identificar no sólo distintos agregados como dímeros, trímeros, etc. sino que es capaz de distinguir dímeros con diferente estructura. Además, proporciona directamente los valores de la constante de intercambio, no sólo del estado fundamental, sino también del estado excitado. Si estas transiciones se estudian en función de la presión es posible obtener las variaciones de las constantes de intercambio con el volumen [RIESEN, 1987]

### 2.8.2. Transferencia de excitación.

La primera excitación que se obtiene en un par acoplado por intercambio resulta, como veíamos, en la excitación del ión A al primer estado excitado, acoplado con el ión B en el estado fundamental o viceversa. De manera análoga al ejemplo anterior, se puede representar el estado del par como el producto  $|\varphi_1\rangle = |ex_A, f_B\rangle$  donde ex y f representan los estados excitados de un único ión. Obsérvese que  $\varphi_1$  está degenerado con  $|\varphi_2\rangle = |f_A, ex_B\rangle$  si  $A \equiv B$  y cualquier interacción que conecte  $\varphi_1$  con  $\varphi_2$  levanta dicha degeneración. Si denominamos  $H'$  a la interacción de intercambio entre los iones A y B es posible el proceso de transferencia de energía entre los iones A y B mediante  $H'$ :

$$|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle \quad (2.119)$$

Podemos definir el elemento de matriz del hamiltoniano que conecta los estados:

$$H'_{AB} = \langle f_A, ex_B | H' | ex_A, f_B \rangle \quad (2.120)$$

Los autoestados del dímero excitado son:

$$\varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2) \quad (2.121)$$

y el desdoblamiento entre ellos  $\Delta E = 2H'_{AB}$ . Estos estados corresponden a estados en los que la excitación se comparte entre los iones (deslocalización). El ritmo de transferencia asociado al proceso de intercambio de energía viene dado por el tiempo característico de *transfer*  $A \rightarrow B$ ,  $\tau \sim 4H'_{AB}/h$  [BOHM, 1951]; la separación de energía entre  $\phi_+$  y  $\phi_-$  es, pues, proporcional al ritmo de transferencia de energía  $\tau \sim 2\Delta E/h$ .

En un esquema general, al ión que inicialmente está excitado y que transmite la excitación en virtud de la interacción de superintercambio u otro tipo de interacción (dipolar eléctrica, etc.) se le denomina ión donador y al que se excita por transferencia de energía se le denomina aceptor. En esta notación, el proceso 2.119 quedaría representado de la forma:



A diferencia del caso anterior, D y A no tiene por qué ser necesariamente el mismo ión y el símbolo \* representa al ión excitado; es claro por tanto que la energía asociada al estado  $D^* + A$  es en general distinta a la energía del estado  $D + A^*$  y por tanto la transferencia está restringida en tal caso. En otras palabras, el ritmo de transición del proceso 2.122, en virtud de la regla de oro de Fermi, viene dado por [BRUNOLD, 1999]:

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle D, A^* | H' | D^*, A \rangle \right|^2 \int_E g_D(E) g_A(E) dE \quad (2.123)$$

donde  $H'$  representa la interacción responsable del intercambio de energía entre D y A,  $g_D(E)$  y  $g_A(E)$  son las formas intrínsecas normalizadas de las transiciones sin transferencia  $D^* \rightarrow D$  y  $A \rightarrow A^*$ , es decir, las distribuciones espectrales del donador en emisión y del aceptor en absorción, respectivamente. Obsérvese que  $g(E)$  tiene dimensiones de densidad de estados y que está normalizada:

$$\begin{aligned} \int_E g_D(E) dE &= 1 \\ \int_E g_A(E) dE &= 1 \end{aligned} \quad (2.124)$$

La integral  $\int_E g_D(E)g_A(E)dE$  se denomina integral de solapamiento espectral y representa la conservación de la energía y el factor de la densidad de estados que aparece en la regla de oro de Fermi (ec. 2.106).

En general, el tipo de interacción  $H'$  responsable de la transferencia de energía puede ser diverso. Por ejemplo, la interacción dipolo eléctrico-dipolo eléctrico es la más eficiente en el caso de interacción multipolar y es muy eficiente a larga distancia [HENDERSON, 1989; BRUNOLD, 1999]. La transferencia de energía puede ocurrir por intercambio si el ión donador, D y el aceptor A están suficientemente próximos para que ocurra bien solapamiento directo de sus nubes electrónicas (canje directo) o bien a través de los ligandos interpuestos (superintercambio) [HENDERSON, 1989; BRUNOLD, 1999; HADAD, 1999].

La dinámica de los mecanismos de transferencia de energía en materiales concentrados es compleja y aún no bien conocida [INOKUTI, 1965; KUSHIDA, 1973; KENKRE, 1974; HUBER, 1979; CHOW, 1980; GOSH, 1980; MONCORGÉ, 1982; WÜNSCH, 1989]. Sin embargo es responsable de la migración de energía en el cristal y de la desexcitación en centros distintos (captadores) de aquellos en los que se ha producido la excitación (activadores). Además, los mecanismos de migración conducen en la mayor parte de los materiales concentrados a una transferencia a átomos o iones aceptores no luminiscentes (*killers*) [BLASSE, 1980] que son responsables de la ausencia de luminiscencia del materia a temperatura ambiente (bloqueo de la luminiscencia) y lo que impide su empleo como material luminiscente en dispositivos ópticos. El control de este tipo de aceptores (normalmente impurezas inevitables en el material) o el bloqueo de los mecanismos de transferencia hacia éstas proporcionaría una vía eficiente de recuperar la luminiscencia de estos materiales concentrados a temperaturas de interés para su uso en dispositivos.

### 2.8.3. Materiales puros. Modos excitados colectivos o excitones.

En compuestos cristalinos puros, esto es, aquellos en los que todos los iones donadores son iguales que los aceptores,  $D = A$ , puede tenerse un estado electrónico excitado

colectivo del cristal o excitón. El excitón será, por tanto, un estado multielectrónico, que puede asimilarse a un par electrón-hueco en todo el cristal y cuya función de onda se puede expresar mediante una combinación lineal de estados excitados de la red [TANABE, 1982; HENDERSON, 1989]:

$$|\Phi_{\vec{k}}^E(\vec{r})\rangle = \sum_{\vec{q}} A(\vec{q}) |\phi_{\vec{k}}(\vec{q}, \vec{r})\rangle \quad (2.125)$$

donde  $|\phi_{\vec{k}}(\vec{q}, \vec{r})\rangle$  lleva la información de cómo es la excitación a lo largo del cristal. La función de onda total  $|\Phi_{\vec{k}}^E(\vec{r})\rangle$  es una función de Bloch que cumple las leyes de conservación del vector de ondas  $\vec{k}$ . La energía de dispersión excitónica viene dada por:

$$E(\vec{k}) = \langle \Phi_{\vec{k}}^E(\vec{r}) | (H_0 + H') | \Phi_{\vec{k}}^E(\vec{r}) \rangle = E_0 + \sum_{i,j} H'_{ij} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}} \quad (2.126)$$

donde  $H'_{ij}$  representa la interacción de acoplamiento entre los iones de la red  $i$  y  $j$ . La anchura de la banda excitónica (o dispersión,  $\gamma$ ) es la diferencia de energías entre el centro de zona y los límites de zona y vale  $4H'$  en el caso de estructuras lineales o en cadenas de iones acoplados. A partir de la anchura de la banda se puede estimar el ritmo de transferencia de excitación entre iones.

Cuando los estados excitónicos se construyen a partir de los estados excitados de un solo complejo –la excitación está localizada en un ión de la red– se denominan excitones de Frenkel [TANABE, 1982].

$$|\Phi_{\vec{k}}^E(\vec{r})\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\phi_{\text{ex}}(\vec{R} - \vec{r})\rangle \quad (2.127)$$

donde  $|\phi_{\text{ex}}(\vec{R} - \vec{r})\rangle$  es la excitación del átomo situado en el punto  $\vec{R}$  de la red de Bravais.

Son los excitones de este tipo los que se dan, generalmente, en el caso de compuestos puros de  $Mn^{2+}$  debido a la fuerte localización de los electrones d. En una red cúbica de complejos octaédricos  $MnF_6^{4-}$ , el estado excitado es un estado  ${}^4T_{1g}$  y por consiguiente

$$|\Phi^{(E)}(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\bar{\mathbf{r}}_j} |{}^4T_{1g}^{(j)}\rangle \quad (2.128)$$

con N el número de átomos de la red.

La migración de excitones de Frenkel, se interpreta como la transferencia de energía de un complejo a otro complejo vecino. En los excitones de Frenkel formados a partir de complejos acoplados por intercambio con  $H' = H_{EX}$ , la dispersión en energía es proporcional a:

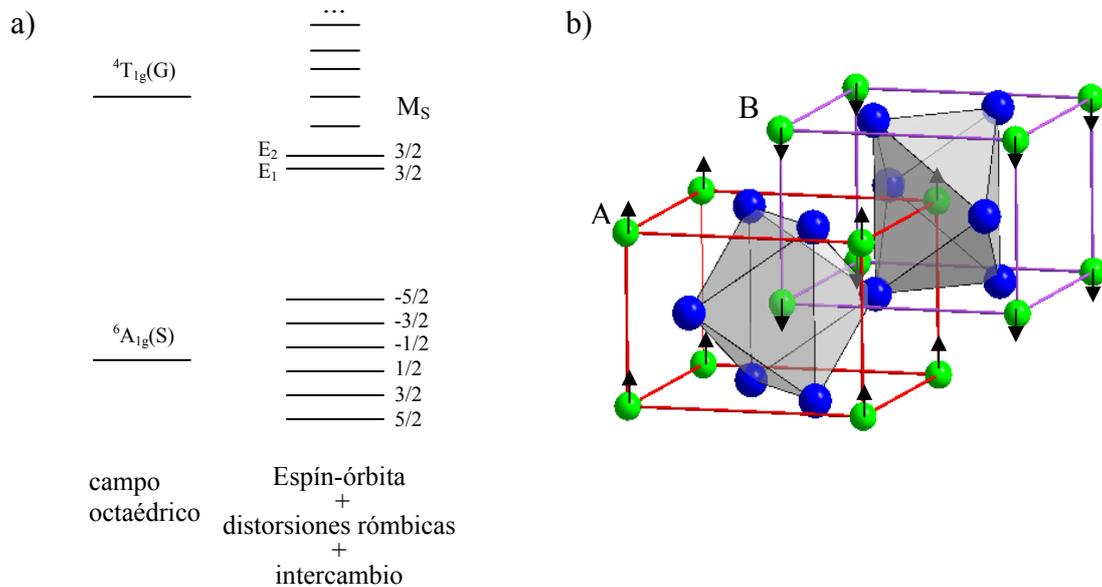
$$\gamma = \langle {}^4T_{1g}^{(j)} {}^6A_{1g}^{(j+1)} | H_{EX} | {}^6A_{1g}^{(j)} {}^4T_{1g}^{(j+1)} \rangle \quad (2.129)$$

donde  $H_{EX}$  es el hamiltoniano de intercambio entre los iones magnéticos. El ritmo de transferencia de energía es, como veíamos, del orden de  $\gamma/h$ .

Conviene destacar que en materiales antiferromagnéticos en los que se tienen dos subredes con acoplamiento ferromagnético dentro de la subred y antiferromagnético entre subredes, los acoplamientos en la subred producen una dispersión excitónica y los acoplamientos interreticulares conducen a un desdoblamiento, llamado desdoblamiento de Davydov [IMBUSCH, 1978; HENDERSON, 1989]. Este desdoblamiento es equivalente al desdoblamiento en dos ramas que se tiene al pasar de una cadena lineal monoatómica a otra diatómica bien en la estructura electrónica o bien en la estructura vibracional, o en el caso de las estructuras magnéticas o de espín. La magnitud de tal desdoblamiento en el caso excitónico, está relacionada con la transferencia entre subredes y dependiendo del valor de éste puede darse el caso de que los excitones estén confinados dentro de cada subred.

Los complejos  $MnF_6^{4-}$  característicos de la estructura rutilo del  $MnF_2$  son aproximadamente octaédricos, pero presentan una pequeña distorsión rómbica, tal y como se aprecia en la estructura cristalina de la figura 2.19.b. El estado fundamental del

complejo octaédrico  $\text{MnF}_6^{4-}$  es el estado  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ , con un espín  $S = 5/2$  y un valor de la tercera componente de espín,  $M_S = + 5/2$  para el estado más bajo de energía tras el levantamiento de la degeneración de espín debido al intercambio. El primer estado excitado del  $\text{MnF}_2$ ,  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ , está desdoblado por el efecto del acoplamiento espín-órbita y de la distorsión ortorrómbica del complejo y, en una buena aproximación se puede considerar que se tienen dos estados  $E_1$  y  $E_2$  que se corresponden con un valor de la tercera componente de espín  $M_S = + 3/2$  (figura 2.19.a).



**Figura 2.19.** (a) Esquema de niveles de los estados de más baja energía del complejo cuasi-octaédrico  $\text{MnF}_6^{4-}$  en  $\text{MnF}_2$ . (b) Estructura cristalina y magnética del  $\text{MnF}_2$  para temperaturas inferiores a la temperatura de Néel (en azul iones  $\text{F}^-$  y en verde iones  $\text{Mn}^{2+}$ ). Se tienen dos subredes A y B interpenetradas (en rojo y violeta) con ordenamiento ferromagnético dentro de la subred y antiferromagnético entre subredes. Los espines de una misma subred, representados mediante flechas, están alineados en la misma dirección (mismo signo para  $M_S$ ) en sentido contrario respecto a los de la otra subred ( $M_S^A = -M_S^B$ ).

A temperaturas inferiores a la temperatura de Néel ( $T_N = 67.3 \text{ K}$ ) [DUFEK, 1993] el  $\text{MnF}_2$  constan de dos subredes tetragonales interpenetradas A y B de iones ordenados ferromagnéticamente con ordenamiento antiferromagnético entre redes. En la fase antiferromagnética, los espines de la subred A ( $M_S = 5/2$ ) están alineados paralelos entre sí, a lo largo del eje óptico con  $\mu = 5/2\mu_B$ , mientras los espines de la subred B ( $M_S =$

$-5/2$ ) son paralelos entre sí pero en dirección opuesta ( $\mu = -5/2\mu_B$ ). El estado fundamental electrónico es tal que los complejos de  $Mn^{2+}$  están en el estado  ${}^6A_1$  ( $S = 5/2$ ) mientras que en cualquiera de los dos estados excitónicos de más baja energía, que podemos etiquetar con las mismas etiquetas de los estados a un ión:  ${}^4T_1^{E_1}$  y  ${}^4T_1^{E_2}$ , se tiene  $S = 3/2$ ,  $|M_S| = 3/2$  (figura 2.19).

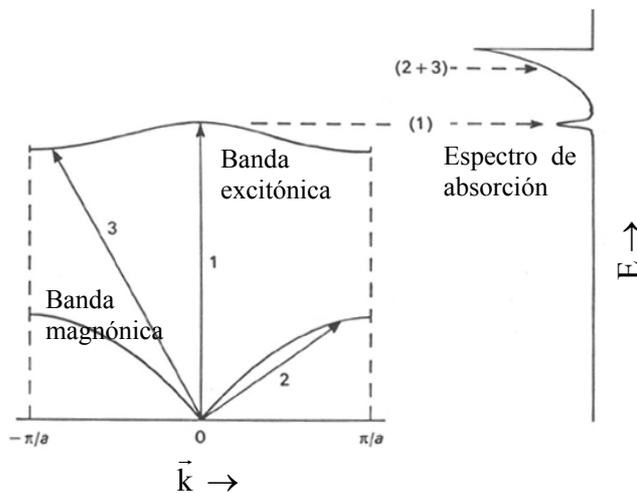
La transferencia de excitación de un ión de la subred A a otro de la misma subred comprende las transiciones  ${}^4T_1(3/2) \rightarrow {}^6A_1(5/2)$  en un ión y  ${}^6A_1(5/2) \rightarrow {}^4T_1(3/2)$  en el otro ión. Obsérvese que el espín total se conserva en la transferencia de energía. Sin embargo, la transferencia de excitación de un ión de la subred A a otro de la subred B conlleva las transiciones  ${}^4T_1(3/2) \rightarrow {}^6A_1(5/2)$  en un ión A y  ${}^6A_1(-5/2) \rightarrow {}^4T_1(-3/2)$  en el ión B, lo que implica un cambio de espín  $\Delta M_S = 2$ . Esta transición está fuertemente prohibida por espín y por consiguiente, en una primera aproximación, un excitón  ${}^4T_1^i$ ,  $i = E_1, E_2$ , está confinado bien en la subred A o bien en la subred B.

#### 2.8.4 Magnones, acoplamiento excitón-magnón y reglas de transición.

En un sentido amplio, la función de onda 2.127 podría contemplar, además de excitaciones electrónicas, excitaciones de tipo vibracional o magnético. Por ejemplo, un fonón es asimilable a un estado colectivo de excitación vibracional y puede ser descrito por una función de onda análoga a la función de onda 2.127, en la que  $|\Phi_{\vec{k}}^E(\vec{r})\rangle$  representaría la función de onda electrónica y vibracional con un único estado vibracional excitado. Análogamente, cuando una perturbación del ordenamiento magnético se propaga coherentemente a lo largo de los iones magnéticos, tiene lugar una excitación colectiva magnética que recibe el nombre de magnón (ondas cuantizadas de espín). Estas excitaciones también tienen asociados vectores de ondas  $\vec{k}$  y curvas de dispersión características y del análisis espectroscópico de los fenómenos derivados del acoplamiento por intercambio podemos extraer información sobre el magnetismo de los estados excitados involucrados en estos procesos [IMBUSCH, 1978; HENDERSON, 1989].

Los excitones se ponen de manifiesto en los espectros ópticos de absorción y emisión a través de las denominadas líneas puras de excitón, cuya contribución al desplazamiento de Stokes es  $\Delta E_{\text{Stokes}} = 0$ , o de las réplicas de éstas como consecuencia de la interacción excitón-magnón ( $\Delta E_{\text{Stokes}} = 2\hbar\omega_{\text{magnon}}$ ) o excitón-fonón ( $\Delta E_{\text{Stokes}} = 2\hbar\omega_{\text{fonon}}$ ). Los acoplamientos de excitones con magnones o fonones obedecen las leyes de conservación de la energía  $E = E_{\text{ex}} + E_{\text{fonon}} + E_{\text{magnon}} + \dots$  y del momento cristalino  $\hbar\vec{K} = \sum_i \hbar\vec{k}_i$ , donde  $\vec{k}$  es el vector de ondas y el índice  $i$  se refiere tanto al fotón como a los excitones, magnones, fonones, o cualquier otro tipo de excitación colectiva del cristal [IMBUSCH, 1978; HENDERSON, 1989].

Para la radiación visible, el módulo del vector de ondas,  $k_{\text{fot}} = 2\pi/\lambda$ , es mucho menor que las dimensiones de la primera zona de Brillouin,  $\pi/a$ , siendo  $a$  el parámetro de malla del cristal y por lo tanto podemos suponer que el momento cristalino en la transición se conserva,  $\Delta\vec{K} \approx 0$ . Esto significa que si la absorción de un fotón óptico conlleva la creación de un excitón puro, éste debe estar en  $\vec{k} = 0$ .

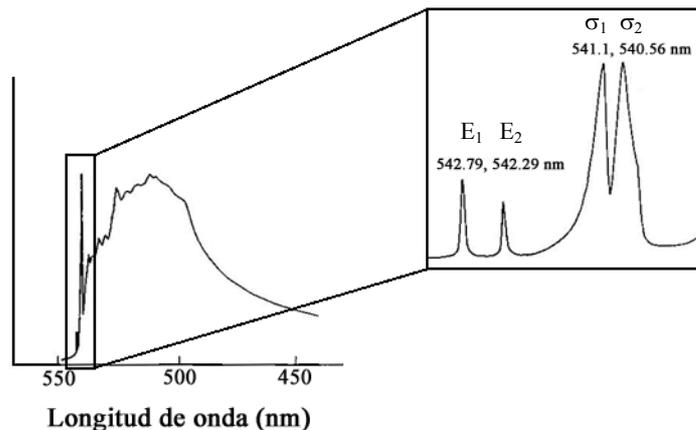


**Figura 2.20.** Representación esquemática del proceso de creación de un excitón (1) y de excitación de excitón más un magnón (2+3). El mismo esquema se aplicaría a la creación de un excitón y un fonón.

En el caso de la absorción de un fotón óptico con la creación simultánea de un excitón y un fonón o magnón, la regla de selección  $\Delta\vec{K} \approx 0$  implica que  $\vec{k}_{\text{ex}} + \vec{k}_{\text{magnón/fonón}} = \vec{k}_{\text{opt}} \approx 0$  de modo que la creación de un excitón de vector de ondas  $\vec{k}$  lleva asociada la creación de un fonón o magnón acoplados de vector de ondas  $-\vec{k}$  (figura 2.20). Dado que existen

multitud de combinaciones para las transiciones excitón-magnón, éstas se observan como *sidebands* que acompañan a la línea estrecha de excitón pura.

Centrándonos en el caso del  $\text{MnF}_2$ , el estado magnético fundamental a  $T = 0$  se caracteriza por tener todos los espines alineados. El estado excitado magnético más bajo corresponde a una desviación coherente –un magnón– del alineamiento total, y contiene una excitación  ${}^6A_1(M_S = 3/2)$ . Los magnones están caracterizados por valores de  $\vec{k}$  en la primera zona de Brillouin e independientemente del valor de  $\vec{k}$  las desviaciones de la tercera componente del espín corresponden a un cambio  $M_S = 5/2 \rightarrow 3/2$  y por tanto  $|\Delta M_S| = 1$ . La dispersión y densidad de magnones es conocida para el  $\text{MnF}_2$  [LOUDON, 1966] y se aprecia que magnones de bajo  $\vec{k}$  involucran desviaciones de espín extendidas sobre las dos subredes A y B, pero en los límites de zona, los magnones están confinados en una u otra subred.

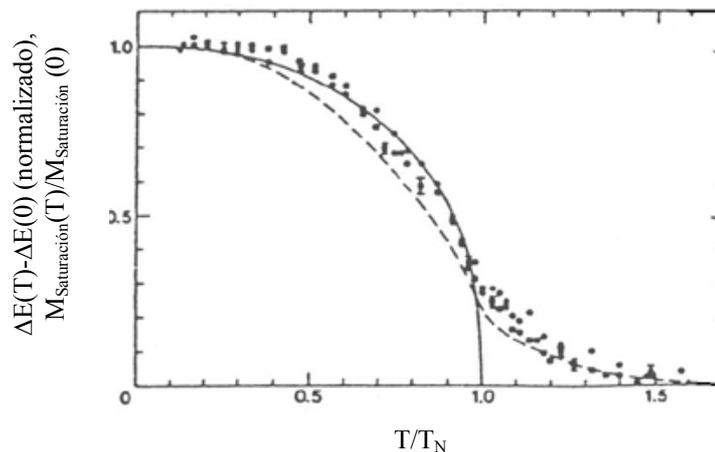


**Figura 2. 21.** Espectro de alta resolución de la primera banda de absorción del  $\text{MnF}_2$  a 2 K. Se observan las líneas puras excitónicas  $E_1$  y  $E_2$  y las réplicas magnónicas  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ . [GREENE, 1968; HENDERSON, 1989]

Las transiciones ópticas observadas en el espectro de absorción del  $\text{MnF}_2$ , a 2 K (figura 2.21) presentan la forma característica de transiciones  ${}^6A_1$  a  ${}^4T_1$  asistidas mediante fonones: réplicas de la línea de cero fonón a mayores energías. Un análisis detallado de la estructura fina mediante espectroscopia de alta resolución permite observar las dos líneas puras excitónicas  $E_1$  y  $E_2$  [SELL, 1967] que se originan debido a las transiciones  ${}^6A_1(5/2) \rightarrow {}^4T_1^{E_1}(3/2)$  y  ${}^4T_1^{E_2}(3/2)$ . Estas transiciones están prohibidas por espín ya que

involucran cambios en la tercera componente de espín  $\Delta M_S = +1$  y  $-1$  en las subredes A y B, respectivamente, y su origen no es DE, sino DM. Al lado de estas líneas se observan las denominadas bandas asociadas (*side-bands*) relacionadas con la creación simultánea de un excitón ( $\Delta M_S = \pm 1$ ) y un magnón con  $\Delta M_S = \mp 1$ ,  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  (figura 2.20 y 2.21). Las reglas de selección del momento implican que un magnón de vector de ondas  $\vec{k}$  debe crearse simultáneamente con un excitón de vector de ondas  $-\vec{k}$ . Este magnón representa un cambio en el momento magnético ( $\Delta\mu = \mp\mu_B$ , respectivamente) como consecuencia de la inversión de espines en las subredes correspondientes. Estas bandas sí tienen origen DE y es por ello que se presentan una intensidad mayor que las líneas puras excitónicas,  $E_1$  y  $E_2$ .

Las bandas magnónicas (*magnon side-bands*) reflejan la densidad de estados magnónicos, modulada por la dispersión excitónica. Ya que tanto los excitones como los magnones involucran una desviación de la tercera componente de espín:  ${}^4T_1(M_S = 3/2)$  en lugar de  ${}^6A_1(M_S = 5/2)$  y  ${}^6A_1(M_S = -3/2)$  en lugar de  ${}^6A_1(M_S = -5/2)$ , respectivamente, unos y otros pueden interactuar si se encuentran en una misma región, modificando así mismo la forma de línea.



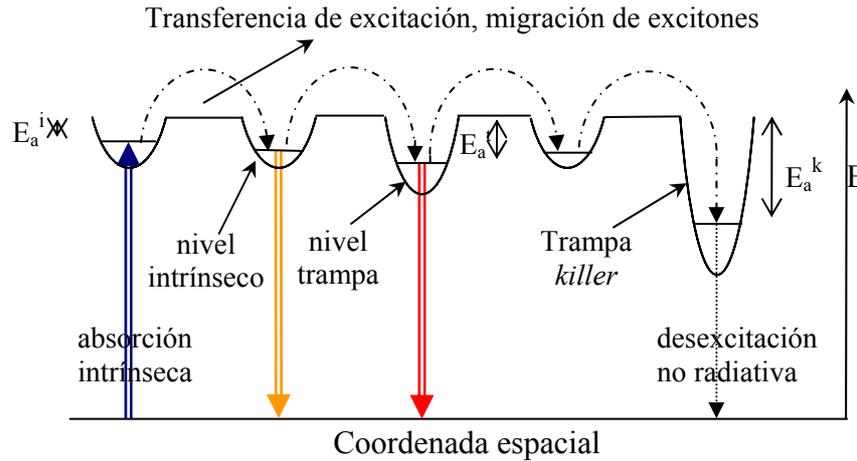
**Figura 2.22.** Evolución del desplazamiento relativo de la máxima de la banda de absorción del  $\text{MnF}_2$  (puntos) junto con la variación relativa de la magnetización de la subred,  $M_{\text{saturación}}(T)/M_{\text{saturación}}(0)$ , obtenidas mediante resonancia magnética nuclear (línea continua) y resonancia paramagnética electrónica (línea discontinua) [SEEHRA, 1985].

La disminución del orden magnético al aumentar la temperatura, hace que estos falsos orígenes asociados a la banda excitón-magnón disminuyan su energía proporcionalmente a la disminución de la magnetización de la subred que tiene lugar como consecuencia de la reducción del campo molecular. Por consiguiente, la evolución de la posición relativa del máximo de la banda se verá afectada de manera análoga a la variación relativa de la imanación de la subred, tal y como se ilustra en la figura 2.22 [SEEHRA, 1985]

#### 2.8.5. Luminiscencia en sistemas puros. Fenómenos de migración y trampas de excitación.

Los mecanismos de desexcitación excitónica en un cristal son más variados y complejos con respecto a lo que acontece en el complejo aislado ya que, además de los mecanismos de desexcitación multifonónicos, es preciso tener en cuenta la transferencia de energía a otros centros, luminiscentes o no, que en todo caso acarrea una disminución del tiempo de vida como consecuencia de la mayor probabilidad de desexcitación por diversas vías.

En el caso de los excitones, la excitación migra a lo largo del cristal pudiéndose localizar en centros de atrapamiento excitónico, en los cuales bien se produce la luminiscencia o desexcitación, o bien se transfiere a otros sitios de la red o impurezas. A estos centros de atrapamiento se les denomina trampas de excitación. Puede ocurrir que alguna de estas trampas en la que el electrón y hueco se recombinan, la desexcitación ocurra de forma no radiativa. En ese caso la trampa, denominada *killer*, elimina la excitación del cristal bloqueando la luminiscencia del material. Este mecanismo es el responsable de la ausencia de luminiscencia en muchos cristales puros a altas temperaturas como, por ejemplo, Si, Ge, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>MnCl<sub>3</sub>,... [IMBUSCH, 1978; HENDERSON, 1989; RODRÍGUEZ, 2000; HERNÁNDEZ, 2002, ...]. Los diferentes procesos de migración de la excitación que pueden aparecer en los cristales puros se esquematizan en la figura 2.23.



**Figura 2.23.** Esquema de migración excitónica (transferencia de excitación) en un cristal: procesos de emisión intrínseca y desde trampas, y bloqueo de la luminiscencia por atrapamiento en centros no radiativos.  $E_a^i$ , es la energía de activación de la migración excitónica,  $E_a^t$  es la energía de activación o profundidad de la trampa y  $E_a^k$  es la profundidad de la trampa no luminiscente (killer).

La temperatura juega un papel fundamental en los procesos de transferencia y localización excitónica. Las trampas tienen una cierta energía de activación asociada a la transferencia de excitación a otros iones de la red y en consecuencia, el proceso está activado térmicamente. En la medida que  $E_a^t \sim k_B T$ , dependiendo de la magnitud de la interacción de intercambio, es posible que los excitones escapen de unas trampas y se localicen en otras trampas más profundas [GOLDBERG, 1978; McPHERSON, 1979; TANABE, 1982; HENDERSON, 1989]. En ellas la excitación puede quedar atrapada si la barrera es suficientemente alta,  $E_a^t \gg k_B T$  produciéndose la recombinación electrón-hueco, bien de forma radiativa dando lugar a una banda de menor energía que la luminiscencia intrínseca, o bien de forma no radiativa, si la trampa es no luminiscente (*killer*).

En general, la intensidad de luminiscencia de estos sistemas presenta una dependencia temporal complicada ya que depende de la dinámica excitónica, difusión en la red, interacción entre excitones y procesos de desexcitación [INOKUTI, 1965; KUSHIDA, 1973; KENKRE, 1974; HUBER, 1979; CHOW, 1980; GOSH, 1980; MONCORGÉ, 1982; WÜNSCH, 1989]. En primera aproximación [GOLDBERG, 1978; HENDERSON, 1989], la intensidad de fotoluminiscencia  $I(t)$  asociada a una trampa tiene una dependencia temporal de la forma:

$$I_{\text{lum}}(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2.130)$$

siendo  $\tau$  el tiempo de vida y cuya inversa representa la probabilidad de desexcitación por unidad de tiempo de un ión  $\text{Mn}^{2+}$  excitado. Dentro del presente esquema, la probabilidad depende de la temperatura y viene dada por la suma de las contribuciones radiativas y no radiativas:

$$\tau^{-1}(T) = \tau_{\text{rad}}^{-1}(T) + \tau_{\text{nr}}^{-1}(T) \quad (2.131)$$

donde  $\tau_{\text{rad}}^{-1}$  es la probabilidad de transición puramente radiativa, mientras que  $\tau_{\text{nr}}^{-1}$  contiene todas las posibles vías de transferencia no radiativa a otros iones. Esta aproximación presupone que las trampas se excitan en un tiempo  $t \ll \tau^{-1}$ . Este aspecto es relevante por cuanto dependiendo de los procesos de difusión y la concentración de trampas o impurezas no radiativas, la dinámica de desexcitación puede tener una dependencia no lineal con el tiempo [BLASSE, 1980; BOULON, 1984]. La modelización de estos fenómenos constituye un caso de interés para el estudio de la dinámica de estados excitados, y los análisis se basan fundamentalmente en medidas precisas de la forma [HUBER, 1979]:

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{lum}}} = f(t) \quad (2.132)$$

En el caso de trampas con energía de activación  $E_a^t$ , la dependencia con la temperatura de  $\tau_{\text{nr}}^{-1}$  viene determinada por la profundidad de la trampa  $E_a^t$ , que se correlaciona con la energía de activación del proceso de transferencia de energía,  $\Delta$ .

$$\tau_{\text{nr}}^{-1}(T) = p e^{-\frac{\Delta}{kT}} \quad (2.133)$$

$p$  es un factor de frecuencia que incluye los detalles de la interacción así como la concentración de trampas en el cristal.

La probabilidad de desexcitación por unidad de tiempo 2.131 queda en este caso de la forma:

$$\tau^{-1}(T) = \tau_R^{-1}(T) + p \cdot e^{-\Delta/kT} \quad (2.134)$$

$\tau_R^{-1}(T)$  es la probabilidad de desexcitación radiativa y, en general, tendrá una dependencia con la temperatura en las transiciones DE asistidas por vibraciones impares. La expresión general de  $\tau_R^{-1}(T)$  será en el caso de iones de transición:

$$\tau_R^{-1}(T) = \tau_0^{-1} + \sum_i w_i C \coth \frac{\hbar\omega_i}{2k_B T} \quad (2.135)$$

donde  $\tau_0^{-1}$  es la probabilidad de desexcitación radiativa debida a componentes estáticas no centrosimétricas y otros mecanismos distintos del DE y el sumatorio contiene las contribuciones DE debidas al acoplamiento con modos impares de vibración de energía  $\hbar\omega_i$ .

La medida del tiempo de vida, o más concretamente de la dependencia temporal de la luminiscencia  $I_{lum}(t)$  a diferentes temperaturas proporciona una información de suma importancia no sólo de los fenómenos de transferencia excitónica, a partir de la desviación del comportamiento lineal de la función  $f(t)$ , sino además sobre las profundidad de las trampas de excitación, caracterizadas por la energía de activación  $\Delta$  y cuyo valor puede compararse con los resultados proporcionados por las técnicas espectroscópicas de emisión.

En general, la combinación de los estudios espectroscópicos de absorción, emisión y dependencia temporal de la luminiscencia constituye una metodología fundamental, no sólo para entender los procesos luminiscentes en este tipo de compuestos, sino también para explorar las interacciones entre los iones no sólo a nivel del estado fundamental sino involucrando asimismo estados excitados.

## **2.9. Transiciones de fase estructurales.**

### 2.9.1 Transiciones de fase estructurales y diagramas de fases.

La estructura cristalina de un sólido puede sufrir modificaciones al cambiar las condiciones de presión o temperatura. El conjunto de fases de un determinado material y sus puntos de estabilidad P-T configuran el diagrama de fases del material. Desde un punto de vista termodinámico la estabilidad de una fase dada ocurre cuando la energía libre de Gibbs correspondiente es mínima. Esto es, si inicialmente la fase B es estable en unas condiciones de presión y temperatura dadas, ésta evolucionará hacia una fase distinta A al variar la presión o temperatura si se cumple:

$$G_{\text{faseA}} = U_{\text{faseA}} - TS - PV < G_{\text{faseB}} = U_{\text{faseB}} - TS - PV \quad (2.136)$$

Aunque los diagramas de fase P-T pueden ser fáciles de determinar experimentalmente mediante técnicas de difracción, el cálculo teórico de las presiones y temperaturas críticas es difícil en general dado que la dependencia de la energía libre de cohesión con la temperatura y el volumen es complicada, al contener muchas contribuciones (electrónica, magnética, ...) [ASHCROFT, 1976].

#### *2.9.1.1. Tipos de transiciones de fase.*

Siguiendo la clasificación propuesta por Ehrenfest [EHRENFEST, 1933] existen dos tipos de transiciones de fase, según sea el comportamiento de las derivadas primera y segunda de la energía libre del cristal con respecto a la presión o a la temperatura.

*Transiciones de primer orden:* hay una discontinuidad en las derivadas primeras de la energía libre de Gibbs. Experimentalmente se observan disminuciones de magnitudes físicas como el volumen o la entropía en el punto de la transición. Las transiciones muestran histéresis tanto en presión como en temperatura.

*Transiciones de segundo orden:* aparecen discontinuidades en las derivadas segundas de la energía libre G, como el calor específico, siendo continuas las primeras derivadas. Los puntos de transición se producen a temperatura y presión bien definidos; no existe histéresis.

En 1937, L. D. Landau [LANDAU, 1937, 1968] establece una nueva clasificación más compleja introduciendo el parámetro de orden,  $\eta$ , que permite distinguir diferentes mecanismos de transiciones de fase en función de las simetrías que modificadas en la transición y que están relacionadas con dicho parámetro, no obstante la descripción detallada de las transiciones mediante la teoría de Landau y su clasificación se escapa a los objetivos de esta memoria.

En particular, resaltaremos únicamente que las transiciones de fase inducidas por presión acarrearán una transformación hacia estructuras más compactas, con cambios de volumen, por lo que suelen ser de primer orden. La densidad aumenta y la simetría tiende a reducirse como consecuencia del mayor empaquetamiento aunque en el límite de alta presión, las estructuras más compactas pueden presentar alta simetría (Si, C, ...). Un cristal con un grupo cristalográfico dado suele transitar a otro grupo cristalográfico menos simétrico tal que sea un subgrupo del grupo de partida o a un grupo que tenga un subgrupo en común con el de partida [ANGEL, 2004]. A partir del estudio de las inestabilidades producidas al aumentar la presión se puede determinar el mecanismo concreto de transición según la teoría de Landau.

#### *2.9.1.2. Efectos de las transiciones de fase en los espectros ópticos de los materiales.*

La aparición de una transición de fase estructural puede tener importantes consecuencias en los espectros ópticos de un material si la nueva fase conlleva cambios de estructura entorno al ión ópticamente activo, esto es, modificaciones del número de coordinación, las distancias, los ángulos de enlace, etc. Las transiciones de fase inducidas por presión involucran cambios a estructuras más densas por lo que a menudo el número de coordinación aumenta y si el número de coordinación no se modifica es previsible que las distancias de enlace disminuyan.

Desde el punto de vista de los estados de campo cristalino, la evolución bajo presión de los espectros de un ión con configuración  $3d^n$  descrito mediante la aproximación de complejo se caracterizará por el aumento del valor del campo cristalino y un aumento en la covalencia que se manifiesta en una reducción de los parámetros de Racah o, equivalentemente, una mayor mezcla entre los niveles del metal y los ligandos.

Así pues, los cambios espectrales asociados a transiciones de fase inducidas por presión en compuestos con  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ) en los que el primer estado excitado es  ${}^4\text{T}_{1g}$  estarán caracterizados por una disminución de la energía de este estado (ver diagrama de Tanabe-Sugano, figura 2.2.a), y por consiguiente, un desplazamiento hacia menores energías de la primera banda de absorción y un “enrojecimiento” de la luminiscencia. En un complejo octaédrico de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ) cuyo primer estado excitado es  ${}^4\text{T}_{2g}$ , el aumento del campo cristalino provoca un aumento de la energía (figura 2.2.b) y por consiguiente, un desplazamiento hacia mayores energías tanto de la absorción como de la luminiscencia.

La disminución del volumen del cristal acarrea así mismo un aumento de la frecuencia de los modos de vibración de estiramiento y de los acoplamientos correspondientes con los estados electrónicos, por lo que las bandas tenderán a ensancharse.

Los cambios asociados a la disminución de la simetría o el aumento del número de coordinación entorno al ión ópticamente activo en una transición de fase provocan un aumento en la fuerza de oscilador de las transiciones haciéndolas más permitidas por el mecanismo DE y consiguientemente un aumento de la absorción y con ello de la luminiscencia, previsiblemente. En efecto, la disminución de la simetría aumenta las componentes dipolares eléctricas por lo que en general las bandas son más intensas y los tiempos de vida luminiscentes disminuyen.

La disminución de las distancias de enlace y el aumento de la covalencia que tiene lugar al aumentar la presión implican un aumento del solapamiento entre las funciones de onda de los iones que forman una red y por tanto la interacción de superintercambio entre ellos. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que las transiciones de fase inducidas por presión que involucren un aumento del número de coordinación  $\text{ML}_n \rightarrow \text{ML}_m$ ,  $m > n$ , llevan asociadas no tanto una disminución de las distancias de enlace (que pueden incluso aumentar) sino una disminución de los ángulos medios de enlace M-L-M del sistema acoplado. Esto puede tener importantes consecuencias sobre la interacción de intercambio y en consecuencia de los fenómenos de transferencia. En particular, el acoplamiento de superintercambio M-L-M es muy sensible al ángulo de enlace, con valores máximos de la constante de superintercambio para ángulos de  $180^\circ$  [AGUADO, 2005] por lo que las disminuciones en el ángulo medio suponen una

disminución media del superintercambio y, por consiguiente, de la probabilidad de transferencia o migración de los excitones.

Estos aspectos son importantes a la hora de analizar cómo afectan las transiciones de fase a la estructura electrónica del complejo  $ML_n$  y a la interacción de intercambio responsable de la transferencia de excitación  $M \rightarrow M^*$  en sistemas concentrados. En particular, estas ideas resultan fundamentales para entender las variaciones de propiedades ópticas inducidas por presión en los sistemas de  $Mn^{2+}$  y  $Cr^{3+}$  investigados en esta memoria.

### 2.9.2. Ecuaciones de estado.

Las transiciones de fase de primer orden suponen, desde un punto de vista termodinámico, discontinuidades o cambios en las ecuaciones de estado que describen las relaciones entre  $P$ ,  $V$  y  $T$  del cristal en cada fase. En concreto, las ecuaciones de estado son relaciones matemáticas entre las variables termodinámicas para una determinada fase de la forma  $P \equiv P(V,T)$  ó  $V \equiv V(P,T)$ , de manera que fijadas dos de las variables de estado de un sistema  $V, T; P, T; P, V$ , es posible determinar la tercera de ellas a partir de las otras dos. Por la propia definición de transición de fase de primer orden, es inmediato que cada fase estructural del diagrama  $P$ - $T$  tiene asociada una ecuación de estado característica.

La relación más simple entre el volumen y la presión a una temperatura constante se puede establecer para pequeñas variaciones de presión a partir de la compresibilidad isoterma definida como:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{B} \quad (2.137)$$

donde  $B$  es el módulo de compresión.  $B$  permite establecer criterios de estabilidad de cada fase cristalina y en general se correlaciona con la dureza del compuesto. Esta

correlación se utiliza con asiduidad para establecer escalas de dureza a partir de cálculos de las propiedades estructurales.

En el dominio de bajas presiones en relación con el módulo de compresión ( $P \ll B$ ) es posible obtener la ecuación de estado describiendo el aumento del módulo de compresión con la presión en serie de potencias:

$$B = B_0 + P \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} + P^2 \left( \frac{\partial^2 B}{\partial P^2} \right)_{P=0} + \dots = B_0 + B'_0 P + B''_0 P^2 + \dots \quad (2.138)$$

La aproximación más sencilla consiste en considerar únicamente el desarrollo de primer orden y suponer que  $B'_0$  es independiente de la presión en un amplio rango de presiones. Sustituyendo 2.138 en 2.137 e integrando obtenemos una expresión analítica del volumen en función de la presión, es decir, la ecuación de estado isoterma:

$$\frac{dV}{V} = - \frac{dP}{B_0 + PB'_0} \Rightarrow V = V_0 \left( 1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{-1/B'_0} \quad (2.139)$$

Esta ecuación es la denominada ecuación de estado de Murnaghan [MURNAGHAN, 1937] que es ampliamente empleada por su carácter invertible de modo que es posible expresar explícitamente  $V \equiv V(P,T)$  o  $P \equiv P(V,T)$  de manera sencilla:

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right) \quad (2.140)$$

Esta ecuación explica en buena aproximación variaciones experimentales  $V(P)$  con únicamente dos parámetros. Esta ecuación es adecuada para compresiones inferiores al 10% aproximadamente y su forma funcional simple permite obtener por integración la curva de energía total del sólido.

No obstante, a mayores compresiones es necesario recurrir a ecuaciones de estado más elaboradas, como la ecuación de Birch-Murnaghan [BIRCH, 1947], o la ecuación de Vinet [VINET, 1986], fundamentadas en otras aproximaciones [ROSE, 1981]. Por

último, es preciso indicar que los parámetros  $V_0$ ,  $B_0$ ,  $B_0'$ ,... dependen de la temperatura y es necesario tener en cuenta estos efectos mediante otras aproximaciones, por ejemplo, mediante el modelo de Debye. Además conviene insistir en que los parámetros característicos varían de una fase cristalina a otra para un mismo compuesto, incluso a una misma temperatura. Este hecho complica extraordinariamente la determinación de los parámetros característicos dado que, formalmente, están definidos a presión cero. Por ello la comparación de los valores relativos del módulo de compresión y su primera derivada han de llevarse a cabo con extrema cautela.

**Referencias:**

- AGUADO, F., Rodríguez, F. y Núñez, P. (2003), *Phys. Rev. B*, **67**, 20501.
- AGUADO, F. (2005), *Comportamiento de sistemas Jahn-Teller de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  sometidos a altas presiones*, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- ANGEL, R.J. (2004), *Some practical aspects of studying equations of state and structural phase transition at high pressure*, editado por A. Katrusiak y P. McMillan, NATO Science Series, London: Kluwer Academic Publishers.
- ANDERSON, P.W. (1950), *Phys. Rev.*, **79**, 350.
- ASHCROFT, N.W. y Mermin, N.D. (1976), *Solid State Physics*, Nueva York: Saunders.
- ATKINS, P.W. (1983), *Molecular quantum mechanics*, 2ª ed., New York: Oxford University Press.
- BALLHAUSEN, C.J. (1962), *Introduction to ligand field theory*, Londres: McGraw-Hill.
- BARTRAM, R.H. y Stoneham, A.M. (1975), *Solid State Commun.*, **17**, 1593.
- BARTRAM, R.H., Charpie, J.C., Andrews, L.J. y Lempicki, A. (1986), *Phys. Rev. B*, **34**, 2741.
- BARTRAM, R.H., Weber, M.J., Lecoq, P., Ruchti, R.C., Woody, C. Yen W.M. y Zhu, R. (1994), *Scintillator and phosphor materials*, Symp. Matter. Res. Soc., E.E.U.U.
- BIRCH, F. (1947), *Phys. Rev.*, **71**, 809
- BLASSE, G. (1980), *Luminescence and energy transfer. Structures and Bonding.*, Berlin: Springer-Verlag
- BOHM, D. (1951), *Quantum Theory*, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc.
- BOULON, G. (1984), *Spectroscopic studies of energy transfer in solids*, en *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, editado por B. DiBartolo, *NATO ASI Series B*, **114**, 603.
- BRAY, K.L. (2001), *Top. Curr. Chem.*, **213**, 1
- BRUNOLD, T.C. y Güdel, H.D. (1999), *Luminescence spectroscopy*, en *Inorganic electronic structure and spectroscopy*, editado por E. I. Solomon y A. B. P. Lever, Nueva York: Wiley.
- BURNS, R.G. (1993), *Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge topics in mineral Physics and Chemistry*, 5, 2ª ed., Cambridge: Cambridge University Press.
- CHOW, H.C. y Powell (1980), *Phys. Rev. B*, **21**, 3785.
- CURIE, D., Barthou, C. y Canny, B. (1974), *J. Chem. Phys.*, **61**, 3048.
- DEXTER, D.L., Klick, C.C. y Russell, G.A. (1955), *Phys. Rev.*, **100**, 603.
- DI BARTOLO, B. (1968), *Optical Interactions in Solids*, London: John Wiley & Sons.
- DÍAZ, M., Lahoz, F., Villacampa, B., Cases, R., Sobolev, B. y Alcalá, R. (1999), *J. Lumin.*, **81**, 53.
- DOLAN, J.F., Kappers, L.A. y Bartram, R.H. (1986), *Phys. Rev. B*, **33**, 7339.
- DUFEK, P., Schwarz, K. y Blaha, P. (1993), *Phys. Rev. B*, **48**, 12672.
- DRICKAMER, H.G. y Frank, C.W. (1973), *Electronic structure, electronic transitions and the high pressure Chemistry and Physics of solids*, Londres: Chapman y Hall.
- ENGELMAN, R. y Jortner, J. (1970), *Molecular Physics*, **18**, 145.
- EHRENFEST, R. (1933), *Proc. Roy. Acad. Amsterdam*, **36**, 153.
- FANO, U. (1961), *Phys. Rev.*, **124**, 1866.
- FERGUSON, J., Guggenheim, H.J. y Tanabe, Y. (1966), *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 692.
- FERGUSON, J. y Fielding, P.E. (1972), *Aust. J. Chem.*, **25**, 1371.

- FERGUSON, J., Guggenheim, J.J. y Wood, D.L. (1970), *J. Chem. Phys.*, **54**, 504.
- FIGGIS, B.N. (1967), *Introduction to ligand fields*, Nueva York: John Wiley.
- GOLDBERG, V., Moncorgé, R., Pacheco, D. y Di Bartolo, B. (1978), *Fluorescence studies of concentrated Mn<sup>2+</sup> systems en Luminescence in inorganic solids*, editado por B. Di Bartolo, Nueva Cork: Plenum Press.
- GONDAIRA, K. y Tanabe, Y. (1966), *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1527.
- GOSH, K.K. y Huber, D.L. (1980), *J. Lumin.*, **21** 225.
- GREENE, R.L., Sell, D.D., Feigelson, R.S., Imbusch, G.F. y Guggenheim, H.J. (1968), *Phys. Rev.*, **171**, 600.
- GRIFFITH, J.S. (1961), *The theory of transition metal ions*, Cambridge: Cambridge University Press.
- GÜDEL, H.U. (1984), *Comments Inorg. Chem.*, **3**, 204.
- GÜDEL, H.U. (1985), *Optical Spectroscopy*, en *Magneto-structural correlations in exchange-coupled systems*, editado por R.D. Willet *et al.*, D. Reidel Publishing.
- HADAD, C.Z y Vasquez, S.O. (1999), *Phys. Rev. B*, **60**, 8586.
- HAM, F.S. (1965), *Phys. Rev.*, **138**, A1727.
- HENDERSON, B. e Imbusch, G.F. (1989), *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford: Clarendon Press.
- HERNÁNDEZ, D. (1998) *Cambios en las propiedades ópticas de los compuestos NH<sub>4</sub>MnCl<sub>3</sub> y MnCuO<sub>4</sub> sometidos a altas presiones*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- HERNÁNDEZ, I. (2002), *Efectos de la temperatura y la presión sobre las propiedades fotoluminiscentes del ión Mn<sup>2+</sup> en sistemas puros (NH<sub>4</sub>MnCl<sub>3</sub>) e impurificados (Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>20</sub>: Mn<sup>2+</sup>)*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- HERNÁNDEZ, I. y Rodríguez, F. (2003), *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 2183.
- HUBER, D.L. (1979), *Phys. Rev. B*, **20**, 2307.
- HUSH, N.S. y Hobbs, R.J.M. (1968), *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 259.
- IMBUSCH, G.F. (1978), *Luminescence from solids with high concentrations of transition metal ions en Luminescence in inorganic solids*, editado por B. Di Bartolo, Nueva York: Plenum Press.
- INOKUTI, M. e Hirayama, F. (1965), *J. Chem. Phys.*, **43**, 1978.
- JAHN, H.A. y Teller, E. (1937), *P. Roy. Phys. Soc. Lond.*, **A161**, 220.
- JØRGENSEN, C.K. (1962), *Absorption spectra and chemical bonding in complexes*, Nueva York: Pergamon.
- KENKRE, V.M. y Knox, R.S. (1974), *Phys. Rev. B*, **9**, 5279.
- KOEPKE, Cz, Lempicki, A. y Wojtowicz, A.J. (1993), *Phys. Stat. Sol. B*, **179**, 233.
- KOIDE, S. y Pryce, H.L. (1958), *Philos. Mag.*, **3**, 607.
- KÖNIG, E. (1971), *The nephelauxetic effect. Calculations and accuracy of the interelectron repulsion parameters I*, en *Structure and Bonding*, editado por P. Hammerich *et al.*, Berlin: Springer-Verlag.
- KUSHIDA, T. (1973), *J. Phys. Soc. Japan*, **34**, 1318, 1327, 1334.
- LANDAU, L.D. (1937), *Phys. Z. Sowjet.*, **11**, 26.
- LANDAU, L.D. y Lifschitz (1968), *Statistical Physics*, Oxford: Pergamon Press.
- LEVER, A.B.P. (1984), *Inorganic electronic spectroscopy. Studies in physical and theoretical Chemistry*, **33**, 2<sup>a</sup> ed., Nueva York: Elsevier.
- LOUDON, R. (1966), *Adv. in Physics*, **17**, 243.
- MARCO de Lucas, M.C. (1992), *Influencia de las transiciones de fase en las propiedades ópticas de complejos de iones de transición*, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.

- MARCO de Lucas, M.C., Rodríguez, F. y Moreno, M. (1995), *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 7535.
- McPHERSON, G.L., Devaney, K.O., Willard, S.C. (1979), *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 9.
- MEHRA, A. (1968), *J. Chem. Phys.*, **48**, 4384; *Phys. Stat. Sol. (b)*, **29**, 847.
- MONCORGÉ, R., Jacquier, B., Madej, C., Blanchard, M. y Brunel, L.C. (1982), *J. Physique*, **43**, 1267.
- MORENO, M., Barriuso, M.T. y Aramburu, J.A. (1992), *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 9481.
- MOTT, N.F. (1938), *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A167**, 384.
- MURNAGHAN, F.D. (1937), *Am. J. Math.*, **49**, 235.
- ORGEL, L.E. (1957), *Nature*, **170**, 1348.
- PASTERNAK, M.P. y Taylor, R.D. (2001), *Phys. Stat. Sol. B*, **223**, 65.
- RACAH, G.(1942), *Phys. Rev.*, **61**, 186; **62**, 438.
- RACAH, G.(1943), *Phys. Rev.*, **63**, 367.
- RACAH, G.(1949), *Phys. Rev.*, **76**, 1352.
- REBER, C. y Güdel, H.U. (1990), *J. Lumin.*, **47**, 7.
- REINEN, D. y Atanasov, M. (1991), *Mag. Reson. Rev.*, **15**, 167.
- RIESEN, H., (1987), *Optical spectroscopy of binuclear chromium (II) complexes*, Tesis doctoral, Universidad de Berna.
- RODRÍGUEZ, F. y MORENO, M. (1986), *J. Chem Phys.*, **84**, 692.
- RODRÍGUEZ, F., Moreno, M., Dance, J.M. y Tressaud, A. (1989), *Solid. State Commun.*, **69**, 67.
- RODRÍGUEZ, F. Riesen, H. y Güdel, H.U. (1991), *J. Lumin.*, **50**, 101.
- RODRÍGUEZ, F., Davies, G y Lightowlers, E. C. (1997), *Mat. Sci. Forum*, **258**, 4115.
- RODRÍGUEZ, F., Davies, G. y Lightowlers, E.C. (2000), *Phys. Rev. B*, **62**, 6180.
- RODRÍGUEZ, F. (2002), *Espectroscopia bajo altas presiones*, Escuela Española de Altas Presiones, Valencia (España), Julio 2002.
- RODRÍGUEZ, F. y Aguado, F. (2003), *J. Chem. Phys.*, **118**, 10867.
- RODRÍGUEZ, F. (2005), *Proc. of the Joint 20th AIRAPT – 43rd EHPRG Conference*.
- ROSE, J.H., Ferrante, J. y Smith, J.R. (1981), *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 675.
- SEEHRA, M.S. y Abumansoor, S. (1985), *Sol. St. Comm.*, **56**, 97.
- SELL, D.D., Greene, R.L. y White, R.M. (1967), *Phys. Rev.*, **158**, 489
- SHERMAN, W.F. y Stadtmuller, A.A. (1987), *Experimental techniques in high-pressure research*, Nueva York: John Wiley & Sons.
- SLATER, J.C. (1974), *The self-consistent field for molecules and solids: quantum theory of molecules and solids*, Nueva York: McGraw-Hill.
- SOLOMON, E.I. y McClure (1972), *Phys. Rev. B*, **6**, 1697.
- SOLOMON, E.I. y McClure (1972), *Phys. Rev. B*, **9**, 4690.
- STRUCK, C.W. y FONGER, W.H. (1975), *J. Lumin.*, **10**, 1.
- STURGE, M.D. (1967), *Solid State Phys.*, **20**, 91.
- STURGE, M.D. (1973), *Phys Rev. B*, **8**, 6.
- SUGANO, S., TANABE, Y. y KAMIMURA, H. (1970), *Multiplets of transition-metal ions in crystals*, Nueva York: Academic Press.
- TANABE, Y., Moriya, T. y Sugano, S. (1965), *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 1023.
- TANABE Y., (1982), *Excitons in magnetic insulators*, en *Excitons*, editado por E. I. Rashba y M. D. Sturge, Amsterdam: North-Holland Publishing Company.
- VAN DIJK, J.M.F. y Schuurmans, M.F.H. (1983), *J. Chem. Phys.*, **78**, 5317.
- VINET, P., Ferrante, J., Smith, J.R. y Rose, J.H. (1986), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, L467.
- WEBER, M.J. (1973), *Phys. Rev. B*, **8**, 54

- WENGER, O.S. y Güdel, H.U. (2001), *J. Chem. Phys.*, **114**, 5832.  
WOOD, D.L., Ferguson, J. Knox, K. y Dillon J.F., Jr. (1963), *J. Chem. Phys.*, **39**, 890.  
WÜNSCH, F.R. y Gebhardt, W. (1989), *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 855.  
ZIMAN, J.M. (1972), *Electrons and Phonons*, Londres: Oxford University Press.



## Capítulo 3

# Técnicas experimentales. Estructura de los materiales estudiados.

### 3.1. Síntesis de materiales.

El presente trabajo aborda el estudio de dos tipos de fluoruros con el objetivo de estudiar dos fenómenos radicalmente distintos relacionados con la eficiencia luminiscente y la estructura electrónica de los iones de transición. Los iones de transición ópticamente activos seleccionados para esta investigación son el  $\text{Mn}^{2+}$  y el  $\text{Cr}^{3+}$ . En particular, hemos empleado en el caso del  $\text{Mn}^{2+}$  las fluoritas de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) y  $\text{BaF}_2$  impurificadas con  $\text{Mn}^{2+}$  (1% molar) y  $\text{MnF}_2$ , que son sistemas ideales para el estudio de los fenómenos de activación o pérdida de la luminiscencia tanto en sistemas aislados como en sistemas concentrados o puros. Para los estudios de la dependencia de la posición y forma de la banda de luminiscencia del  $\text{Cr}^{3+}$  asociada tanto a efectos de acoplamiento fonónico como ligados al cruzamiento de estados excitados a través de variaciones del campo cristalino se ha escogido la serie de fluoroelpasolitas impurificadas  $\text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}$  (A, B metales alcalinos y M, metal trivalente) y las elpasolitas puras de cromo  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  y  $\text{Tl}_2\text{KCrF}_6$ . Estos materiales

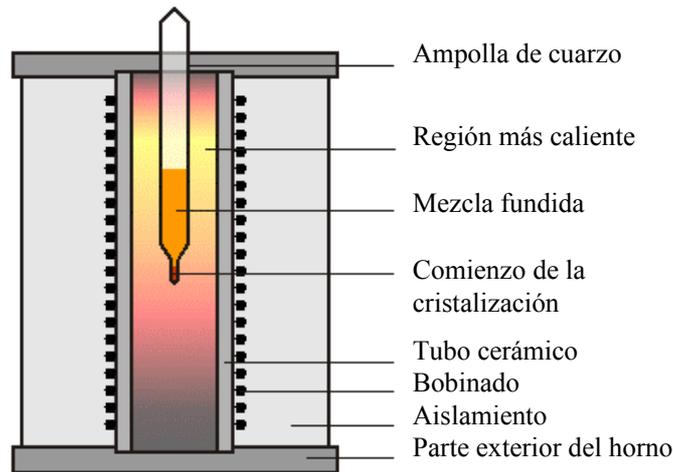
proporcionan sistemas idóneos para dicho estudio debido a las propiedades electrónicas del  $\text{Cr}^{3+}$  y su acoplamiento con la red.

El primer paso para llevar a cabo la investigación comienza por la síntesis de los materiales estudiados. Éstos se han conseguido por las técnicas de fusión a partir de los reactivos apropiados en las proporciones estequiométricas adecuadas. La caracterización estructural del material sintetizado mediante difracción de Rayos X, microscopía óptica de polarización y espectroscopia Raman se ha realizado sistemáticamente con el fin de garantizar la calidad de la muestra y obtener sus propiedades estructurales.

### 3.1.1. Técnica Bridgman de crecimiento cristalino.

La mayoría de los cristales objeto de estudio de esta memoria fueron crecidos mediante la técnica Bridgman [SCHEEL, 2003]. Dicha técnica es ampliamente utilizada para el crecimiento de monocristales de buena calidad óptica. El primer paso del proceso de crecimiento cristalino consiste en introducir el material policristalino debidamente pulverizado en una ampolla (generalmente de cuarzo) sellada en vacío. Posteriormente, la ampolla se introduce en un horno de Bridgman y se calienta hasta la fusión del material. Cuando la mezcla es homogénea se desplaza bien el horno o bien la ampolla de manera que el extremo inferior de la ampolla se enfríe a fin de iniciar el proceso de cristalización. La forma de esta región es variable, pero se suele tratar de una zona más pequeña en comparación con el resto del crisol al objeto de favorecer la formación de un grano monocristalino a partir del cual se propague el crecimiento del cristal a lo largo de la ampolla. Las velocidades de desplazamiento pueden variar entre 0.1 y 200 mm/h en función del material y el grado de cristalización deseado aunque los valores más habitual se encuentran entre 1 y 20 mm/h. El desplazamiento de la isoterma de solidificación a través de la carga fundida suele hacerse desplazando verticalmente el horno o el crisol, pero también es posible conseguirlo variando la temperatura del horno de forma programada [STOBER, 1925] o realizar un montaje horizontal [KAPITZA, 1928].

En la práctica no es necesario fundir la totalidad de la carga de la ampolla y en ocasiones es preferible fundir únicamente una parte [PFANN, 1958]. Estos métodos se denominan métodos de fusión de zona y son muy útiles para la purificación de un cristal puesto que son capaces de difundir las impurezas más ligeras arrastrándolas en la parte fundida que se desplaza a lo largo del cristal. Este método se ha utilizado para los monocristales de  $\text{MnF}_2$  investigados en este trabajo [RODRÍGUEZ, 1985]



**Figura 3.1.** Esquema del crecimiento cristalino por el método de Bridgman vertical, descrito en el texto. Tomado de [URL-GÜDEL].

Aunque el laboratorio de Materiales del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de Materia Condensada (DCITIMAC) de la Universidad de Cantabria dispone de una variante del montaje de crecimiento por el método Bridgman, los cristales utilizados en esta memoria han sido crecidos en otros laboratorios y conseguidos a través de diversas colaboraciones del grupo de investigación de Altas Presiones y Espectroscopia. La razón de este hecho se debe a la complejidad en la síntesis de fluoruros de alta calidad óptica y grado de purificación requerido.

En concreto, los monocristales mixtos de las fluoritas de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) impurificados con  $\text{Mn}^{2+}$  (1% molar), así como los propios  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  fueron crecidos por la técnica de Bridgman en el instituto de Ciencias de Materiales de Aragón (ICMA) a partir de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  y  $\text{MnF}_2$  [ALONSO, 1981]. Además, todos los cristales fueron recocidos en atmósfera inerte de argón con el fin de minimizar la presencia de impurezas incontroladas.

Los monocristales de la serie de fluoroelpasolitas impurificadas  $A_2BMF_6 \cdot Cr^{3+}$  ( $A = Rb, Tl, K$ ,  $B = Na, K$ , y  $M = Ga, In$ ) y las fluoroelpasolitas puras de cromo  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$  se crecieron también por el método Bridgman en la Universidad de Burdeos 1 (Burdeos, Francia) [GUENGARD, 1994]. Para el crecimiento se emplearon los correspondientes fluoruros alcalinos AF y BF y del metal trivalente  $MF_3$  en las proporciones estequiométricas 2:1:1. La concentración de  $Cr^{3+}$  en los materiales impurificados fue del 1%.

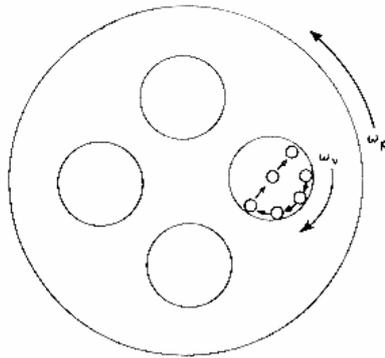
Los monocristales de  $MnF_2$  investigados se obtuvieron de un bloque monocristalino de gran pureza crecida por el método Bridgman en el LETI-IRDI de Grenoble (Francia) y purificada por el método de fusión de zona [RODRÍGUEZ, 1985].

El  $MnF_2$  en polvo y molido se obtuvo a partir del material comercial de  $MnF_2$  99 % Sigma-Aldrich [URL–SIGMA -ALDRICH].

### 3.1.2. Molino planetario de bolas.

Las muestras molidas con tamaño de grano reducido se obtuvieron con un molino planetario de bolas Retsch PM 400/02 [BECK, 1994; SURYANARAYANA, 2001; URL–RETSCH]. Dicho molino consta de dos botes de unos 60 mm de diámetro fuertemente sujetos a una base giratoria y girando en sentido contrario a ésta. En ellos se introduce la muestra a moler o alear mediante aleación mecánica y unas bolas del mismo material que el recipiente de aproximadamente 10 mm de diámetro (figura 3.2). Tanto los botes como las bolas son de un material duro (acero endurecido o carburo de tungsteno) con el fin de evitar la contaminación de la muestra.

El impacto de las bolas con la muestra en polvo al quedar ésta atrapada entre ellas o con las paredes de los recipientes al producirse el giro del molino produce la fractura del material. La repetición cíclica de estos choques durante tiempos suficientemente largos proporciona una reducción del tamaño grano del material. En nuestro caso se molieron muestras de  $MnF_2$  durante 50, 100, y 175 horas.



**Figura 3.2.** Esquema de funcionamiento y fotografía del molino planetario de bolas. Los botes y disco en el que se apoyan giran con velocidades angulares  $\omega_v$  y  $\omega_p$ , respectivamente [BECK, 1994].

Durante la molienda, las numerosas colisiones y la elevada energía cinética de las bolas que se transmite en cada choque produce un enorme calentamiento [SURYANARAYANA, 2001], por lo que es recomendable detener la molienda a determinados intervalos de tiempo a fin de refrigerar el sistema. La relación de tiempos de molienda y tiempos de enfriamiento puede influir en los resultados de la pulverización. En las muestras preparadas y estudiadas en esta memoria se emplearon periodos de una hora y media de molienda y subsiguientes paradas de una hora.

No sólo la relación entre tiempo de molienda y tiempo de parada influye en los resultados, sino que es importante la proporción de bolas respecto a la cantidad de muestra [SURYANARAYANA, 2001]. En las muestras preparadas se utilizó una proporción de 10:1 entre la masa de las bolas y la masa molida.

Para evitar la contaminación por la reactividad con la atmósfera debido al calentamiento, los botes se cargaron en atmósfera de argón dentro de una cámara de guantes (Saffron Omega Anaerobic [URL-SAFFRON]) y se introdujeron sellados herméticamente. Una vez molidas, las muestras se guardaron así mismo en contenidos estancos dentro de la cámara de guantes para evitar el deterioro ambiental (hidratación).

### **3.2. Técnicas de caracterización estructural.**

Las técnicas más habituales de caracterización estructural y/o magnética incluyen la difracción rayos X, difracción de neutrones, absorción de rayos X (EXAFS), microscopía de polarización, microscopía electrónica, resonancia paramagnética electrónica (EPR), resonancia magnética nuclear (RMN), etc. En particular, se han aplicado sobre los materiales objeto de estudio las técnicas de difracción de rayos X, EPR, y RNM en los laboratorios de origen o en trabajos previos.

En esta memoria, hemos empleado de forma sistemática las técnicas de difracción de rayos X en dispersión angular, Raman y absorción óptica, disponibles en los laboratorios del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada.

#### **3.2.1. Difracción de rayos X.**

Los diagramas de difracción de rayos X en dispersión angular se consiguen a partir de un haz monocromático de rayos X que es difractado por una muestra policristalina de acuerdo con una configuración de Bragg-Bentano.

Desde un punto de vista estructural, la difracción de rayos X es el resultado de la interferencia de las ondas dispersadas por cada átomo de la red cristalina. La condición de interferencia constructiva viene dada por la denominada condición de Laue [ASHCROFT, 1975]:

$$\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{g}^* \quad (3.1)$$

siendo  $\vec{k}$  y  $\vec{k}'$  los vectores de onda de los rayos X incidentes y difractados, respectivamente, y  $\vec{g}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , un vector de la red recíproca.

En el caso de dispersión elástica, como corresponde a los procesos de difracción, se tiene que  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ , y la condición de Laue se puede representar esquemáticamente por el triángulo vectorial que se representa en la figura 3.3.



**Figura 3.3.** Esquema de difracción de rayos X en el que se representa la suma vectorial de los vectores de onda incidente (de vector de ondas  $\vec{k}$ ) y difractado (vector de ondas  $\vec{k}'$ ). El ángulo  $\theta$  es el ángulo de Bragg. El triángulo vectorial representa la condición de Laue para la difracción.

A partir de ahí, la condición de difracción queda de la forma:

$$\frac{1}{2} |\vec{g}^*| = |\vec{k}| \sin \theta \quad (3.2)$$

Teniendo en cuenta que  $|\vec{g}_{hkl}^*| = 2\pi/d_{hkl}$ , siendo  $d_{hkl}$  la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices de Miller (h k l), y que  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ , con  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X, la condición de Laue 3.1 lleva a la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (3.3)$$

siendo  $\theta$  el ángulo de Bragg.

En el método de Debye-Scherrer, o de polvo, la obtención de los diagramas de difracción,  $I(\theta)$ , requiere el empleo de una muestra policristalina o en polvo y una fuente monocromática de rayos X [ASCHROFT, 1975]. En el caso ideal, los ejes cristalinicos de cada grano individual están orientados aleatoriamente, con lo que se garantiza una distribución de granos monocristalino a lo largo de todas las orientaciones

con respecto al haz de rayos X incidente, asegurando de esta forma la presencia de monocristales que cumplan la condición de difracción. A partir de las posiciones de las reflexiones de Bragg se puede determinar la red cristalina (grupo de espacio y parámetros de malla).

El factor de estructura de la red,  $S_{\Delta\vec{k}}$ , cuyo módulo al cuadrado es proporcional a la intensidad de difracción, es la suma las contribuciones de todas las celdas unidad y viene dado por [ASHCROFT, 1975]:

$$S_{\Delta\vec{k}}(\Delta\vec{k}) = \sum_{j=1}^n f_j(\Delta\vec{k}) e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{d}_j} \stackrel{\text{(cond. Laue)}}{=} \sum_{j=1}^n f_j(\Delta\vec{k}) e^{\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.4)$$

donde  $\vec{d}_j$  es la posición del átomo j-ésimo de la malla y  $f_j(\Delta\vec{k})$  es el factor de forma atómico correspondiente, que en el caso de rayos X depende de la densidad electrónica de cada átomo. El sumatorio se extiende a todos los átomos j de la malla.

Cuando las posiciones atómicas oscilan entorno a su posición de equilibrio  $\vec{d}_0$  por efecto de las vibraciones cristalinas, las posiciones reales en un tiempo t vienen dadas por [KITTEL, 1981]:

$$\vec{d}(t) = \vec{d}_0 + \vec{u}(t) \quad (3.5)$$

con  $\vec{u}(t)$  la amplitud de las oscilaciones cumpliendo  $\langle \vec{u}(t) \rangle = 0$  y cuyo módulo aumenta con la temperatura. El promedio térmico del factor de estructura vendrá dado por:

$$\langle S \rangle = S(T=0) \langle \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{u}) \rangle \quad (3.6)$$

En el caso de desviaciones pequeñas don respecto al vector de difracción,  $\Delta\vec{k} \cdot \vec{u} \ll 1$ , podemos desarrollar en serie hasta segundo orden y, considerando un desplazamiento isótropo, obtenemos que la intensidad en el máximo del pico de difracción,  $\Delta\vec{k} = \vec{g}^*$ , disminuye con el cuadrado de la amplitud de las vibraciones.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle \bar{g}^*{}^2\right) = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle 4k^2 \sin^2\theta\right) \quad (3.7)$$

Este factor exponencial se conoce con el nombre de factor de Debye-Waller. Obsérvese que la intensidad integrada del pico no varía, sino que el efecto de las vibraciones o, en general, desviaciones de los átomos con respecto a la posición de equilibrio, acarrea una disminución del máximo de intensidad y un ensanchamiento del pico de difracción.

Además del ensanchamiento debido a la temperatura, la anchura de las líneas se ve afectada por la presencia de deformaciones o tensiones en la malla producidas por defectos, inhomogeneidades composicionales, etc. En este caso, el ensanchamiento,  $B$ , viene dado por [GARCÍA ARANDA, 2001]:

$$B_{strain} \propto \varepsilon \cdot \tan \theta \quad (3.8)$$

Donde  $\varepsilon$  es la deformación y  $\varepsilon = \Delta d/d$ , siendo  $d$  la distancia interplanar. El ensanchamiento que se produce en los picos de difracción debido a las tensiones en el cristal se puede modelizar mediante una distribución gaussiana para la forma del pico. Este efecto va a ser significativo en muestras cristalinas molidas o sometidas a tratamientos térmicos o mecánicos y en aquellas que presentan tensiones internas como consecuencia del proceso de síntesis.

El tamaño finito del cristal también introduce una componente adicional al ensanchamiento,  $B$ , de los picos de difracción. Este ensanchamiento inducido por confinamiento de tamaño (disminución de la longitud de coherencia) es uno de los fenómenos a partir de los cuales se puede confirmar la formación de nanopartículas cristalinas y determinar su tamaño medio. En efecto, si el tamaño de la muestra es suficientemente pequeño (menor de 500 nm), el número de planos reticulares de una familia dada ( $h k l$ ) no es lo suficientemente grande para producir las líneas de difracción suficientemente estrechas, por lo que éstas aparecen ensanchadas inversamente proporcional al tamaño del grano [KLUG 1967, SURYANARAYANA, 1998]. El ensanchamiento debido a la reducción del tamaño del grano se puede calcular

a partir de la anchura del pico de difracción mediante la fórmula de Scherrer [KLUG, 1967]:

$$B_{size} = \frac{\alpha' \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (3.9)$$

donde  $\alpha'$  es una constante próxima a la unidad y que depende de factores tales como la forma del cristal, los índices de Miller (h,k,l) del plano difractado, etc.,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo de difracción y L es el tamaño del cristal. La precisión para calcular el tamaño del cristal L a partir de esta fórmula es tan sólo de un 10 %, por lo que el uso de  $k' = 1$  está justificado, aunque en realidad puede variar entre 0.89 y 1.39 dependiendo de la estructura del cristal [SURYANARAYANA, 1998]. Este tipo de ensanchamiento da lugar a perfiles de tipo lorentziano.

La importancia relativa de estos dos ensanchamientos es tal que para ángulos pequeños domina el ensanchamiento debido al tamaño y la contribución de tensiones es despreciable. No obstante, la componente de tensiones aumenta rápidamente a mayores ángulos (ec. 3.8) hasta volverse relativamente más importante que la correspondiente al tamaño de la partícula (ec. 3.9).

La magnitud experimental a partir de la cual se obtienen los tamaños y tensiones es la anchura a media altura de los picos de difracción, FWHM, que se relacionan con el ensanchamiento del perfil, B, de la forma:

$$FWHM = 2B \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \approx B \quad (3.10)$$

La anchura real en un experimento viene afectada, además, por un ensanchamiento instrumental,  $B_{inst}$ , debido a la anchura espectral de los rayos X y a la divergencia geométrica del haz. Estas dos contribuciones deben estar debidamente calibradas para cada instrumento y para una radiación monocromática vienen dadas habitualmente por la función de Caglioti [GIACOVAZZO, 1992], que es un estándar de calibración en difracción:

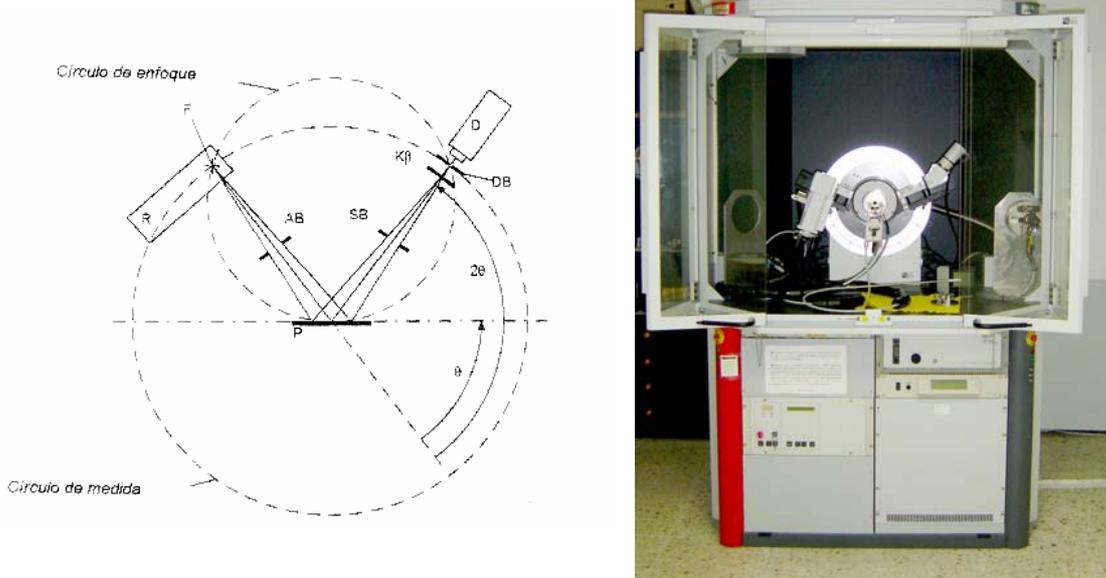
$$\text{FWHM}(\theta) = (u \cdot \tan^2 \theta + v \cdot \tan \theta + w)^{1/2} \quad (3.11)$$

donde  $u$ ,  $v$  y  $w$  son parámetros propios de cada instrumento.

Por consiguiente, el ensanchamiento debido a las contribuciones del tamaño y tensión, dadas por las formas lorentziana y gaussiana, respectivamente, y corregido por los factores experimentales es [KLUG, 1967]:

$$B_{Lor} = B - B_{inst} \quad (3.12)$$

$$B_{Gauss} = \sqrt{B^2 - B_{inst}^2} \quad (3.13)$$



**Figura 3.4.** Esquema de funcionamiento del difractómetro Bruker D8 Advance (mostrado a la derecha) mostrando el círculo de focalización y de medida propios de la geometría de trabajo (Bragg-Brentano).  $D$  es el detector y  $R$  el tubo de rayos X. [URL – BRUKER].

Los experimentos de difracción de Rayos X se han realizado con un difractómetro Bruker D8 Advance [URL – BRUKER], que trabaja en la geometría denominada de

Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  (ver figura 3.4) en la que tanto el detector como la fuente de rayos X se mueven en direcciones opuestas con respecto a la muestra, que permanece horizontal. En las experiencias realizadas para la obtención de los datos presentados en esta memoria se utilizaron ánodos de Cu y Mo, operando a 40 kV y 25 mA, y a 50 kV y 30 mA, respectivamente. El dispositivo cuenta con un monocromador para eliminar la reflexión  $K\beta$  y la radiación dispersada de otras longitudes de onda,  $\lambda \neq \lambda_{ex}$ , se suprime con diferentes rendijas y un monocromador de grafito situados en posición de Bragg antes del detector. El detector es un contador de centelleo. Las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  tienen, longitudes de onda 1.54056 Å y 1.54439 Å, respectivamente para el tubo de cobre y 0.70930 Å y 0.71359 Å para el tubo de molibdeno y en ambos casos la intensidad de la segunda línea es aproximadamente la mitad que la de la primera. El uso de uno u otro tubo depende del tamaño de la celda unidad y de la composición del material. En el primer caso, el número de reflexiones está limitado por los parámetros de malla y grupo de espacio, mientras que en el segundo caso, la selección del tubo se realiza para evitar fluorescencia de rayos X.

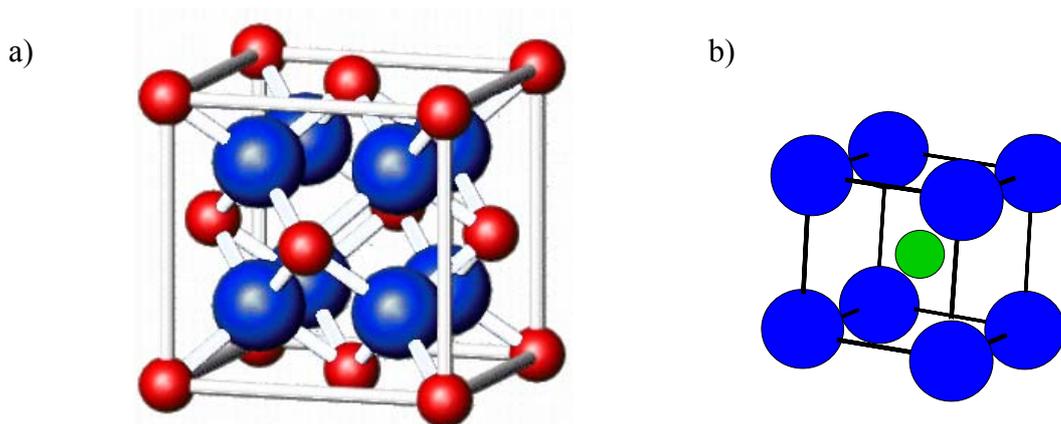
**3.3. Estructura de los materiales estudiados.**

Una vez analizadas las técnicas de síntesis y caracterización estructural empleadas para la obtención y análisis cristalográfico de los materiales estudiados vamos a describir sus propiedades estructurales y sus transformaciones al variar las condiciones de presión y temperatura (diagramas de fase P-T).

El estudio correlacionado entre propiedades ópticas y estructurales objeto de esta memoria, ha supuesto un trabajo sistemático de caracterización estructural que en ocasiones ha puesto de relieve las controversias y discrepancias de resultados publicados en la literatura sobre los materiales investigados y que se han tratado de solventar mediante estudios precisos de difracción de rayos X y espectroscopia Raman.

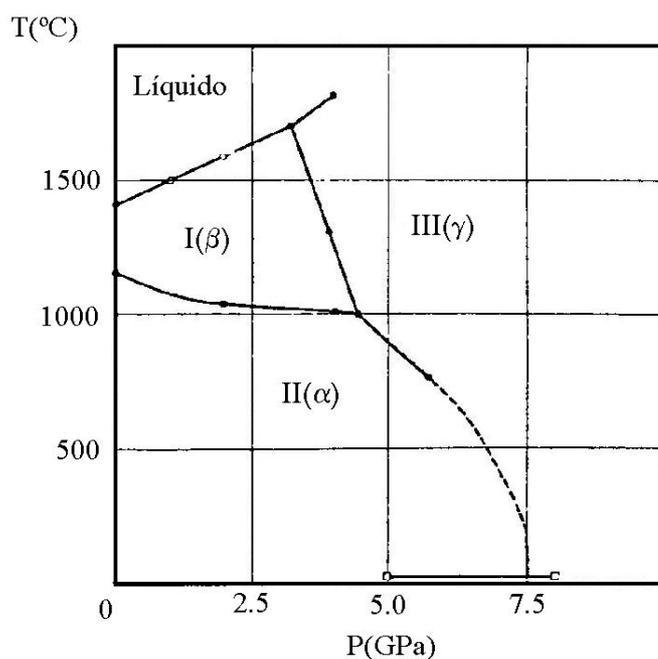
**3.3.1. Serie de fluoritas  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) y  $\text{BaF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$ .****3.3.1.1.  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  y  $\text{BaF}_2$ .**

El fluoruro de calcio presenta la estructura fluorita en condiciones ambiente. La estructura tipo fluorita pertenece al sistema cúbico, grupo de espacio  $Fm\bar{3}m$  y tiene un motivo formado por un ión divalente de  $\text{Ca}^{2+}$  situado en (0,0,0), y dos iones  $\text{F}^-$ , uno situado en (1/4,1/4,1/4) y el otro en (3/4,3/4,3/4).



**Figura 3. 5.** (a) Estructura fluorita: en azul los aniones ( $\text{F}^-$ ) y en rojo los cationes divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) Obsérvese la coordinación cubal de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y la tetraédrica de los aniones  $\text{F}^-$ . (b) Coordinación local del  $\text{Mn}^{2+}$  introducido como impureza sustitucional en  $\text{CaF}_2$ : complejo  $\text{MnF}_8^{6-}$ .

En esta estructura, el  $\text{Ca}^{2+}$  está coordinado por 8 iones  $\text{F}^-$  situados en los vértices de un cubo: sitio  $\text{O}_h$  de coordinación cubal o hexaédrica (figura 3.5). El ión flúor, por otra parte, está en el centro de un tetraedro de coordinación de cationes  $\text{Ca}^{2+}$ . El parámetro de malla es 5.464 Å a temperatura ambiente, y por consiguiente la distancia  $\text{Ca}^{2+}\text{-F}^-$  2.365 Å y la densidad 3.179 g/cm<sup>3</sup> [TONKOV, 1992]

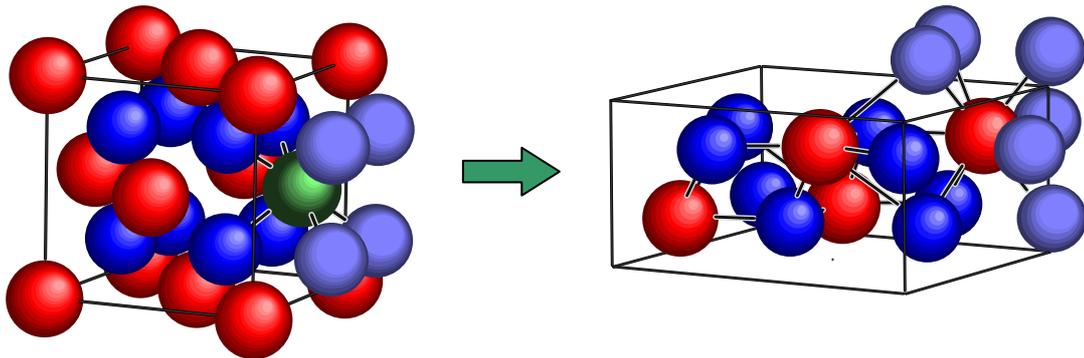


**Figura 3.6.** Diagrama de fases del  $\text{CaF}_2$  [TONKOV, 1992]. La fase  $\text{II}(\alpha)$  es la fase fluorita, la fase  $\text{III}(\gamma)$  la fase cotunita y la fase  $\text{I}(\beta)$  es la fase tetragonal (ver texto).

El  $\text{CaF}_2$  sufre una transición de fase estructural ( $\text{II}(\alpha) \rightarrow \text{III}(\gamma)$ ) al aumentar la presión que está asociada a un aumento de la coordinación del  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{F}^-$  (fig. 3.7) [TONKOV, 1992]. En dicha transición, el cristal cambia de la fase cúbica tipo fluorita  $\text{II}(\alpha)$  a una fase ortorrómbica  $\text{III}(\gamma)$  (grupo de espacio,  $Pbmn$ ) a alta presión. La fase  $\text{III}(\gamma)$  se denomina estructura cotunita o estructura tipo  $\alpha\text{-PbCl}_2$  [WYCKOFF, 1965]. La transición  $\text{II}(\alpha) \rightarrow \text{III}(\gamma)$  se ha detectado mediante diferentes métodos (rayos X, dilatación, Raman,...) y tiene lugar entre 8 y 9.5 GPa [TONKOV, 1992; MARTÍN PENDÁS, 1994]. La transición es de primer orden y conlleva una reducción del volumen, o, recíprocamente, un aumento de la densidad de aproximadamente un 10 %. Los parámetros de malla en la fase  $\alpha\text{-PbCl}_2$  a 8 GPa son  $a = 6.69$  Å,  $b = 5.64$  Å y  $c = 3.50$  Å, respectivamente, y la densidad 3.556 g/cm<sup>3</sup> [TONKOV, 1992] La coordinación

del catión cambia drásticamente de la coordinación cubal de la fase fluorita a un poliedro de coordinación 9 en el que, obviamente, no existe centro de inversión.

Se han identificado otras dos fases en el diagrama de fases del  $\text{CaF}_2$ : una tetragonal,  $I(\beta)$ , a altas temperaturas y presiones menores de 5 GPa [TONKOV, 1992] y una cuarta fase metálica a presiones mayores de 30 GPa, de estructura desconocida. El punto de fusión a presión ambiente es de unos 1691 K (1418 °C) [TONKOV, 1992].



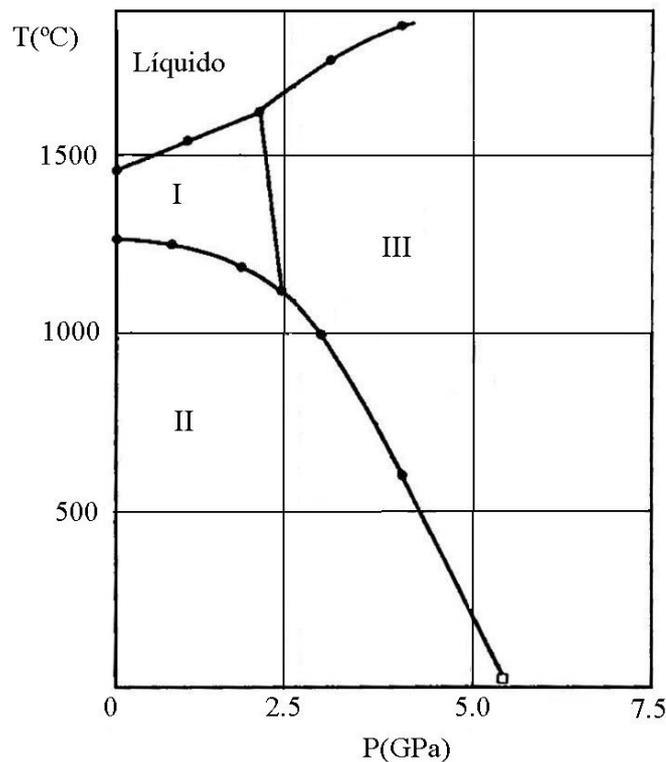
**Figura 3.7.** Transición de fase estructural de las fluoritas de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ . Fase cúbica fluorita  $\rightarrow$  fase ortorrómbica cotunita, de alta presión.

$\text{CaF}_2$ (298 K)	Fluorita, $Fm\bar{3}m$ ( $O_h^5$ ),	Cotunita, $Pbmn$ ( $D_{2h}^{16}$ )
$a$ (Å)	5.46	6.96
$b$ (Å)		5.64
$c$ (Å)		3.50
Pos. Atómica:	Ca	4a (0,0,0)
	F1	4c (0.11, 0.25, 1/4)
	F2	4c (0.43, 0.36, 1/4)
$B_0$ (GPa)	81	86
$B'_0$ (GPa)	4.9	4.1

**Tabla 3.1.** Parámetros estructurales del  $\text{CaF}_2$  en la fase fluorita a  $P = 0$  GPa y  $T = 298$  K y fase cotunita (los parámetros de malla se han medido experimentalmente a 8 GPa y las posiciones atómicas, módulo de compresibilidad y derivada del módulo de compresión han sido calculadas en condiciones ambiente). [SAMARA, 1976; TONKOV, 1992; MARTÍN PENDAS, 1994].

El  $\text{SrF}_2$  presenta también una estructura tipo fluorita (fig. 3.5), en la que el  $\text{Sr}^{2+}$  ocupa la posición (0,0,0), y los dos iones  $\text{F}^-$  las posiciones (1/4,1/4,1/4) y (3/4,3/4,3/4), respectivamente. El parámetro de malla en condiciones ambiente es 5.796 Å, la distancia  $\text{Sr}^{2+}-\text{F}^-$  de 2.510 Å y la densidad 4.29 g/cm<sup>3</sup> [TONKOV, 1992].

Análogamente al  $\text{CaF}_2$ , el  $\text{SrF}_2$  sufre una transición de fase fluorita-cotunita a una presión de 5.2 GPa a 298 K, con una reducción de volumen de aproximadamente un 8 % [TONKOV, 1992]. La recuperación de la fase tipo fluorita al disminuir la presión tiene lugar a 1.7 GPa, siendo la histéresis para dicha transición,  $\Delta P = 3.5$  GPa [KOUROUKLIS, 1986]. El diagrama de fases del  $\text{SrF}_2$  (figura 3.8) presenta también la fase tetragonal de alta temperatura I e indicios de la existencia de una fase análoga a la fase desconocida del  $\text{CaF}_2$  a muy alta presión.



**Figura 3.8.** Diagrama de fases del  $\text{SrF}_2$  [TONKOV, 1992]. Al igual que en  $\text{CaF}_2$  (fig. 3.6), la fase II es la fase fluorita, la fase III la fase cotunita y la fase I es la fase tetragonal.

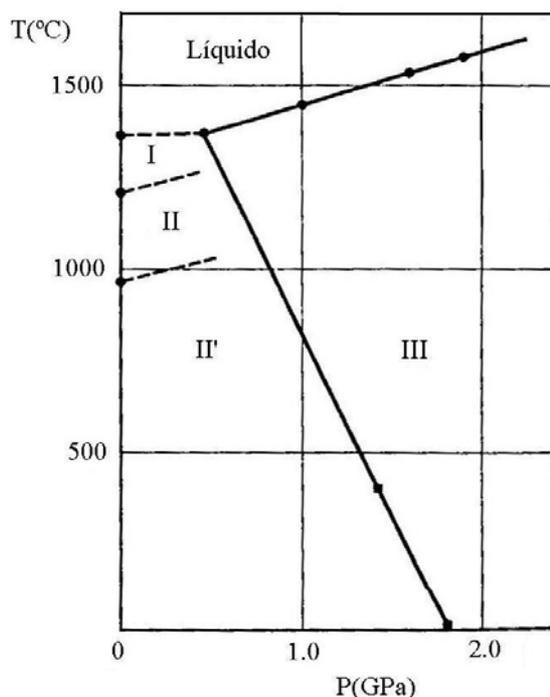
SrF <sub>2</sub> (T = 298 K)		Fluorita, $Fm\bar{3}m$ ( $O_h^5$ ),	Cotunita, $Pbmn$ ( $D_{2h}^{16}$ )
$a$ (Å)		5.796	7.45
$b$ (Å)			6.29
$c$ (Å)			3.80
Pos. Atómica:	Sr	4a (0,0,0)	4c (0.11 ,0.25, 1/4)
	F1	8c (1/4,1/4,1/4)	4c (0.43 ,0.36, 1/4)
	F2		4c (0.67 ,0.98, 1/4)
$B_0$ (GPa)		70	
$B'$		~5	

**Tabla 3.2.** Parámetros estructurales del SrF<sub>2</sub> en la fases tipo fluorita y cotunita a T = 298 K y P = 0 GPa [SAMARA, 1976; KOUROUKLIS, 1986; TONKOV 1992]. Las posiciones atómicas de la fase cotunita corresponden a cálculos [FRANCISCO, 2001].

El BaF<sub>2</sub> tiene asimismo en condiciones ambiente la estructura tipo fluorita  $Fm\bar{3}m$  (fig. 3.5), denominada II' en el diagrama de fases, fig. 3.9. Esta fase presenta a T =298 K y P = 0 GPa un parámetro de malla de 6.200 Å (densidad 4.83 g/cm<sup>3</sup>) [TONKOV, 1992]. Al igual que en los casos anteriores, el BaF<sub>2</sub> presenta la transición de fase a la estructura tipo  $\alpha$ -PbCl<sub>2</sub> (III) al aumentar la presión por encima de 1.7 GPa [TONKOV, 1992]. La fase III queda bloqueada al disminuir la presión y por lo tanto permanece a presión ambiente. Los datos estructurales del BaF<sub>2</sub> se recogen en la tabla 3.3 y su diagrama de fases se representa en la figura 3.9. Éste es análogo al de las fluoritas CaF<sub>2</sub> y SrF<sub>2</sub>, con la diferencia de que al aumentar la temperatura se consigue una nueva transición a una fase vítrea denominada II antes de transitar a la fase tetragonal I [TONKOV 1992]. La temperatura de fusión es ~ 1641 K (1368° C) a presión ambiente.

BaF <sub>2</sub> (T = 298)		Fluorita, $Fm\bar{3}m$ ( $O_h^5$ )	Cotunita, $Pbmn$ ( $D_{2h}^{16}$ )
$a$ (Å)		6.200	7.879
$b$ (Å)			6.676
$c$ (Å)			4.035
Pos. Atómica:	Sr	4a (0,0,0)	4c
	F	8c (1/4, 1/4, 1/4)	4c, 4c'
$B_0$ (GPa)		56	

**Tabla 3.3.** Parámetros estructurales del BaF<sub>2</sub> en las fases tipo fluorita y cotunita a P = 0 GPa y T = 290 K [SAMARA, 1976; TONKOV, 1992; KOUROUKLIS, 1976].



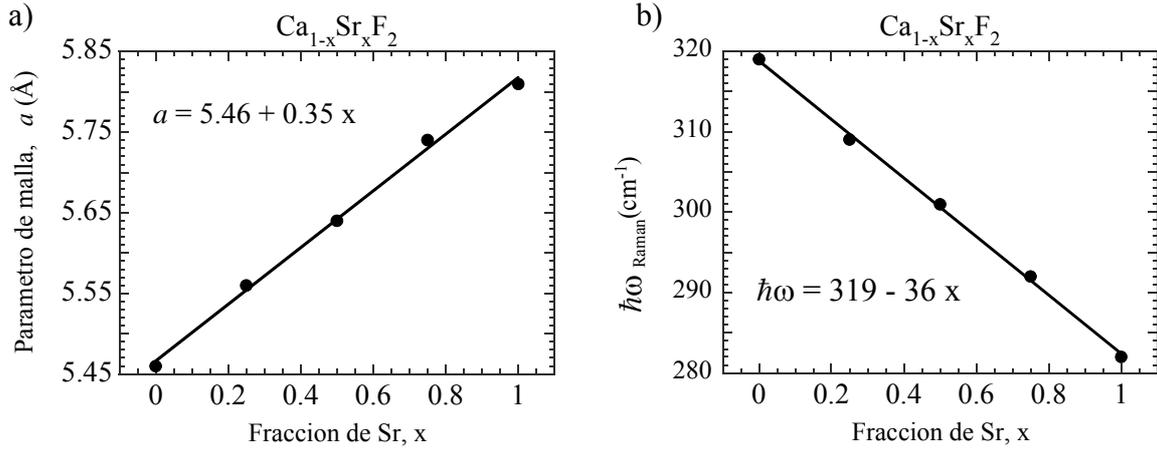
**Figura 3.9.** Diagrama de fases del  $BaF_2$  [TONKOV, 1992]. La fase II' es la fase tipo fluorita y la fase III la fase tipo cotunita. II representa una fase vítrea y la fase I pertenece al sistema tetragonal.

### 3.3.1.2. Cristales mixtos: serie $Ca_{1-x}Sr_xF_2: Mn^{2+}$ ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ).

Los cristales mixtos aquí estudiados han sido analizados también mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman en condiciones ambiente. Los cristales  $Ca_{1-x}Sr_xF_2$  presentan una estructura tipo fluorita (fig. 3.5) con parámetro de malla  $a$  que aumenta linealmente con la fracción de estroncio,  $x$ , a lo largo de la serie:  $a$  (Å) = 5.46 + 0.35  $x$ . Así mismo [DÍAZ, 1999], se ha comprobado que el modo activo Raman de simetría  $a_{1g}$  disminuye su frecuencia al aumentar el contenido de estroncio en el cristal  $\hbar\omega$  (cm<sup>-1</sup>) = 319 – 36  $x$  (ver tabla 3.4 y gráficas 3.7).

$x$	$a$ (Å)	$\hbar\omega_{\text{Raman}}$ (cm <sup>-1</sup> )
0	5.46	319
0.25	5.56	309
0.5	5.64	301
0.75	5.74	292
1	5.81	282

**Tabla 3.4.** Valores del parámetro de malla observados y de las energías de la vibración  $a_{1g}$  activa Raman en las fluoritas de la serie  $Ca_{1-x}Sr_xF_2$  [DÍAZ, 1999].



**Figura 3.10.** (a) Variación del parámetro de malla en los cristales de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  y (b) variación de la energía del modo activo Raman con el contenido de estroncio [DÍAZ, 1999] (unidades en  $\text{cm}^{-1}$ ).

El comportamiento lineal que presentan tanto el parámetro de malla como la frecuencia de vibración del modo Raman  $a_{1g}$  con el contenido de estroncio permiten determinar un parámetro efectivo de Grüneisen a lo largo de la serie:

$$\gamma_{a_{1g}} = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} = \frac{1}{3} \frac{\partial \ln \omega_{a_{1g}}}{\partial \ln a} = -\frac{a}{3\omega_{a_{1g}}} \frac{\partial \omega_{a_{1g}}}{\partial a} \quad (3.14)$$

donde

$$\left( \frac{\partial \omega_{a_{1g}}}{\partial a} \right)_T = \left( \frac{\frac{\partial \omega_{a_{1g}}}{\partial x}}{\frac{\partial a}{\partial x}} \right)_T = -\frac{36}{0.35} \approx -100 \text{ cm}^{-1} / \text{Å} \quad (3.15)$$

Tomando  $a = 5.46 \text{ Å}$  y  $\hbar\omega = 319 \text{ cm}^{-1}$  obtenemos un valor  $\gamma_{a_{1g}} \approx 0.6$ .

Este valor difiere del valor obtenido mediante medidas de presión  $\gamma \sim 1.8$  [KOUROUKLIS, 1986] indicando el marcado carácter local de la vibración  $a_{1g}$ , cuya frecuencia depende fuertemente de la naturaleza del catión  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  en comparación con la dependencia de la distancia M-F para un M dado.

3.3.1.3. Impurezas sustitucionales:  $Mn^{2+}$ .

Experiencias de EPR realizadas a temperatura ambiente indican que los iones  $Mn^{2+}$  introducidos en estos cristales se sitúan en los sitios de los cationes divalentes y por tanto presentan una coordinación cubal ( $O_h$ ). El análisis de los datos de EPR indica que existe una relajación de los iones  $F^-$  hacia el ión  $Mn^{2+}$  debido a que el radio del  $Mn^{2+}$  es menor que el de los cationes alcalinotérreos  $Ca^{2+}$  y  $Sr^{2+}$ . Se ha estimado la distancia real  $Mn^{2+}-F^-$  a partir de la variación del parámetro de interacción superhiperfina, encontrando que la distancia  $Mn^{2+}-F^-$  aumenta con el parámetro de red del cristal matriz [BARRIUSO, 1984; NAKATA, 1991; MARCO DE LUCAS, 1996] tal y como se ilustra en la tabla 3.5

M	Distancia M-F (Å)	Distancia $Mn^{2+}-F^-$ (Å)
Ca	2.365	2.26
Sr	2.510	2.31
Ba	2.685	2.32

**Tabla 3.5.** Distancia de enlace M-F de la red cristalina y entorno a la impureza de  $Mn^{2+}$   $Mn^{2+}-F^-$  en los compuestos  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) con estructura fluorita [BARRIUSO, 1984; MARCO DE LUCAS, 1996].

La variación encontrada sugiere que la fuerza del enlace  $Mn^{2+}-F^-$  determina básicamente la geometría de equilibrio hacia una distancia intermedia entre la suma de radios iónicos  $Mn^{2+}$  y  $F^-$  y la distancia de enlace  $M^{2+}-F^-$ , pero que es más próxima a la distancia  $Mn^{2+}-F^-$  ( $1.10 + 1.12 = 2.22$ . Å). Obsérvese que la variación de la distancia en el sitio catiónico  $\Delta R_{M-F} = 0.32$  Å es muy superior a la variación de la distancia real Mn-F,  $\Delta R_{Mn-F} = 0.06$  Å en la misma secuencia. Como veremos, este hecho tiene importantes consecuencias en los espectros ópticos ya que las variaciones de campo cristalino sobre el  $Mn^{2+}$  proporcionadas por la serie de cristales es muy inferior al esperado, debido a la fuerte relajación local de los ligandos  $F^-$  entorno a la impureza de  $Mn^{2+}$ .



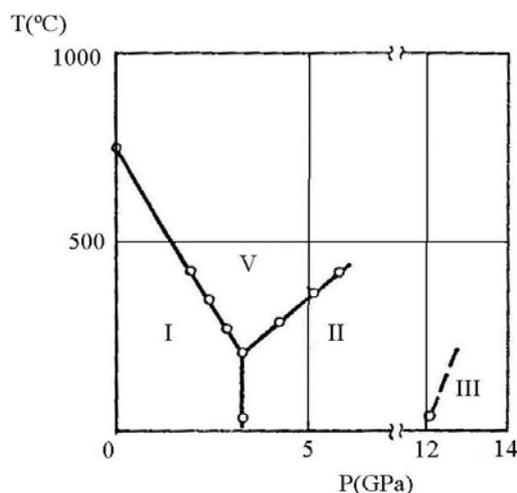
### 3.3.2. Fluoruro de Manganeso (II) ( $\text{MnF}_2$ ).

El  $\text{MnF}_2$  presenta una estructura tipo rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) en condiciones ambiente (figura 3.11). Dicha estructura se denomina fase I en el diagrama de fases de la figura 3.12 y pertenece al sistema tetragonal, grupo de espacio  $P4_2/mnm$  ( $D_{4h}^{14}$ ), con  $Z = 2$  y parámetros de malla  $a = 4.873 \text{ \AA}$ , y  $c = 3.310 \text{ \AA}$  [TONKOV, 1992]. Las posiciones atómicas del  $\text{Mn}^{2+}$  son  $(0,0,0)$  y  $(1/2,1/2,1/2)$  y las posiciones de los iones  $\text{F}^-$  vienen dadas en función del único parámetro libre de la estructura rutilo,  $u = 0.305$  por  $(1 \pm u, 1 \pm u, 0)$  y  $(0.5 \pm u, 0.5 \mp u, 0.5)$  [DUFEEK, 1993]. Por consiguiente, la distancia  $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^-$  esta entorno a  $2.102 \text{ \AA}$  para los  $\text{F}^-$  apicales y  $2.132 \text{ \AA}$  para los ecuatoriales [BAUR, 1986; DUFEEK, 1993]

En la figura 3.12 se representa el diagrama de fases del  $\text{MnF}_2$ . A temperaturas superiores a  $T = 1020 \text{ K}$  ( $747 \text{ }^\circ\text{C}$ ), el  $\text{MnF}_2$  presenta una estructura cúbica, V, tipo fluorita  $Fm\bar{3}m$  (fig. 3.11) con un parámetro de malla  $a = 5.345 \text{ \AA}$  a  $T = 1123 \text{ K}$  [TONKOV, 1992] la temperatura de fusión es  $T_f = 1133 \text{ K}$  ( $860 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [TONKOV, 1992]. La transición de fase I  $\rightarrow$  V tiene una reducción de volumen de aproximadamente el 7% y la temperatura de transición varía con la presión a razón  $dT_C/dP = -160 \text{ K/GPa}$ . Por consiguiente, a  $P = 4 \text{ GPa}$  y  $T = 693 \text{ K}$  el parámetro de malla en la fase V es  $a = 5.192 \text{ \AA}$  [TONKOV, 1992] La transición de fase I-V acarrea un cambio del poliedro de coordinación del  $\text{Mn}^{2+}$  de octaédrico a cubal y, por tanto del número de coordinación, que cambia de 6 a 8 tal y como ilustra la figura 3.11.

La secuencia de transiciones de fase a altas presiones a temperatura ambiente viene dada en las figuras 3.11 y 3.12 (diagrama de fases). Al aumentar la presión, el  $\text{MnF}_2$  experimenta dos transiciones de fase: la primera, a presiones moderadas ( $P \sim 3.7$ ), corresponde a una transición desde la fase rutilo a la fase fluorita distorsionada tetragonal (II),  $Z = 4$ . Los parámetros de malla a  $P = 3.7 \text{ GPa}$  y  $T = 298 \text{ K}$  valen  $a = 5.09 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.26 \text{ \AA}$ , y su densidad es  $4.53 \text{ g/cm}^3$ . A presiones más altas ( $P \sim 12 - 13 \text{ GPa}$ ) el  $\text{MnF}_2$  transita a una fase ortorrómbica (III) tipo cotunita ( $\alpha\text{-PbCl}_2$ ). A bajas temperaturas, la transición a la fase cotunita se produce entorno a  $P = 12 \text{ GPa}$  [TONKOV, 1992]. El número de coordinación del  $\text{Mn}^{2+}$  en esta fase es  $\text{NC} = 9$  y los parámetros de malla a  $T = 298 \text{ K}$  y  $P = 15 \text{ GPa}$  valen  $a = 3.25 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.54 \text{ \AA}$  y  $c = 6.88$

Å. Esta transición acarrea una reducción de volumen de aproximadamente un 6% [TONKOV, 1992]. Al disminuir presión, la fase cotunita deja de ser estable y transita a una fase metaestable ortorrómbica  $Pbcn$ , (tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$ ) con  $Z = 4$ . Los parámetros de malla en condiciones ambiente son:  $a = 0.495$ ,  $b = 0.579$ ,  $c = 0.536$  [AZZARIA, 1961].



**Fig. 3.12.** Diagrama de fases del  $\text{MnF}_2$  [TONKOV, 1992]. La fase tipo rutilo (I) a temperatura y presión ambientes experimenta sucesivas transiciones de fase al aumentar la presión: a la fase tipo fluorita (V), fluorita distorsionada (II) y cotunita (III). Al disminuir la presión a  $T$  ambiente, la fase cotunita (III) se transforma por debajo de  $P = 13$  GPa en otra fase ortorrómbica, tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  (figura 3.11).

	Rutilo	Fluorita	Fluorita Distorsionada	Cotunita	Ortorrómbica Metaestable
E.T.	$\text{TiO}_2$	$\text{CaF}_2$		$\alpha\text{-PbCl}_2$	$\alpha\text{-PbO}_2$
G.E.	$P4_2/mnm$	$Fm\bar{3}m$	tetragonal	$Pbmn$	$Pbcn$
	$Z = 2$	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 4$
$a(\text{Å})$	4.873	5.192	5.09	3.25	4.95
$b(\text{Å})$			5.26	5.54	5.79
$c(\text{Å})$	3.310			6.88	5.36
N.C. $\text{Mn}^{2+}$	6	8	8	9	6
$\rho(\text{g/cm}^3)$	3.97	4.41	4.53	4.98	4.00
P(GPa)	0	4	3.7	15	0
T(K)	298	693	298	298	298

**Tabla 3.6.** Tipo de modificación del  $\text{MnF}_2$  y parámetros de malla, número de coordinación del catión y densidad correspondientes a las condiciones dadas. E.T.: estructura tipo, G.E.: grupo de espacio, N.C.: número de coordinación.

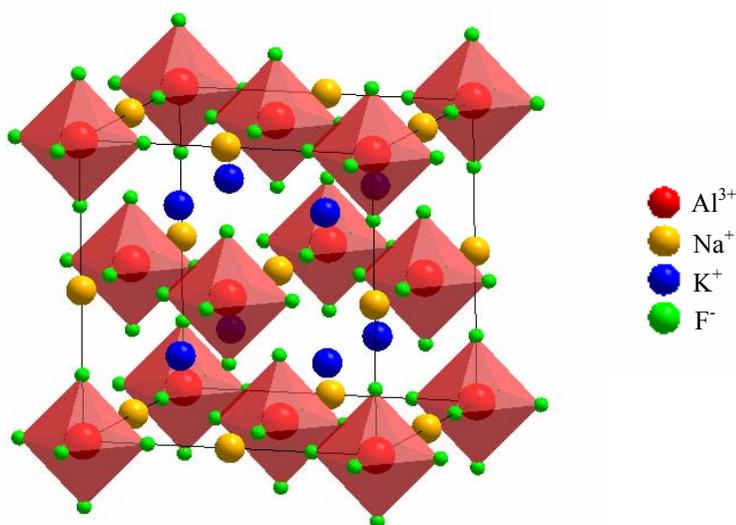
Es importante destacar que la fase metaestable tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> se ha observado también en presencia de tensiones laterales [LITYAGINA, 1972] así como en el polvo sometido a frotos prolongados [DACHILLE, 1960] y en el crecimiento por deposición sobre sustratos de CaF<sub>2</sub> y Si [BANSCHIKOV, 2001]. A 673 K y presión ambiente, dicha fase transita a la fase tetragonal de partida  $P4_2/mnm$  [TONKOV, 1992].

Las diferentes fases del MnF<sub>2</sub> y sus características estructurales se detallan en la tabla 3.6.

### 3.3.3. Elpasolitas $A_2BMF_6$ : $Cr^{3+}$ (A = K, Rb, Tl, B = Na, K, M = Al, Ga, Sc, In, Cr).

#### 3.3.3.1. La estructura elpasolita $K_2NaAlF_6$ .

La serie de compuestos  $A_2BMF_6$ :  $Cr^{3+}$  presenta en condiciones ambiente la estructura elpasolita tipo  $K_2NaAlF_6$ . Aunque propuesta inicialmente como cúbica simple (grupo de espacio  $Pa\bar{3}$ ) [FRONDEL, 1948], posteriormente se describió en términos de una distorsión ligada a los octaedros  $AlF_6^{3-}$  que la asemejaba a la criolita ( $Na_3AlF_6$ ) [WYCKOFF, 1965]. Estudios más recientes concluyen que el compuesto  $K_2NaAlF_6$  presenta una estructura cúbica centrada en las caras (grupo espacial) [MORSS, 1974], tipo elpasolita con  $Z = 4$ .



**Figura 3.13.** Estructura elpasolita en la que se aprecia la estructura de octaedros  $MF_6^{3-}$  centrada en las caras (los iones no están a escala, por razones de claridad).

La estructura elpasolita deriva de la perovskita: los cationes  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Na}^+$  se sitúan en sitios octaédricos (ver figura 3.13) de forma que la disposición tridimensional de octaedros  $\text{AlF}_6^{3-}$  y  $\text{NaF}_6^{5-}$  formaría una estructura tipo perovskita si ambos octaedros fuera idénticos. En realidad, si se tiene en cuenta el tamaño relativo de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Al}^{3+}$ , los octaedros diferentes se alternan formando una red cúbica centrada en las caras de modo que los octaedros  $\text{AlF}_6^{3-}$  aparecen separados por los octaedros  $\text{NaF}_6^{5-}$  (ver figura 3.13). Los cationes  $\text{K}^+$  coordinados por el flúor ocupan los sitios tetraédricos formados por los octaedros  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

El parámetro de malla de la elpasolita  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ ,  $a = 8.093 \text{ \AA}$  [SCHNEIDER, 1970], es menor que la distancia obtenida como suma de radios iónicos, mientras que la distancia K-F presenta un valor superior a la suma de los radios iónicos del  $\text{K}^+$  y  $\text{F}^-$ . Esto sugiere que las fases de estructura tipo elpasolita existen fuera de las condiciones ideales de estabilidad de la malla cúbica, que implican el contacto anión-catión.

La estabilidad de la red cúbica en la serie  $\text{A}_2\text{BMF}_6$  se cuantifica a través del factor de Goldschmidt modificado,  $t'$ , definido por la expresión:

$$t' = \frac{\sqrt{2}(r_{\text{A}^+} + r_{\text{F}^-})}{(r_{\text{B}^+} + r_{\text{M}^{3+}} + 2r_{\text{F}^-})} \quad (3.16)$$

donde  $r_{\text{A}^+}$ ,  $r_{\text{B}^+}$  y  $r_{\text{M}^{3+}}$  son los radios iónicos correspondientes a A, B y M y  $r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$  es el radio iónico del  $\text{F}^-$ , respectivamente [GUENGARD, 1994].

La condición de estabilidad estricta corresponde a  $t' = 1$  (elpasolita ideal) mientras que el  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  presenta un factor de Goldschmidt  $t' = 0.920$  [GUENGARD, 1994]. Los compuestos cuyo valor de  $t'$  esté próximo al límite inferior de estabilidad de la malla cúbica  $t' > 0.80$  presentan transiciones de fase estructurales al disminuir la temperatura [GUENGARD, 1994].

### 3.3.3.2. Serie $\text{Rb}_2\text{KMF}_6$ ( $M = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}$ ).

Las características estructurales de los compuestos de esta serie, con estructura cúbica elpasolita, se detallan en la tabla 3.7.

La serie  $\text{Rb}_2\text{KMF}_6$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Cr}$ ) presenta una variedad de radios iónicos de los cationes  $M^{3+}$  que se corresponden con factores de Goldschmidt,  $t'$ , entre 0.856 y 0.877, por lo que presentan transiciones de fase estructurales al disminuir la temperatura [GUENGARD, 1994; FLEROV, 1998].

En el caso de cationes trivalentes de pequeño tamaño, como  $\text{Ga}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , el factor de Goldschmidt  $t' \sim 0.876$  es muy cercano al límite superior de estabilidad de la malla cúbica ( $t' = 0.88$ ) [GUENGARD, 1994; FLEROV, 1998], por lo que estas elpasolitas permanecen cúbicas hasta temperaturas relativamente bajas ( $120 < T_C < 170$ ). Por debajo de estas temperaturas, el cristal experimenta una transición de fase displaciva de primer orden [GUENGARD, 1994; FLEROV, 1998] que provoca la fragmentación del monocristal en una estructura multidominio. La simetría de la fase de baja temperatura no ha sido aun bien determinada pero es probable, por analogía con los cationes de mayor tamaño, que la fase mantenga la estructura en octaedros  $\text{MF}_6^{3+}$ .

En el caso de fluoroelpasolitas con cationes  $M$  más grandes, como  $\text{Sc}^{3+}$  o  $\text{In}^{3+}$ , los cristales presentan dos transiciones de fase al disminuir la temperatura. La primera transición de fase corresponde a la transición de segundo orden cúbica  $Fm\bar{3}m \rightarrow$  tetragonal  $I4/m$ , con temperaturas de transición próximas a la ambiente (ver tabla 3.7). La segunda transición de fase tiene lugar a más bajas temperaturas, desde la fase tetragonal a la fase monoclinica  $P2_1/n$ . A medida que el tamaño del catión  $M^{3+}$  aumenta, las temperaturas de transición disminuyen, tal y como se pone de manifiesto en los casos del  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  y el  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$ , cuyas temperaturas de transición son, 283 / 264 K y 252 / 223 K, respectivamente [GUENGARD, 1994; FLEROV, 1998].

El efecto de la presión sobre la estructura cristalina ha sido investigado en un rango bajo de presiones ( $P < 0.6$  GPa) [FLEROV, 1998]. Se ha observado que la presión aumenta la temperatura de transición de los compuestos de la serie  $\text{Rb}_2\text{KMF}_6$ . En el caso de iones pequeños, como el  $\text{Fe}^{3+}$  se ha obtenido un valor  $dT_C/dP$  muy grande ( $dT_C/dP = 131$  K/GPa). Para cationes mayores, como  $\text{Sc}^{3+}$  e  $\text{In}^{3+}$ ,  $dT_{C1}/dP$  es también positivo, pero menor, y la transición a la que corresponde un valor más elevado de  $dT_C/dP$  es a la de primer orden tetragonal-monoclinica,  $dT_{C2}/dP > dT_{C1}/dP$ . Se cree que el mecanismo de transición hace intervenir un acoplamiento entre los modos de borde de zona de rotación de los octaedros  $\text{MF}_6^{3+}$  y de traslación de los iones  $\text{Rb}^+$ . La transición hasta la

fase tetragonal desde la fase cúbica involucra un modo de vibración asociado a la rotación de los octaedros siguiendo un proceso de orden-desorden [GUENGARD, 1994; FLEROV, 1998].

	$a$ (Å)	$x_F$	$T_C$ (K)	Nueva fase	$dT_C/dP$ (K/GPa)	$\Delta S$ (J/mol·K)
$K_2NaAlF_6$	8.093	0.222				
$K_2NaCrF_6$	8.275	0.229				
$K_2NaGaF_6$	8.257	0.227				
$K_2NaScF_6$	8.472	0.234				
$Rb_2KFeF_6$	8.869	0.216	170	?	131	9.14
$Rb_2KCrF_6$	8.827	0.213	153	?	?	10.80
$Rb_2KGaF_6$	8.817	0.214	120	?	?	
$Rb_2KInF_6$	8.570	0.240	283 / 264	$I4/m / P2_1/n$	9.0 / 19.0	
$Rb_2KScF_6$	9.018		252 / 223	$I4/m / P2_1/n$	3.2 / 16.6	1.66 / 4.24
$Tl_2KInF_6$	9.088	0.230	228	?	?	
$Tl_2KCrF_6$	?	?	?	?	?	

**Tabla 3.7.** *Parámetro de malla,  $a$ , coordenada atómica del flúor,  $x_F$ , temperaturas de transición  $T_{C1}$  y  $T_{C2}$ , grupos de espacio de las fases a las que se transita, variación de la temperatura de transición con la presión,  $dT_C/dP$ , e incremento de entropía durante la transición,  $\Delta S$ , para las fluoroelpasolitas de la serie  $A_2BMF_6$ :  $Cr^{3+}$  ( $A = K, Rb, Tl, B = Na, K, M = Al, Ga, Sc, In, Cr$ ).*

### 3.3.3.3. Influencia de los cationes.

En general, la sustitución de los cationes monovalentes  $A^+$  y  $B^+$  por cationes más pequeños (cambiando  $A^+$ :  $Rb^+ \rightarrow K^+$  y  $B^+$ :  $K^+ \rightarrow Na^+$ , respectivamente) tiende a estabilizar la estructura cúbica elpasolita. En el caso de la sustitución del  $Rb^+$  por un catión mayor,  $Tl^+$ , tal y como corresponde al compuesto con estructura cúbica a temperatura ambiente  $Tl_2KInF_6$ , se consigue una transición de fase al cambiar la temperatura, desde la fase cúbica elpasolita a una fase aún indeterminada cuyo diagrama de difracción de rayos X a 80 K puede indexarse con una malla monoclinica [FLEROV, 1998]. A pesar de que los factores de Goldschmidt del  $Rb_2KInF_6$  y del  $Tl_2KInF_6$  son similares ( $t' = 0.845$ ), el compuesto de Tl presenta una temperatura de transición  $T_C = 228$  K, muy diferente de las temperaturas de transición del  $Rb_2KInF_6$  ( $T_{C1} = 283$  K y  $T_{C2} = 264$ ). Esto es probablemente debido la gran polarizabilidad del Tl o a un intercambio parcial entre Tl y K [GUENGARD, 1994].

**3.4. Técnicas espectroscópicas.****3.4.1. Absorción óptica.**

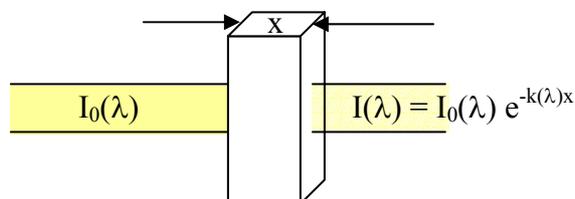
La absorción óptica (AO) es una técnica espectroscópica muy utilizada para explorar la estructura electrónica y vibracional de sólidos y moléculas. La técnica proporciona el coeficiente de absorción del material en función de la longitud de onda incidente. Dicho coeficiente nos indica el grado de atenuación de la intensidad de luz de una longitud de onda dada al atravesar un material de un centímetro de longitud:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-k(\lambda)x} \quad (3.17)$$

$$k(\lambda) = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (3.18)$$

donde  $I_0$  e  $I$  representan la intensidad de luz incidente y la transmitida por la muestra, respectivamente (figura 3.14). El coeficiente de absorción  $k$  y su dependencia con la longitud de onda,  $\lambda$ , está ligada a la estructura electrónica del material estudiado [ATKINS, 1983].

Las medidas de  $I$  e  $I_0$  se pueden realizar simultáneamente con un espectrofotómetro de doble haz o haciendo pasar alternativamente el haz de luz por la muestra y por fuera de ésta empleando un espectrofotómetro de simple haz.



**Figura 3.14.** Atenuación de la radiación incidente en una muestra de espesor  $x$  y coeficiente de absorción  $k(\lambda)$ .

Otra magnitud relacionada con el coeficiente de absorción ampliamente utilizada en espectroscopia es la absorbancia,  $A(\lambda)$ , que cuantifica la cantidad de luz absorbida por

el cristal en función de la longitud de onda en escala logarítmica. La absorbancia se define como:

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (3.19)$$

de modo que absorbancias 0, 1 y 3 indican que la muestra no absorbe luz o que la atenúa un factor 10 o 1000, respectivamente.

La representación de la absorbancia frente a la longitud de onda,  $\lambda$ , al número de ondas,  $\frac{1}{\lambda}$ , o a la energía del fotón,  $\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda}$ , constituye el espectro de absorción óptica de la muestra.

En los espectros de transmisión, la función que se representa es la transmitancia, T, que es una medida recíproca de la absorbancia dada por:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \cdot 100 \quad (3.20)$$

En nuestro caso, las experiencias de AO se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda-9 [URL-PERKIN-ELMER] que cubre un rango espectral entre 200 y 3200 nm con una resolución de hasta 0.1 nm y permite medir absorbancias entre 0 y 5. Este espectrofotómetro utiliza un doble haz modulado de manera que se miden simultáneamente I e  $I_0$  por un proceso de detección síncrona [MARCO DE LUCAS, 1992].

#### 3.4.2. Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier.

El método de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de medida de la absorción o reflexión de luz infrarroja basado en la combinación del análisis de la luz que atraviesa o refleja una muestra mediante un interferómetro de Michelson y un detector sensible al infrarrojo. El haz de luz infrarroja se divide en dos,

que se hacen reflejar en sendos espejos, uno de los cuales es móvil, lo que permite introducir un desfase,  $\delta$ , entre ambos haces. La transformada de Fourier inversa,  $I(\lambda)$ , del interferograma,  $I_T(\Delta = \frac{\delta}{k})$  con  $k$  el número de ondas de la radiación:

$$I(\lambda) = \int_{-L/2}^{L/2} I_T(\Delta) e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \Delta} d\Delta \quad (3.21)$$

donde  $L$  es el recorrido del espejo, proporciona el espectro de absorción infrarroja del material [COLTHUP, 1975].

Las ventajas de este método son las siguientes:

- 1) Por un lado la resolución espectral es  $1/L$ , de modo que mayores tamaños del interferómetro (que permiten mayores recorridos del espejo) proporcionan mayor resolución para una misma apertura. Este hecho facilita la obtención de resoluciones del orden de  $1$  y  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  y se pueden conseguir resoluciones cercanas a  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .
- 2) Por otro lado, con esta técnica se puede explorar todo el rango espectral con una alta resolución en tiempos pequeños, puesto que la señal es directamente proporcional al tiempo de observación,  $T$ . Esto supone una gran ventaja respecto al método dispersivo ya, que para el mismo tiempo de medida  $T$  el intervalo espectral barrido es muy pequeño:  $T/M$ , donde  $M$  es la fracción explorada del rango total [COLTHUP, 1975].

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier se puede emplear para todo tipo de compuestos que presenten absorción en esta región espectral. En particular la FTIR resulta especialmente útil para la identificación de moléculas y compuestos que presentan vibraciones entre  $50$  y  $5000 \text{ cm}^{-1}$ . La presencia de ciertos enlaces, como  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ , etc. se manifiesta a través de líneas características de las vibraciones asociadas dichos enlaces, lo que permite su identificación. En esta memoria, la técnica

de FTIR nos ha permitido, por ejemplo, determinar la presencia de moléculas como H<sub>2</sub>O debido a la hidratación de las nanopartículas de MnF<sub>2</sub> objeto de estudio.

Para las experiencias de FTIR realizadas en este trabajo hemos utilizado un espectrómetro de transformada de Fourier Nicolet Nexus 870 operando en el rango 500 – 4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución espectral de 0.09 cm<sup>-1</sup> [URL–THERMO] que permite el trabajo con muestras micrométricas y está disponible dentro del SECAMAT de la Universidad de Cantabria a través de la Fundación Leonardo Torres Quevedo.

### 3.4.3. Espectroscopia de fotoluminiscencia.

La técnica de fotoluminiscencia proporciona información complementaria de la de absorción. Así, mientras los espectros de absorción contienen información de la estructura electrónica asociada a la configuración de equilibrio del estado electrónico fundamental (ver capítulo 2), la estructura electrónica observada a través de la fotoluminiscencia corresponde a la configuración de equilibrio ligada al estado electrónico excitado correspondiente. Lo contrario sucede para la estructura vibracional de los modos acoplados (capítulo 2, sección 2.5). Así mismo, la emisión fotoluminiscente involucra los fenómenos de relajación de los estados excitados, por lo que se puede obtener información de ellos a través de los estudios de los efectos dinámicos de la fotoluminiscencia dependientes del tiempo.

Además, mientras que la técnica de AO muestran la contribución de todas las especies absorbentes en la muestra, la técnica de luminiscencia es de carácter selectivo, de modo que permite observar las diferentes contribuciones asociadas a la presencia de distintos centros o estados electrónicos de la muestra.

#### *3.4.3.1. Espectroscopia de luminiscencia o emisión.*

Las experiencias de luminiscencia se realizan excitando la muestra con una fuente de luz en una de sus bandas de absorción y detectando la intensidad de emisión proveniente de la desexcitación radiativa en función de la longitud de onda. Representando la intensidad frente a la longitud de onda, número de ondas o energía, se

obtiene el espectro de emisión o luminiscencia para una longitud de onda de excitación dada.

A diferencia de la absorción óptica, los espectros de emisión deben ser corregidos de la respuesta instrumental: detector y óptica del espectrómetro [MAY, 1990]. La calibración de longitudes de onda y resolución espectral se realiza mediante una lámpara espectral de baja presión de mercurio o xenón. La respuesta instrumental se calibra midiendo el espectro de una lámpara de resistencia o un cuerpo negro de temperatura conocida que usaremos como patrón de intensidades. En las regiones visible-ultravioleta se emplea generalmente una lámpara incandescente de tungsteno cuya densidad espectral de energía,  $u_{\text{lámpara}}(\lambda)$  se asemeja a la de un cuerpo negro,  $u_{\text{cn}}(\lambda)$ , con un grado de precisión superior al que proporciona el propio método de medida. Los efectos de fluctuación de intensidad, polarización inducida por la geometría de la lámpara, etc., limitan la precisión de la medida del espectro a niveles tales que la aproximación

$$u_{\text{lámpara}}^{\text{teórico}}(\lambda) = u_{\text{cn}}(\lambda) \quad (3.22)$$

es aceptable.

El factor corrector que proporciona la función de transmisión del espectrómetro se obtiene dividiendo el espectro teórico del cuerpo negro entre el espectro experimental obtenido:

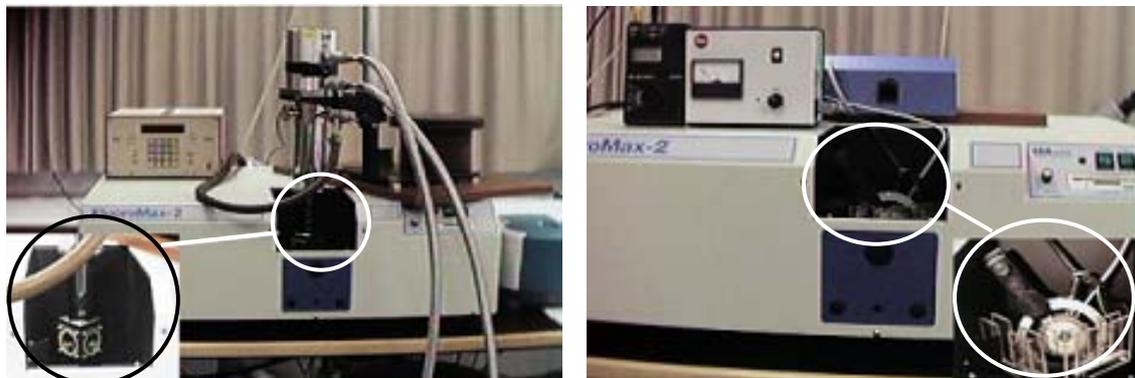
$$F(\lambda) = \frac{I_{\text{cn}}^{\text{teórico}}(\lambda)}{I_{\text{lámpara}}^{\text{exp}}(\lambda)} = \frac{u_{\text{cn}}(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{I_{\text{lámpara}}^{\text{exp}}(\lambda)} \quad (3.23)$$

Por consiguiente, la corrección espectral de un espectro de emisión experimental de interés,  $I_{\text{em}}^{\text{exp}}(\lambda)$ , se obtiene multiplicando el espectro experimental por la función de transmisión:

$$I_{\text{em}}^{\text{corr}}(\lambda) = F(\lambda) \cdot I_{\text{em}}^{\text{exp}}(\lambda) \quad (2.24)$$

De esta forma obtenemos el espectro de emisión corregido de la muestra que estamos estudiando, sin artefactos debidos a la respuesta óptica del espectrómetro o del fotodetector y que es el adecuado para obtener los parámetros espectroscópicos ligados a las transiciones ópticas: posición, anchura, intensidad y, en general, análisis de momentos de la banda de luminiscencia.

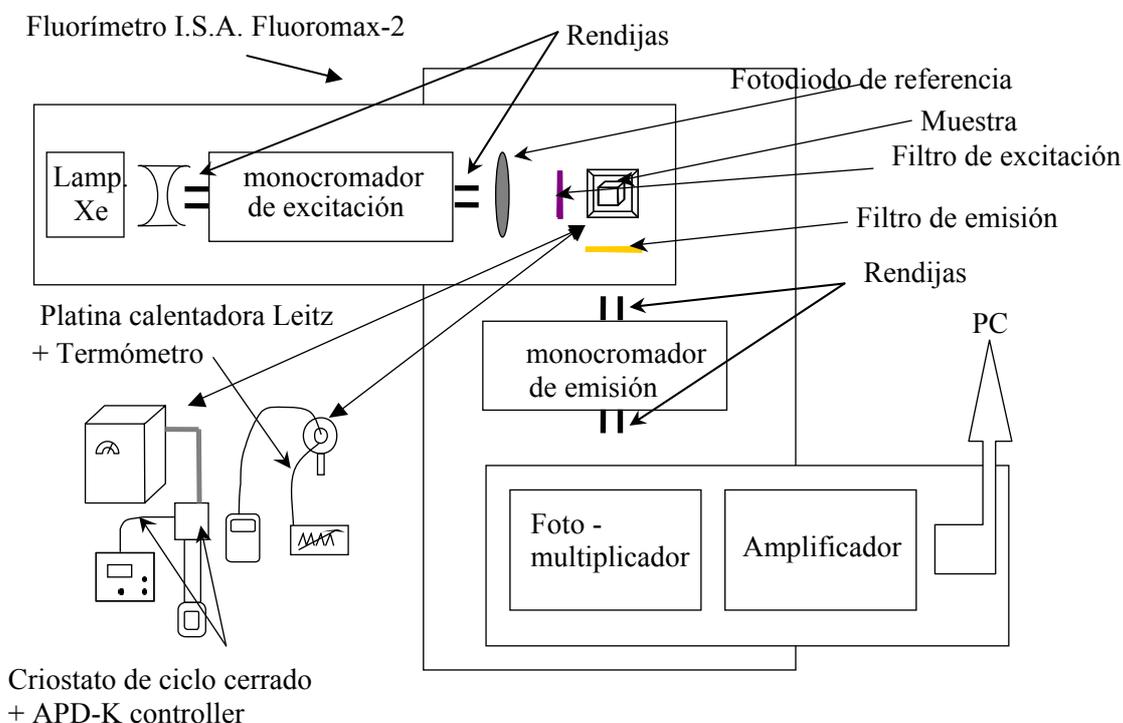
Las medidas convencionales de emisión y también de excitación a presión ambiente se han realizado en un fluorímetro ISA Fluoromax-2 [URL–JOBIN YVON, 1] representado en la figura 3.14 y esquematizado en la figura 3.15. Las medidas en función de la temperatura han requerido la adaptación en el fluorímetro tanto del criostato de ciclo cerrado de helio Scientific Instruments 202 [URL–ARSCRYO] (medidas 10 – 350 K) como, posteriormente, de la platina calefactora Leitz 350 [URL–LEICA] (290 – 820 K). Estos montajes han sido utilizados por primera vez en el laboratorio de Altas Presiones y Espectroscopia del DCITIMAC para la realización de este trabajo y están asimismo representados en las figuras 3.14 y 3.15 [HERNÁNDEZ, 2002].



**Figura 3.14.** Fotografía de los montajes de emisión y excitación con el criostato de ciclo cerrado (izquierda) y la platina calentadora (derecha) en el fluorímetro ISA Fluoromax-2.

El dispositivo de iluminación del fluorímetro consta de una lámpara de xenón de 150 W, una óptica y una red de difracción tipo Czerny-Turner que permite una resolución espectral de 0.2 a 10 nm. En nuestro caso, la resolución espectral más utilizada fue de 1 nm. Para la obtención de espectros de calidad, no contaminados por luz difusa o

armónicos de la red hemos interpuesto filtros interferenciales o de corte en la excitación con objeto de mejorar la monocromaticidad de la radiación detectada. El fluorímetro Fluoromax-2 de ISA incorpora la corrección del espectro de excitación de la lámpara de xenon.



**Figura 3.15.** Esquema del fluorímetro para experiencias de luminiscencia y excitación. El esquema incluye la platina calentadora y el criostato de ciclo cerrado en el emplazamiento señalado.

#### 3.4.3.2. Espectroscopia de excitación.

Una técnica complementaria de la técnica de luminiscencia o emisión es la técnica de excitación. En ella iluminamos la muestra con un haz de luz de longitud de onda variable. La medida de la intensidad de luz emitida por la muestra a una longitud de onda dada,  $\lambda_{em}$ , con una anchura espectral  $\Delta\lambda_{em}$ , frente a la longitud de onda del haz de excitación incidente constituye el espectro de excitación de la muestra,  $I_{ex}(\lambda)$ , para una  $\lambda_{em}$  fija. La longitud de onda susceptible de provocar en mayor medida la excitación correspondiente a la transición electrónica asociada al estado luminiscente se pone de manifiesto a través del aumento de intensidad en el espectro de excitación. Con el fin de normalizar el espectro de excitación, la señal experimental  $I_{ex}^{exp}(\lambda)$  se divide por la

intensidad de excitación incidente sobre la muestra,  $I_0(\lambda)$ , que habitualmente se mide mediante un fotodetector de silicio recubierto de un material fotoluminiscente que proporciona una eficiencia próxima a 1 en el rango de longitudes de onda de interés. Este procedimiento incorporado en los fluorímetros convencionales nos permite obtener  $I_{ex}(\lambda)$ .

El espectro de excitación es, en cierta medida, análogo al de absorción, puesto que las mayores intensidades de emisión corresponden a las longitudes de onda de excitación resonantes con estados excitados del sistema, que se corresponde con las bandas de absorción. Estrictamente, el espectro corregido  $I_{ex}(\lambda)$  se relaciona con el coeficiente de absorción a través de la expresión:

$$I_{ex}(\lambda) \propto I_0(\lambda) - I_0(\lambda) e^{-k(\lambda) \cdot x} = I_0(\lambda) [1 - e^{-k(\lambda) \cdot x}] \quad (3.25)$$

Si tenemos en cuenta que toda la radiación absorbida es emitida a la longitud de onda de detección,  $\lambda_{em}$ , el espectro de excitación,  $I_{ex}(\lambda)$ , es directamente proporcional al coeficiente de absorción siempre que el producto  $k(\lambda)x \ll 1$  en todo el rango de longitudes de onda:

$$I_{ex}(\lambda) \propto I_0(\lambda_{em}) k(\lambda) \cdot x \propto k(\lambda) \quad (3.26)$$

Una ventaja de la espectroscopia de excitación con respecto a la técnica de absorción óptica es su marcado carácter selectivo. Esto significa que podemos obtener el espectro de excitación seleccionando la longitud de onda de emisión, lo que es particular útil cuando la muestra presenta varias emisiones (varios centros). De esta forma es posible conocer los espectros de excitación asociados a cada una de ellas, a diferencia de lo que acontece con la técnica de AO en la que las señales provenientes de distintos centros aparecen integradas en el espectro. Esto es importante en el caso de que haya diferentes impurezas luminiscentes en un material y éstas emiten a diferentes longitudes de onda características. En el caso de muestras poco absorbentes este método constituye también una herramienta muy eficaz, puesto que si la muestra es luminiscente se puede encontrar en el espectro de excitación información que sería difícil conseguir a través de la técnica

de AO, bien porque sea difícil de detectar o bien porque aparezca enmascarada por otras señales más intensas.

Los espectros de excitación han sido obtenidos en el fluorímetro Fluoromax-2 [URL–JOBIN YVON, 1] empleando los mismos montajes que en emisión (figuras 3.14 y 3.15). Esta vez se intercalan filtros de corte o interferenciales en la rendija de entrada del monocromador correspondiente a la luminiscencia con el fin de limitar el rango detectado de longitudes de onda y conseguir una calidad óptima de los espectros.

#### 3.4.4. Espectroscopia resuelta en tiempo.

##### *3.4.4.1. Variación de la luminiscencia con el tiempo. Tiempo de vida.*

El tiempo de vida luminiscente es un parámetro espectroscópico muy interesante para el estudio de efectos dinámicos ligados a los procesos de desexcitación, pues su inverso representa la probabilidad de desexcitación por unidad de tiempo desde un determinado estado excitado. Para medirlo, debemos representar la evolución temporal de la intensidad de luminiscencia tras el cese brusco de la excitación. Analizando la curva obtenida se puede determinar el tiempo (o tiempos) de vida característico y su estudio proporciona información sobre los diferentes procesos de desexcitación tanto radiativos como no radiativos y la dinámica asociada a los estados excitados en el material. La evolución de la intensidad  $I_{em}(t)$  en función de la temperatura nos permite, así mismo, obtener información sobre la naturaleza de la luminiscencia y averiguar si diferentes emisiones observadas en la misma región del espectro tienen el mismo origen, complementando de este modo las experiencias de excitación.

La evolución temporal de la luminiscencia  $I_{em}(t)$  inducida mediante una excitación modulada o pulsada,  $R_{ex}(t)$ , origina una respuesta,  $S(t)$ , dado por:

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{ex}(t') \cdot I_{em}(t - t') \cdot dt' \quad (3.27)$$

Si la probabilidad de desexcitación del estado excitado es  $\tau^{-1}$ , entonces la señal de luminiscencia tiene forma exponencial:

$$I_{em}(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (3.28)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de vida asociado a la señal de luminiscencia. La señal detectada en una experiencia en la que la excitación es un pulso de anchura  $\tau_p \ll \tau$ ,  $R_{ex}(t) \approx C \cdot \delta(t)$  es, pues, de la forma:

$$S(t) = I_0 C \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t') \cdot e^{-\frac{t-t'}{\tau}} dt' \propto e^{-t/\tau} \quad (3.29)$$

En nuestro caso, para determinar la dependencia de la intensidad con el tiempo,  $I(t)$ , a partir de  $S(t)$  hemos utilizado fuentes de excitación láser tanto pulsadas como moduladas, debidamente sintonizadas en las longitudes de onda adecuadas para cada material investigado. Como fuente pulsada se ha utilizado un láser OPO Opotek Inc. Brilliant b Vibrant [URL-OPOTEK] mientras que la excitación modulada se ha conseguido con un láser multilínea de Krypton Coherent Innova I-302-K [URL-CHOHERENT] modulado bien mecánicamente con un *chopper* de la marca Stanford Research controlado por un generador de frecuencias Stanford Research SR-540 [URL-STANFORD RESEARCH] y especialmente diseñado para la medida de tiempos de vida superiores a 10 ms o bien por un modulador acusto-óptico Neos Technologies 35085-3 [URL-NEOS TECHNOLOGIES] en intervalos programables desde un generador de corriente HP 3325A [URL-HP3325]. El esquema de estos montajes se muestra en la figura 3.18.

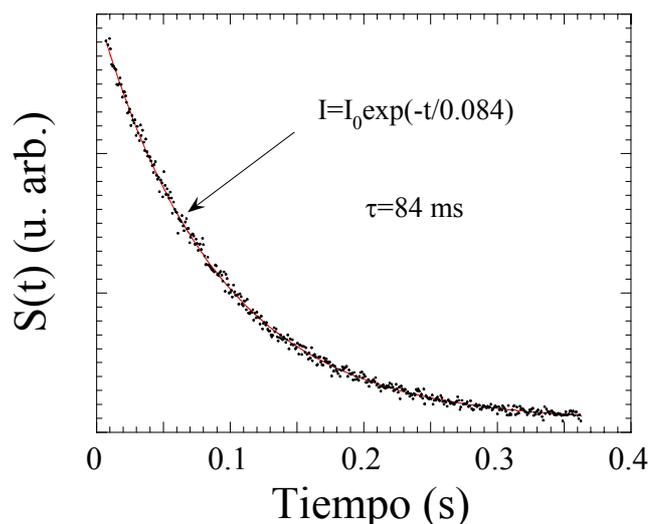
Si la señal de modulación es una onda cuadrada, como corresponde a la situación experimental de esta memoria, entonces  $R_{ex}(t)$  se puede escribir de la forma:

$$R_{ex}(t) = \begin{cases} C & t = (2n+1)T \\ 0 & t = 2nT \end{cases} \quad (3.30)$$

con  $n$  entero y  $T \gg \tau$ . En la práctica es suficiente considerar un intervalo  $T \sim 6\tau$ .

En estas condiciones, la señal obtenida  $S(t)$  tienen una variación exponencial periódica con el tiempo [MARCO DE LUCAS, 1992] del tipo:

$$S(t) \propto \begin{cases} e^{-t/\tau} & t = 2nT \\ 1 - e^{-t/\tau} & t = (2n+1)T \end{cases} \quad (3.31)$$

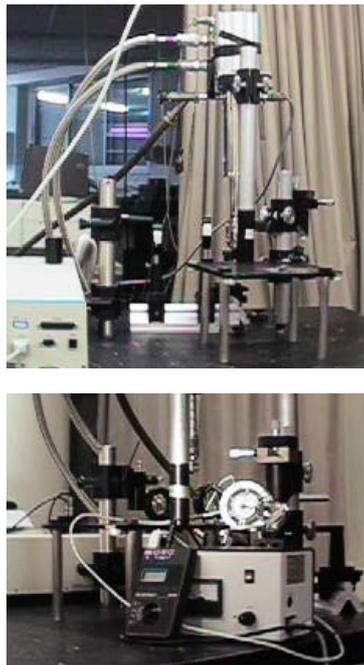


**Figura 3.16.** Variación de la señal fotoluminiscente  $S(t)$  correspondiente a la emisión verde del  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  a  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\lambda_{ex} = 407 \text{ nm}$ . La señal de excitación,  $R_{ex}(t)$ , corresponde a una modulación cuadrada dada por la ecuación 3.30 y la señal  $S(t)$  representada se obtiene como un promedio de 256 medidas de la señal experimental en el intervalo de no excitación. El periodo es de aproximadamente  $0.8 \text{ s}$ . El tiempo de vida se obtiene mediante el ajuste de  $S(t)$  a la ecuación 3.31 y vale  $84 \text{ ms}$ .

El montaje experimental para la medida de  $S(t)$  se dispone en el banco óptico, tal y como se muestra en las figura 3.17 y 3.18. El haz láser se dirige mediante un sistema de prismas y espejos a la muestra, situada en el criostato o en la platina calefactora, sobre la que se focaliza mediante una lente. La luminiscencia se recoge en la dirección perpendicular al haz incidente a través de una óptica diseñada para detectar la máxima intensidad de luminiscencia posible y focalizarla en las rendijas de entrada del monocromador (Chromex 500IS/SM). Éste se controla desde un PC mediante el software Labview 4.0 de Nacional Instruments [URL-LABVIEW] y consta de tres redes de difracción para cubrir distintos rangos espectrales desde el ultravioleta al infrarrojo ( $200 \text{ nm} - 2000 \text{ nm}$ ). A la entrada del monocromador se coloca un filtro de

corte para evitar la luz de excitación del láser y, a la salida, la luz es detectada mediante un fotomultiplicador Hamamatsu R928 [URL–HAMAMATSU].

Entre el ánodo del fotodetector y tierra se coloca una resistencia de carga sobre la que medimos el voltaje inducido por la fotocorriente. El tiempo de respuesta característico del sistema RC formado por el fotomultiplicador de capacidad  $C \approx 10$  pF y la resistencia de carga,  $R_c$ , debe ser lo suficientemente pequeño para que no afecte a la forma de la señal. Para señales  $S(t)$  experimentales se consigue una buena curva  $S(t) \equiv I(t)$  siempre que se verifique la condición  $R_c C < 10^{-2} \tau$  [GUTIÉRREZ, 1999]. Para optimizar la relación señal/ruido es conveniente utilizar una resistencia de carga suficientemente grande sin sobrepasar la condición anterior con el objeto de garantizar que medimos la medida el tiempo de desexcitación de la muestra y no el tiempo característico del circuito RC.

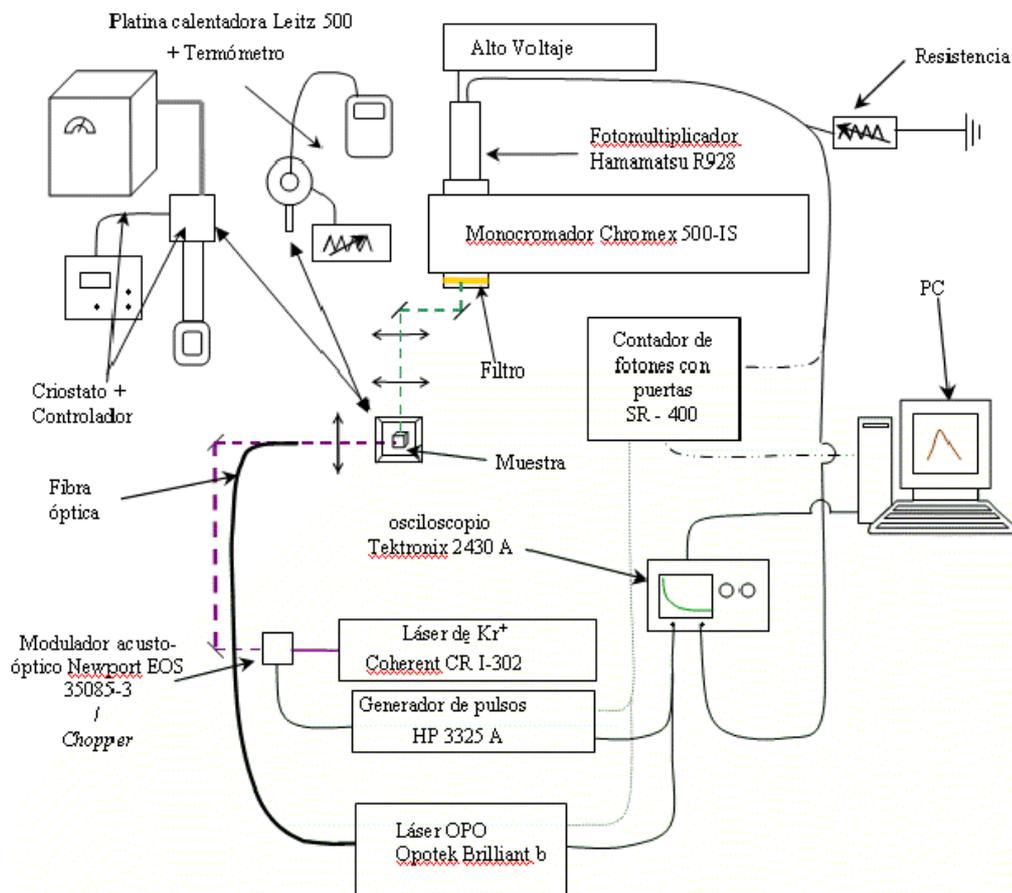


**Figura 3.17.** *Fotografías de los montajes para la medida del tiempo de vida en función de la temperatura. Parte superior: montaje para bajas temperaturas incluyendo el criostato de helio; parte inferior: montaje para medidas a altas temperaturas, con la platina calefactora.*

El voltaje correspondiente a la señal  $S(t)$  se registra en un osciloscopio Tektronix 2430A [URL–TEKTRONIX]. El control del osciloscopio y el almacenamiento de datos ( $S$ ,  $t$ )

para su posterior análisis se realiza mediante programas de control implementados [MUÑOZ, 2000] en el software Labview 4.0 [URL-LABVIEW] .

El montaje descrito se muestra en las figura 3.17 y 3.18. En la primera se ofrecen sendas fotografías de la instalación del criostato de ciclo cerrado de helio y de la platina calentadora para las medidas de espectroscopia resuelta en tiempo y del tiempo de vida en función de la temperatura. En la segunda figura se muestra un esquema de los montajes experimentales desarrollados y puestos a punto para la realización de las experiencias de espectroscopia resuelta en tiempo de esta memoria.

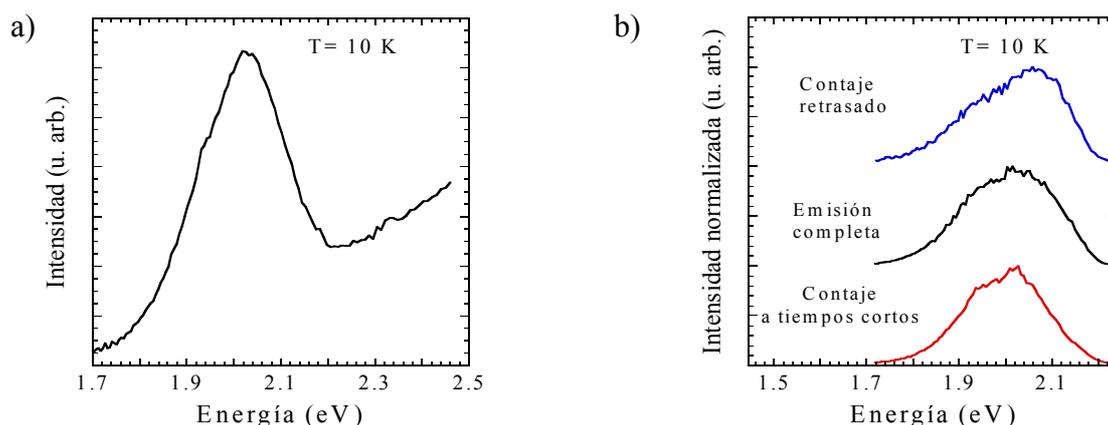


**Figura 3.18.** Esquema del montaje para la medida de tiempos de vida y espectros de emisión. La medida de los tiempos de vida se lleva a cabo mediante el osciloscopio (montaje representado con línea negra continua). La sustitución del osciloscopio por el contador de fotones (línea de puntos y rayas) permite realizar la espectroscopia de emisión convencional. El contador de fotones también se usa para la espectroscopia resuelta en tiempo (montaje anterior incluyendo la línea punteada). La excitación con el láser de kriptón y el modulador se pueden reemplazar por el láser pulsado de OPO.

## 3.4.4.2. Espectroscopia de emisión resuelta en tiempo.

Para el caso en que un material presente dos o más emisiones en una determinada región del espectro con orígenes distintos (asociadas a centros ópticos distintos o a estados excitados diferentes de un mismo centro), la espectroscopia resuelta en tiempo permite obtener los espectros de emisión (y de excitación) de cada una de ellas si el tiempo de vida asociado es distinto. La idea reside en registrar los espectros de luminiscencia bien con diferentes modulaciones de la intensidad o bien excitando con luz pulsada y detectando la emisión a diferentes tiempos tras el pulso con el fin de favorecer la detección de la intensidad asociada a cada espectro por separado.

Esta técnica es particularmente útil en el caso de una única emisión muy débil donde la luz difusa de excitación enmascara la señal luminiscente. En tal situación, la espectroscopia resuelta en tiempo puede reducir notablemente la contribución del fondo. También se puede utilizar esta técnica para obtener espectros de excitación cuando la intensidad de luminiscencia es muy pequeña o está enmascarada por otras emisiones luminiscentes. En este caso, la fuente de excitación debe ser un haz de luz continua en el rango espectral, dispersado y modulado de forma apropiada para obtener el espectro de excitación asociado a una emisión particular, o en el caso de excitación láser, un láser pulsado sintonizable en un amplio rango como el láser de OPO, Opotek Inc. Brilliant b Vibrant [URL–OPOTEK], utilizado en este trabajo.



**Figura 3.19.** Espectro de luminiscencia a 10 K del MnF<sub>2</sub> molido durante 175 horas. En (a) se puede observar la banda de emisión obtenida en un fluorímetro convencional. La banda aparece sobre una cola debido a los efectos de luz difusa y scattering Rayleigh. En la figura (b) se muestra la misma banda resuelta en tiempo. El fondo no aparece al detectar la señal en intervalos de no excitación y dependiendo del retraso y tiempo de contaje se favorecen las distintas componentes de la banda.

Para la espectroscopia de emisión o excitación resuelta en tiempo, además de las fuentes de excitación pulsadas y moduladas, hemos utilizado un contador de fotones Stanford Research SR 400 [URL–STANFORD RESEARCH] sobre el montaje para los tiempos de vida descrito en la fig. 3.18 (fig. 3.18 incluyendo líneas punteadas). El contador de fotones es un contador de pulsos cuyos umbrales de detección se han ajustado a las características del fotomultiplicador utilizado (Hamamatsu R928 [URL–HAMAMATSU]) y los tiempos de retardo y contaje se han adaptado a la dinámica de la emisión. La selección de retardos y anchuras de contaje no son parámetros característicos de una emisión dada, sino que dependen de las propiedades luminiscentes objeto de estudio. Si hay varias emisiones, además de la sintonía espectral, es preciso seleccionar el retardo y el tiempo de contaje adecuados del espectro de luminiscencia, de manera que estos definan cada banda de emisión de la forma más completa posible. En este sentido, conviene destacar que la habilidad del espectroscopista y la realización de ensayos previos a la observación de los espectros resultan decisivas para una medida precisa de cada espectro de emisión. Todas las experiencias de espectroscopia resuelta en tiempo realizadas en esta memoria han requerido una importante labor de exploración de las curvas  $I(t)$  a fin de determinar las diferentes componentes de emisión y los parámetros de tiempo ideales para su detección.

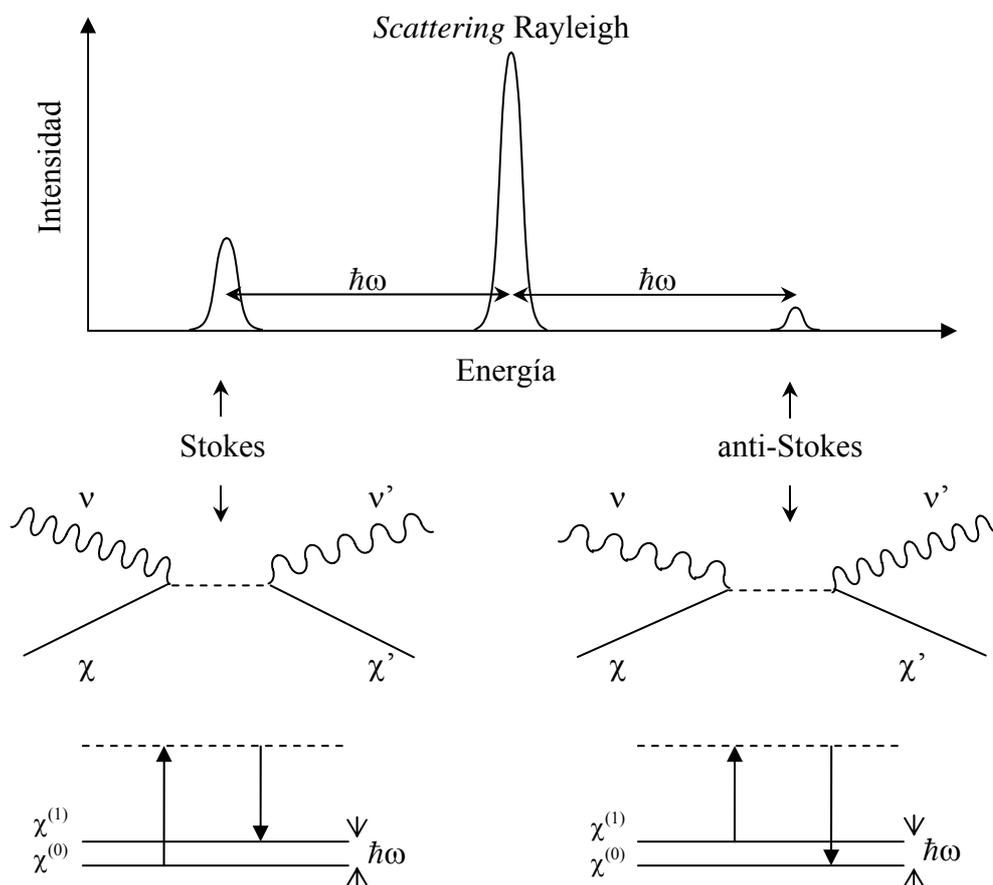
#### 3.4.5. Espectroscopia Raman.

La dispersión inelástica de luz provocada por los acoplamientos con vibraciones del material conocida como efecto Raman, hace de la espectroscopia basada en este fenómeno una técnica de gran utilidad en la caracterización estructural de materiales [COLTHUP, 1975]. Los picos inelásticos del espectro Raman asociados a la variación de la polarizabilidad por efecto de las vibraciones proporcionan información sobre la energía de la vibración acoplada y su simetría. Dichos picos están desplazados con respecto a la energía del fotón de excitación una cantidad que coincide con la energía del fonón acoplado (figura 3.20) [COLTHUP, 1975].

Un modo de vibración  $Q$  es activo Raman si existe una componente no nula del tensor polarizabilidad:

$$\langle \alpha_{ij} \rangle_{nm} = \langle \chi^Q_n | \alpha_{ij} | \chi^Q_m \rangle \neq 0 \quad (3.32)$$

donde  $n = m + 1$  es el efecto Raman de primer orden y  $n = m$  corresponde al *scattering* de Rayleigh.  $n$  y  $m$  son los niveles vibracionales del modo Q, cuya función de onda es  $\chi^Q$ . El efecto Raman de primer orden puede ocurrir si el producto de la *irrep* según la cual se transforma la componente  $\alpha_{ij}$  del tensor polarizabilidad por la *irrep* según la cual se transforma el modo Q,  $\Gamma_{\alpha_{ij}} \otimes \Gamma_Q$ , contiene la *irrep* completamente simétrica,  $A_{1g}$  o  $\Gamma_1$ . Esto es, para cualquier modo de vibración cuya coordenada normal asociada, Q, se transforme igual que alguna de las componentes del tensor polarizabilidad,  $\Gamma_{\alpha_{ij}}$  [COLTHUP, 1975].



**Figura 3.20.** Representación esquemática de un espectro Raman en el que se aprecia el desplazamiento de los picos de dispersión inelástica con respecto a la dispersión elástica. Debajo se representan los diagramas de Feynmann y de niveles asociados a los procesos Raman Stokes y anti-Stokes, respectivamente. La línea punteada representa el estado virtual de la transición resonante.

Las transiciones en las que  $m < n$ , correspondientes a la creación de un fonón del modo Q, se denominan de tipo Stokes y las transiciones en las que  $n > m$ , en las que se destruye un fonón, se denominan de tipo anti-Stokes [COLTHUP, 1975]. Obsérvese que los picos correspondientes al proceso de Stokes corresponden a fotones dispersados de energía inferior al scattering Rayleigh y los anti-Stokes a fotones de mayor energía (figura 3.20).

Para los picos Raman de primer orden, el cociente entre las intensidades de ambas líneas viene dada por el cociente de frecuencias a la cuarta potencia y por el factor de población de Boltzmann [COLTHUP, 1975].

$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{Anti-Stokes}}} = \left[ \frac{(\nu - \nu_Q)}{(\nu + \nu_Q)} \right]^4 e^{-\frac{h\nu_Q}{k_B T}} \quad (3.33)$$

Es preciso tener en cuenta que aunque un modo de vibración no presente Raman de primer orden, es posible que se manifieste en el espectro Raman a través del Raman de segundo orden o de órdenes superiores  $|m - n| > 1$ , aunque estos procesos presenten una intensidad mucho menor [COLTHUP]. Además, podrían darse transiciones de un modo Q a otro modo Q', denominadas transiciones de combinación de modos, si ambos están conectados por la simetría de alguna componente del tensor polarizabilidad. En estos casos, las frecuencias de los fotones que forman la banda serían:

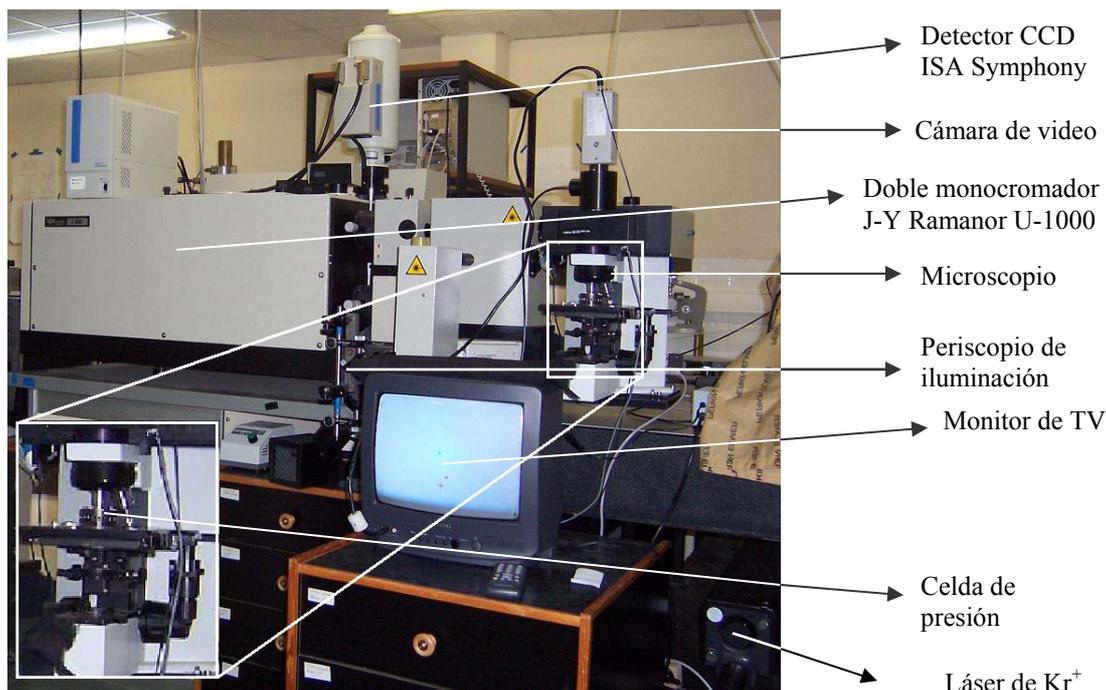
$$\nu = (n - m)\nu_Q \quad (3.33)$$

$$\nu = (n' - m)(\nu_{Q'} - \nu_Q) \quad (3.34)$$

para órdenes superiores y combinaciones de modos, respectivamente.

Desde un punto de vista experimental, los picos Raman son poco intensos con respecto a la dispersión elástica tipo Rayleigh ( $I_{\text{Raman}} \sim 10^{-5} I_{\text{Rayleigh}}$ ) y muy finas,  $\delta_{\text{Raman}} \sim 1 \text{ cm}^{-1}$  ( $10^{-4} \text{ eV}$ ). Dado que las energías de vibración en los materiales de interés son del orden de  $10^{-1}$ - $10^{-2} \text{ eV}$  ( $10^2$ - $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ), la energía de la radiación dispersada está muy cerca de la energía de la radiación incidente, que es típicamente del orden de  $1 - 2.5 \text{ eV}$  ( $8000 -$

20000  $\text{cm}^{-1}$ ), por lo que es necesario iluminar con potencias de luz adecuadas, disponer un monocromador con una buena resolución espectral y, sobre todo, con bajos niveles de luz difusa, así como emplear fotodetectores muy sensibles. El uso de doble o triple monocromador, o de filtros Notch, si se emplea un monocromador de una red de difracción, y detectores tipo CCD con bajas cuentas de oscuridad, son requisitos necesarios para la obtención de espectros Raman de calidad.



**Figura 3.21.** Montaje de espectroscopia Raman sobre micromuestras consistente en un doble monocromador con un microscopio con óptica confocal acoplado, detector CCD refrigerado y láser de kriptón sintonizable en el rango UV-VIS-NIR, disponible en el laboratorio de Altas Presiones y Espectroscopia del DCITIMAC (Universidad de Cantabria).

Para las experiencias Raman realizadas en el laboratorio de Altas Presiones y Espectroscopia del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada hemos utilizado un láser de Kriptón Coherent Innova 300 [URL–COHERENT], un doble monocromador ISA-Jobin-Yvon Ramanor U1000 [URL–JOBIN YVON, 2] con redes de 1800 surcos/mm que proporcionan una dispersión de  $9.2 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  y un detector CCD Symphony [URL–JOBIN YVON, 3] de  $1024 \times 512$  pixels refrigerado con nitrógeno líquido (fig. 3.21). El montaje está preparado para la espectroscopia Raman sobre micromuestras en disposición de *backscattering* con ayuda

de un microscopio con óptica confocal adaptado al doble monocromador.

Sobre el mismo montaje (figura 3.21) se puede realizar, además, espectroscopia de emisión en alta resolución, para lo que se ha sustituido la CCD por un fotomultiplicador Hamamatsu R928 [URL–HAMAMATSU]. Dichas experiencias son posibles tanto a altas presiones, empleando una celda de yunques de diamante, como a bajas temperaturas, empleando el criostato de ciclo cerrado de Helio y un objetivo de 2.5 cm de focal.

La medida de las energías asociadas a las vibraciones activas Raman y en concreto de la vibración completamente simétrica,  $a_{1g}$ , ha resultado particularmente útil en este trabajo debido a la sensibilidad que ésta muestra con variaciones en la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  en las fluoroelpasolitas  $A_2BCrF_6$  [BORDALLO, 2001].

### **3.5. Técnicas criogénicas y de alta temperatura.**

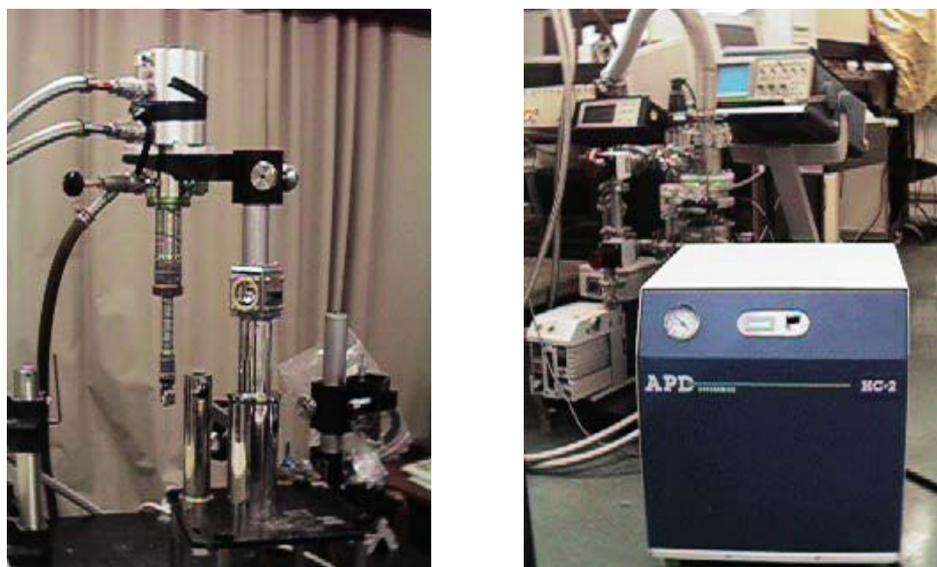
El dominio de temperaturas en el que tienen lugar los fenómenos de aparición o desaparición de la fotoluminiscencia en los materiales investigados es muy amplio: desde temperaturas próximas a cero kelvin hasta aproximadamente 1000 K. Para investigar dichos fenómenos ha sido necesario emplear técnicas tanto criogénicas como de calentamiento. Los montajes experimentales de espectroscopia que se han descrito anteriormente han sido adaptados para incorporar criostatos y platinas calefactoras. Esta adaptación ha supuesto un importante trabajo de diseño y puesta a punto de nuevos montajes experimentales que se han incorporado al laboratorio del grupo de Altas Presiones y Espectroscopia del DCITIMAC (figuras 3.22 y 3.23).

#### **3.5.1. Bajas temperaturas: criostato de ciclo cerrado de helio.**

Para las experiencias a bajas temperaturas en el rango 10 – 350 K hemos utilizado un criostato de ciclo cerrado de helio Scientific Instruments 202 [URL-ARSCRYO] que se muestra en la figura 3.22. Éste consta de dos módulos: el compresor (derecha) y el expansor (izquierda). El principio de operación consiste en comprimir isotérmicamente helio extrapuro (99.9%) en forma de gas en el compresor que se expande de forma adiabática en el expansor, disminuyendo la energía térmica de nuestro sistema –en realidad hay dos expansiones y dos compresiones a lo largo del ciclo del criostato: en el módulo expansor tiene lugar una expansión, una nueva compresión y una segunda expansión, sucesivamente. De esta manera se produce el enfriamiento de la terminación metálica denominada dedo frío, en la que va alojada la muestra. El dedo frío es la región en la que tiene lugar el último proceso de expansión y la muestra se enfría por contacto térmico en su extremo. En este punto se encuentra también una resistencia de calentamiento, alimentada por un controlador APD-K con los que se puede estabilizar la temperatura en el rango 10 – 350 K con una precisión de  $\pm 0.1$  K.

En parte final del dedo frío hay una lámina de cobre OFHC con varios diafragmas sobre uno de los cuales se coloca la muestra con ayuda de una grasa térmica y se aísla de las radiaciones ambientales con papel de aluminio. El brazo frío del criostato está protegido por dos cubiertas cilíndricas de acero. La función de la primera de ellas de escudo

térmico de radiación para evitar el calentamiento del dedo frío. La segunda aísla herméticamente del exterior todo el brazo mediante vacío y en su extremo se encuentran tres ventanas de cuarzo suprasil, a través de las cuales se realizan las experiencias de espectroscopia óptica de absorción, excitación y emisión.



**Figura 3.22.** Módulos expansor (izquierda) y compresor (derecha) del criostato de ciclo cerrado de helo utilizados en las experiencias en el rango de temperaturas 10 - 350 K.

Este dispositivo opera en un rango de temperaturas de 10 – 350 K y requiere un sistema de vacío de al menos  $10^{-4}$  bar para aislar térmicamente el dedo frío del exterior y evitar el empañamiento las ventanas del criostato. En nuestras experiencias se ha utilizado una bomba de vacío difusora Leybold PD 180 L en combinación con una rotatoria Leybold Trivac B [URL–LEYBOLD] (necesaria para obtener un vacío previo a la difusora) y una bomba turbomolecular Varian Turbo Dry-70 [URL–VARIAN].

### 3.5.2. Altas temperaturas: platina calefactora.

El calentamiento se ha llevado a cabo mediante una platina calentadora Leitz 350 [URL–LEICA]. El rango de temperaturas de funcionamiento es 300 – 1000 K y puede estabilizarse con una precisión de 1 K. La muestra va alojada sobre dos vidrios (o

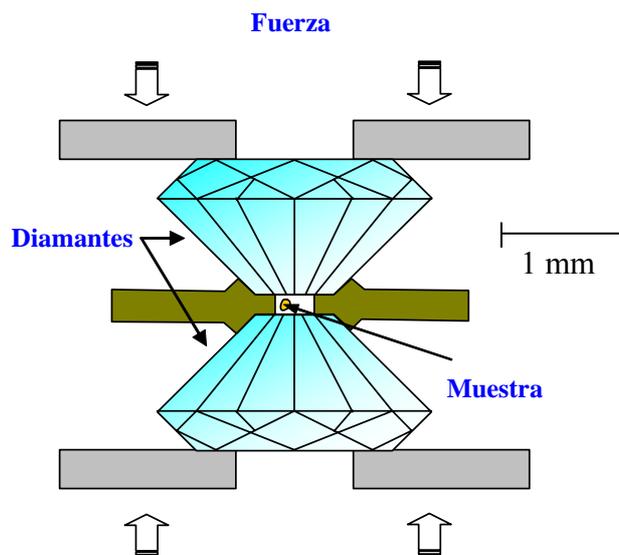
láminas de cuarzo) introducidos en una cavidad metálica que se calienta de forma controlada con una. La temperatura se mide con un termopar y se controla a través de un reostato. La platina tiene un diseño muy funcional (fig. 3.23) que facilita su uso en experiencias de espectroscopia a presión ambiente.



**Figura 3.23.** *Platina calefactora, módulo de control de la temperatura y multímetro para la medida de la temperatura.*

### **3.6. Técnicas de alta presión hidrostática.**

La técnica de altas presiones hidrostáticas resulta fundamental para el establecimiento de correlaciones óptico-estructurales, objetivo esencial de este trabajo. Esto es debido a que esta técnica es capaz de reducir los volúmenes de malla hasta un 50 % y por consiguiente, las distancias interatómicas (hasta un 20 %) en sólidos cristalinos cuyos módulos de compresión son hasta cinco o seis órdenes de magnitud mayores que en los gases. Desde el punto de vista experimental, la aplicación de presiones desde 1 GPa hasta 100 GPa se consigue generalmente mediante las denominadas celdas de presión de yunques de diamante, cuyo esquema de funcionamiento se ilustra en la figura 3.24. Estos dispositivos suelen ser de reducido tamaño: la presión se consigue en una cavidad metálica en la que se encuentra el medio hidrostático en el que está inmersa la muestra y todo este conjunto suele ser de tamaño micrométrico ( $\sim 10 - 300 \mu\text{m}$ ). La medida *in situ* de la presión en el interior de la celda se realiza generalmente utilizando diversos patrones y técnicas experimentales de los que la luminiscencia del rubí es el más ampliamente utilizado. La adaptación de las técnicas espectroscópicas como sondas eficaces para explorar el comportamiento de la materia en condiciones extremas de alta presión a través de los diamantes (o zafiros) supone una cierta dificultad debido a las limitaciones impuestas por las geometrías y tamaños de las celdas de presión. El desarrollo consiguiente de nuevos montajes adaptados a celdas de presión es por tanto imprescindible para realizar estas experiencias.



**Fig. 3.24.** Principio de funcionamiento de una celda de yunques de diamante [AGUADO, 2005].

### 3.6.1. Celdas de Presión.

Las primeras experiencias con celda de yunques de diamante se desarrollaron a principios de los años 50 por Lawson y Tang [LAWSON, 1950] para medidas de difracción de rayos X. A finales de esa década dos equipos diferentes desarrollaron sendos modelos de celda con fines distintos: por un lado J. C. Jamieson, A. W. Lawson y N. D. Nachtrieb crearon un prototipo para efectuar medidas de difracción de rayos X bajo presión [JAMIESON, 1959] y por otra parte el equipo de C. E. Weir utilizó otro diseño para realizar medidas de absorción infrarroja [WEIR, 1959]. Si bien los dos modelos son la base de diseños utilizados en la actualidad, se han introducido varias mejoras hasta convertir las celdas de yunque en el dispositivo que hoy conocemos (figuras 3.24, 3.25, 3.26). Entre ellas cabe destacar por un lado la introducción de la junta metálica perforada que constituye la cavidad hidrostática que alberga la muestra y donde se consiguen las altas presiones y por otro lado la inclusión de calibrantes *in situ* de la presión.

La celda de presión que conocemos actualmente está formada por dos diamantes tallados, enfrentados por las puntas, que forman una superficie cuasi circular (culata) y están soportados por un armazón metálico (figura 3.24). Entre ellos se dispone la junta o *gasket*. La fuerza se aplica sobre la cara más ancha del diamante (tabla), asentada sobre una superficie dura y móvil para realizar un alineamiento. Esta superficie puede ser de diferente composición en función del tipo de celda y suele ser de acero endurecido o de carburo de tungsteno.

Hay celdas preparadas para trabajar a distintas temperaturas, bien sea en criostatos o adaptadas a sistemas de calentamiento, lo cual confiere a la celda de presión mucha versatilidad para una gran variedad de experimentos.

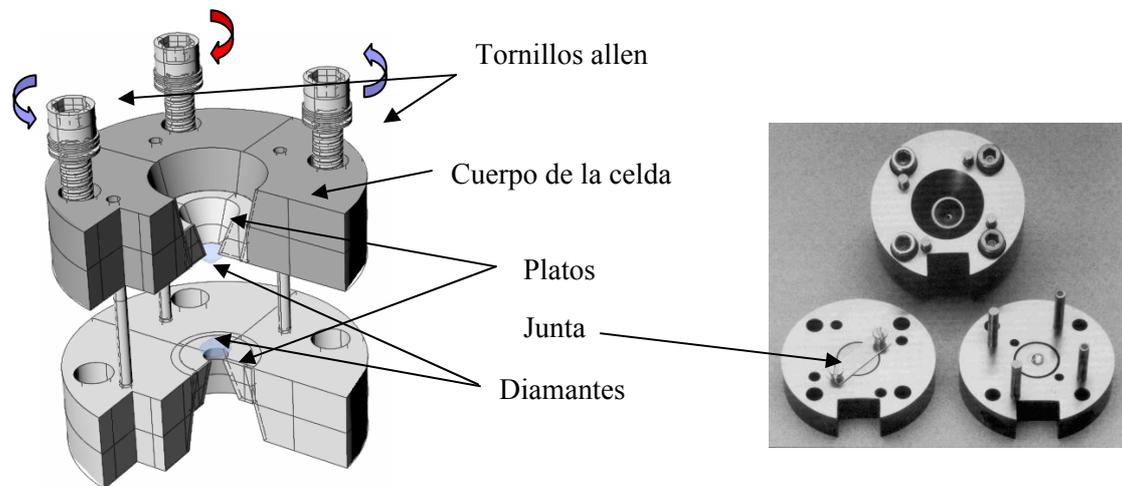
En el laboratorio de Altas Presiones y Espectroscopia del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada se dispone de varias celdas de presión, de las cuales se han utilizado dos modelos: una celda comercial Brillouin Raman de la marca *Diamond Optics Inc.* (fig. 3.25) y una celda de membrana fabricada por el Laboratoire de Physique des Milieux Condensée (LPMC) de la Universidad Pierre y Marie Curie (Paris VI) en París, Francia (fig. 3.26).

En el trabajo realizado se ha puesto particular interés en el aprendizaje del montaje y puesta a punto de estos dispositivos, cuya descripción detallada se da a continuación, además de diversas técnicas relacionadas, como las técnicas de alta presión a bajas temperaturas, y la carga con argón líquido.

#### 3.6.1.1. Celda Brillouin-Raman.

La celda Brillouin Raman de la marca *Diamond Optics Inc.* [URL-DIAMOND OPTICS] se basa en el diseño de la celda Merrill-Basset modificado para carga a baja temperatura por H. K. Mao y P. M. Bell [JAYARAMAN, 1983; SHERMAN, 1987; HOLZAPFEL, 1997]

Este dispositivo se utiliza normalmente en medias ópticas y de difracción de Rayos X bajo presión debido a su pequeño tamaño y su gran manejabilidad. La celda, cuyo cuerpo está fabricado con acero endurecido 440c, está diseñada para soportar presiones de hasta 40 GPa.



**Figura 3.25.** Celda de yunques de diamante *Diamond Optics* [URL-DIAMOND OPTICS] modelo Brillouin Raman. [AGUADO 2005]

El cuerpo de la celda está formado por dos piezas de acero perfectamente enfrentadas gracias a cuatro guías cilíndricas que impiden el movimiento lateral. Dichas piezas están perforadas con diversos agujeros. Por cuatro de ellos se introducen sendos tornillos de acero tipo *allen* que atraviesan la mitad superior y se enroscan en la mitad inferior de

manera que la presión se ejerce directamente mediante el giro de los tornillos. Con el fin de minimizar las tensiones hay varias arandelas *belleville* en la parte superior y dos de los cuatro tornillos enroscan de manera contraria a los otros dos. Las piezas de acero que conforman el cuerpo de la celda tienen en el centro un taladro grande, con un rebaje (ver figura 3.25) en el que encajan y se soportan sendas piezas metálicas. Estas piezas, que se denominan platos, son de un acero más duro y tienen un torneado cónico en uno de los lados, proporcionando una apertura óptica de aproximadamente  $80^\circ$ . Los platos están horadados en el centro, donde van situados los diamantes. El diámetro del orificio central es inferior a la base del diamante, con el fin de permitir un buen asentamiento y superficie de contacto. Los diamantes tallados de forma tronco-piramidal se fijan en dichos platos. Las presiones soportadas por los diamantes y las soportadas por los platos están relacionadas mediante el cociente de áreas, siendo mayores las soportadas por los diamantes que por el acero. La apertura óptica real del sistema está limitada por el asiento de los diamantes y el tamaño de la cavidad hidrostática.

Para alcanzar las máximas presiones, los diamantes deben estar perfectamente centrados en los orificios de los platos con el fin de que no toda la superficie esté asentada homogéneamente. La fijación de los diamantes se realiza mediante un sistema monocular, en el que el eje de los diamantes y de los platos sea unívoco. Las superficies en la que se asientan los diamantes suelen estar pulidas previamente al engarzado para que las irregularidades en el asiento sean mínimas. Los diamantes se pueden fijar sencillamente mediante un pegamento que endurezca lo suficiente o se pueden engarzar mediante alguna arandela de metal blando que les confine en el lugar deseado de plato. En general, debido a las altas tensiones que se alcanzan, los diamantes tienden a “clavarse” en estos platos, por lo que si en alguna ocasión se sueltan al preparar la celda para un experimento, el pulido resulta imprescindible. Una vez fijados los diamantes, conviene indentar progresivamente varias juntas de diferente dureza (aluminio, cobre, acero blando, etc.), para que asienten progresivamente y en una experiencia real no sufran desplazamientos bruscos al aumentar la presión.

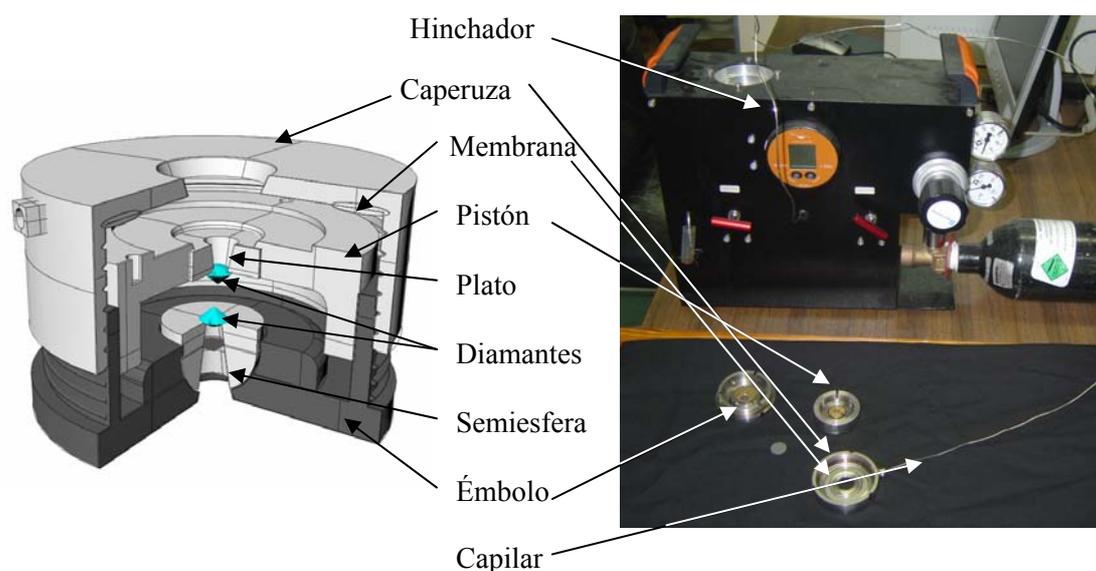
Con el fin de que los diamantes y otras partes de la celda no sufran daños durante la realización de las experiencias, es aconsejable que los diamante estén perfectamente alineados en el mismo eje cada vez que se utiliza, lo cual se consigue situando los diamantes enfrentados y desplazando los platos en el espacio disponible por la holgura

de su asiento en el cuerpo de la celda mediante unos tornillos ubicados en los laterales de la celda. En este diseño no se puede realizar un alineamiento del paralelismo de las superficies de los diamantes, de modo que si los diamantes están más “clavados” en el acero por un lado que por otro, no se puede anular dicha inclinación y es necesario girarlos de manera que se reduzca la inclinación relativa consiguiendo el mayor paralelismo posible. Esto se consigue girándolos el uno con respecto al otro en el sentido que minimice los anillos de interferencia de Newton observados en el microscopio cuando ambas culatas están en contacto.

Los diamantes son del tipo IIa (con bajo contenido en nitrógeno) para evitar la presencia de impurezas ópticamente activas. De esta forma los diamantes son apropiados para experiencias de espectroscopia óptica e infrarroja ya que su absorción luminiscencia por efecto de impurezas está minimizada. Los diamantes empleados están pulidos con una talla octogonal con un diámetro de 3 mm en la tabla y una culata plana de 0.6 mm de diámetro.

### 3.6.1.2. Celda de membrana de yunques de diamante.

La principal diferencia de la celda de membrana con la celda Merrill-Basset es que la fuerza transmisora de presión consigue mediante el hinchado de una membrana en lugar de tornillos [HOLZAPFEL, 1997]. La celda es igualmente pequeña y se puede usar para altas y bajas temperaturas en experimentos ópticos y de difracción de rayos X.



**Figura 3.26.** Celda de yunques de diamante de membrana [AGUADO, 2005]

En este caso, la celda está constituida por dos partes de acero que encajan perfectamente una en la otra (figura 3.26). El pistón superior es cilíndrico, conteniendo un plato de carburo de tungsteno con un diamante engarzado de manera análoga a la mitad superior de una celda Merrill-Basset. Dicho pistón desliza perfectamente ajustado sobre el cilindro inferior que, en lugar de plato, dispone de una semiesfera alojada y fijada mediante unos tornillos en una cavidad correspondiente. La semiesfera, también de carburo de tungsteno, tiene un orificio cónico que proporciona una apertura de unos 60° desde la parte inferior de la celda. El diamante va engarzado en una arandela de latón, que se fija a la semiesfera.

La parte inferior de esta celda es tal que se puede enroscar en otra pieza de metal, llamada caperuza, en la que está montada la membrana (figura 3.26). La membrana es una cavidad toroidal hueca en la que se introduce, gas a presión mediante un capilar. Este proceso se controla mediante un hinchador externo (figura 3.26). Al hincharse, la membrana empuja el cilindro superior sobre la mitad inferior aumentando la presión en la cavidad hidrostática. Este sistema permite un control fino de la presión en la membrana y por consiguiente en el interior de la cavidad hidrostática, tanto en subida como en bajada de la presión. Este aspecto es importante para el estudio de transiciones de fase e histéresis asociadas, así como el estudio de fenómenos críticos que requieren un control preciso de la presión tanto en subida como en bajada. Además, esta celda tiene la ventaja con respecto a la celda tipo Merrill-Basset de que no es preciso mover la celda al aplicar la presión porque el sistema de gas permite aplicarla *in situ*. Este tipo de celda es adecuada para experiencias en las que se deseen pequeñas variaciones de presión en la medida. Normalmente la presión obtenida mediante este método requiere un tiempo de estabilización y es posible que volviendo a la presión cero de la membrana quede cierta presión en el interior.

Todas las precauciones y labores de puesta a punto, alineamiento y asentamiento de los diamantes y carburos que hemos explicado para la celda tipo Merrill-Basset, son necesarias asimismo en esta celda.

El alineamiento de los diamantes se consigue desplazando el plato horizontalmente en la holgura mediante unos tornillos hasta que el diamante superior y el inferior queden

perfectamente enfrentados, de manera análoga al caso de la celda Merrill-Basset. En esta celda sí se puede corregir el paralelismo de los diamantes: apretando y aflojando los tornillos que fijan la semiesfera a su cavidad se consigue un cabeceo de la semiesfera que permite modificar la inclinación del diamante inferior para conseguir un paralelismo perfecto, esto es, cuando los anillos de Newton dejen de observarse al microscopio.

Los diamantes son del tipo IIa y han sido suministrados por Almax Industries [URL–ALMAX]. Tienen un diámetro en la base de 2.5 mm y una culata plana de 0.5 mm. Sus espectros de absorción infrarroja se muestran en la figura 3.28.

En este modelo, la posibilidad de optimizar el alineamiento de los diamantes, el hecho de que tanto el plato como la semiesfera sean de carburo de tungsteno y el menor tamaño de las culatas de los diamantes permiten alcanzar presiones de hasta 200 GPa con estos diamantes aunque existen limitaciones debidas a la composición de la junta. En tales circunstancias, resulta importante el pulido de las caras y el perfecto centrado de los diamantes sobre los carburos.

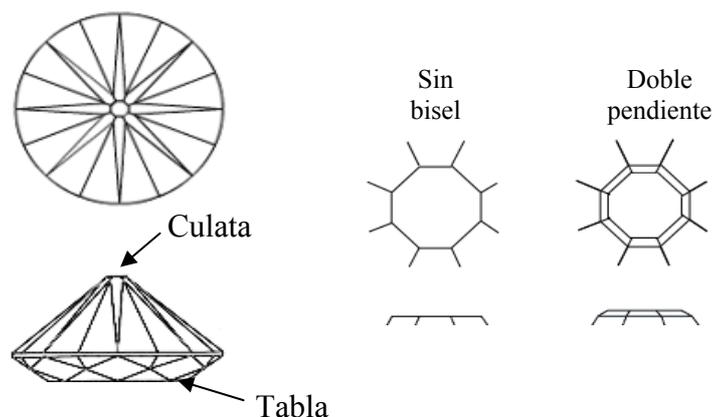
Toda la labor de preparación, montaje de la celda, engarzado de los diamantes, alineamiento y prueba fue realizada durante mi estancia predoctoral en la Universidad Pierre y Marie Curie (París VI) de París durante el período de investigación de esta tesis doctoral.

#### 3.6.1.3. *Diamantes.*

En principio, una celda de yunques puede incorporar cualquier material suficientemente duro como para soportar altas presiones: berilo, carburo de silicio, nitruro de boro, zirconita, etc. Dependiendo de las condiciones y rango de presiones que se quieran alcanzar y el tipo de experiencia se seleccionarán los yunques más adecuados en cada caso. No obstante la celda de diamantes es la más extendida y tiene una gran versatilidad. El diamante es un material con unas propiedades mecánicas muy favorables: su módulo de compresión  $B_0 = 443$  GPa [ALEXANDROV, 1987] y su dureza, que marca el máximo valor, 10, en la escala de Moss, se encuentra entre las más altas de los materiales conocidos. Por otro lado, el diamante es transparente en una amplia región del espectro electromagnético, incluyendo los rayos x ( $\lambda < 1.5$  Å),

ultravioleta ( $\lambda > 250 \text{ \AA}$ ), la radiación visible y gran parte de la infrarroja. La combinación de estos factores sitúa a este material por encima de otros más accesibles como el zafiro o circonio.

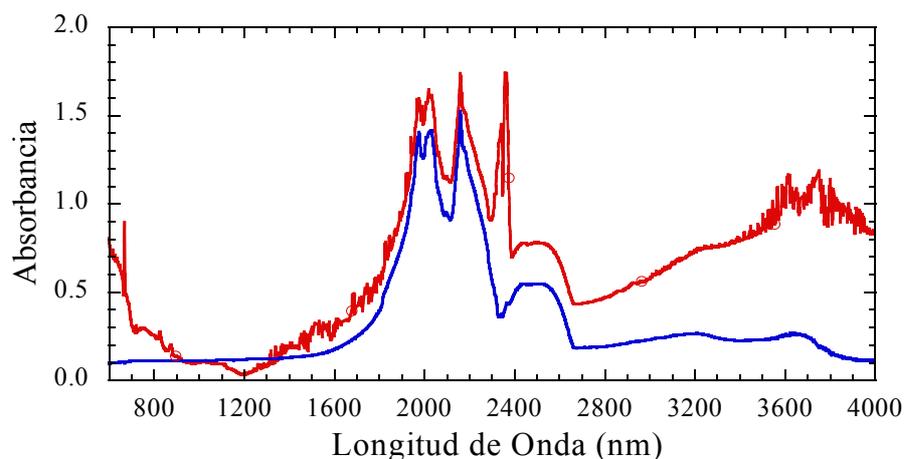
Los diamantes utilizados en una celda pueden ser naturales o sintéticos y pueden estar tallados con diferentes tamaños y geometrías. Están normalmente cortados en 8 o 16 caras a lo largo de la dirección (001) y la superficie de la culata que presiona la cavidad puede ser plana o poseer una doble (o mayor) pendiente de entre cinco y diez grados (ver figura 3.27), lo que permite alcanzar presiones más elevadas. En general, la presión (en GPa) máxima estable que se puede alcanzar con un par de diamantes de diámetro  $d$  (en mm) en la culata con una masa aproximada de 0.3 quilates (0.06 g) y una tabla de 3 mm viene dada por la relación  $P_{\max} = 10/d$  [HOLZAPFEL, 1997]. No obstante, la composición de la junta y el medio hidrostático utilizado determinarán el límite real de presión para cada experiencia. Los tamaños típicos de culata utilizados en experiencias de presión varían entre 200 y 1000  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.27.** Esquema de un diamante con talla de brillante. En la parte derecha se incluyen las dos formas de culata habituales. La culata de doble pendiente se emplea para alcanzar presiones superiores [URL-ALMAX].

Existen diferentes tipos de diamantes en función de su contenido de impurezas. Su pureza viene impuesta por el tipo de experiencia de alta presión y la técnica utilizada. En espectroscopia óptica, la presencia de impurezas juega un papel importante en la calidad óptica del diamante y la definición de la ventana óptima de operación. Por ejemplo, los diamantes denominados de tipo Ia a diferencia de los de tipo II presentan una fuerte absorción en el intervalo de 0.14 eV a 0.16 eV (de 7750 a 8850 nm) en el IR

y por debajo de 5 eV (250 nm) [JAYARAMAN, 1983; SHERMAN, 1987; AGUADO, 2005]. Para experiencias ópticas es recomendable utilizar diamantes tipo IIa con un contenido muy bajo en nitrógeno, que son transparentes en la zona infrarroja entre 0.06 y 0.17 eV (20500 y 7300 nm) [JAYARAMAN, 1983; SERMAN, 1987 AGUADO 2005]. Estos requisitos son menos importantes para otro tipo de experiencias, como difracción de rayos X o medidas de conductividad eléctrica bajo presión. El espectro de absorción de los diamantes de la celda de membrana, de tipo IIa, suministrados por la empresa belga Almax Industries. [URL-ALMAX] se da en la figura 3.28.



**Figura 3.28.** Espectro de absorción infrarroja de los diamantes de la celda de membrana adquiridos de Almax Industries, obtenido en el LPMC de la Universidad P. y M. Curie (Paris VI). En azul el diamante superior y en rojo el diamante inferior. El rango de longitudes de onda se corresponde con el rango de interés para el laboratorio de Altas Presiones y Espectroscopia.

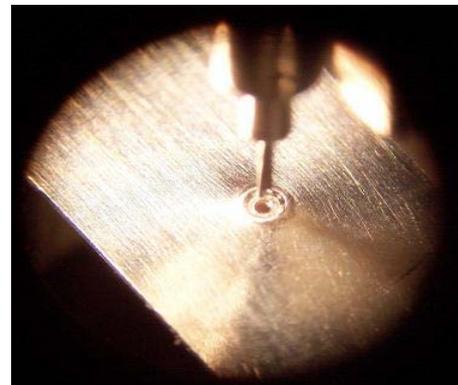
#### 3.6.1.4. Junta y cavidad hidrostática.

Existe una gran variedad de materiales utilizados como junta en las celdas de diamantes. Habitualmente se utiliza aluminio o cobre para experiencias de baja presión, acero de diferentes composiciones para presiones moderadas, y renio para presiones y/o temperaturas elevadas [SHERMAN, 1987; HOLZAPFEL, 1997].

La junta ejerce una doble función: por un lado forma la cavidad en la que se aloja el medio hidrostático, la muestra y el calibrante y, por otro, proporciona sujeción lateral a los diamantes y hermeticidad, ya que la cavidad se va cerrando herméticamente a medida que la fuerza aplicada es mayor. Antes de perforar la cavidad conviene realizar una indentación previa de la junta (preindentación) para asegurar un asentamiento correcto de los yunques, reducir el espesor de la lámina y compactar el material con el

fin de endurecerlo. Con este procedimiento, la presión máxima accesible aumenta considerablemente. Los espesores típicos de las láminas oscilan entre 100 y 250  $\mu\text{m}$  y se reducen tras la preindentación a un espesor de entre 20 y 80  $\mu\text{m}$  [SHERMAN, 1987; HOLZAPFEL, 1997].

Una vez realizada la preindentación, se practica un orificio en el centro de la huella marcada en la junta. El diámetro óptimo de la cavidad viene determinado por el tamaño de la culata del diamante y la presión máxima que se quiere alcanzar y varían, en general, en el rango 25 – 600  $\mu\text{m}$ . Esto se consigue mediante un taladro especial o por electroerosión. En el laboratorio de Altas Presiones y Espectroscopia del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria se dispone de un microtaladro National Jet Co. Inc. [URL–NATIONAL JET] (figura 3.29) con brocas de espada de carburo de tungsteno para hacer agujeros entre 150 y 350  $\mu\text{m}$ , que se pueden reducir indentando nuevamente la junta. La ventaja de este microtaladro radica en que su diseño de eje apoyado en cuatro pivotes evita los movimientos de precesión de la broca, inevitables en taladros convencionales para tamaños de broca inferiores a 300  $\mu\text{m}$ .



300 $\mu\text{m}$

**Figura 3.29.** Microtaladro para la perforación de juntas de presión de la celda de yunques de diamante. El sistema permite la utilización de brocas de espada con capacidad para realizar taladros desde 25 hasta 300  $\mu\text{m}$  de diámetro.

En una experiencia de alta presión hidrostática es importante establecer un equilibrio de fuerzas entre el medio hidrostático, el diamante y el material de la junta de forma que el diámetro de la cavidad se mantenga constante en el rango de presiones más amplio posible, a costa de la disminución del espesor de la junta. En las experiencias realizadas se han utilizado diámetros de entre 180 y 300  $\mu\text{m}$ .

#### 3.6.1.5. *El medio hidrostático.*

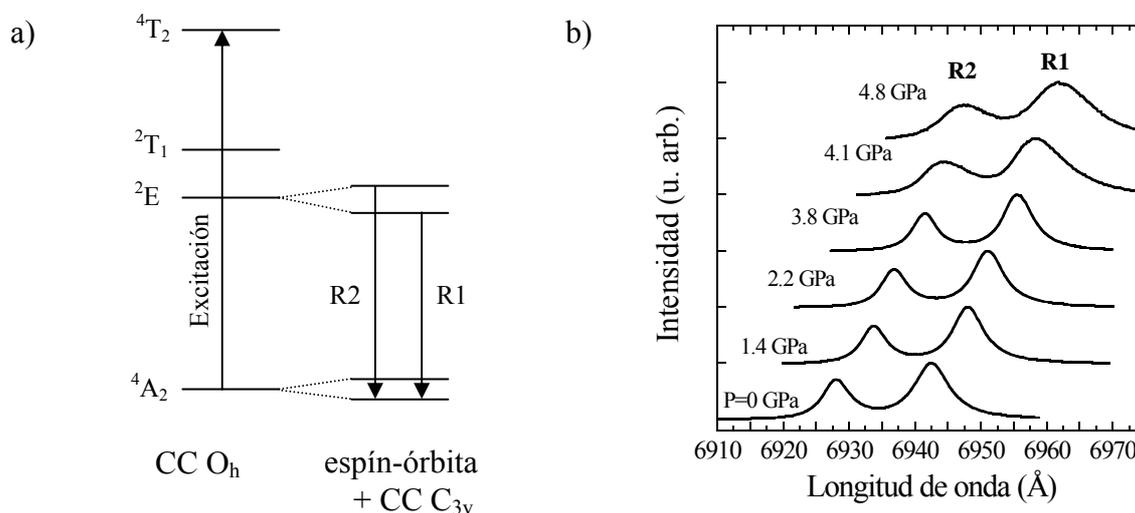
La presión máxima alcanzada y las condiciones de hidrostaticidad dependen en gran medida del medio transmisor de presión utilizado. Es importante utilizar una sustancia que mantenga su hidrostaticidad en el rango más amplio de presiones. Para celdas de yunque de diamante se utiliza habitualmente diversos líquidos y gases nobles [SHERMAN, 1987; AGUADO, 2005]. En el caso de las medidas espectroscópicas, un requerimiento adicional es que el medio sea transparente en un amplio rango de longitudes de onda. En las experiencias realizadas se ha utilizado una mezcla de metanol, etanol y agua en proporción 16:3:1 cuya hidrostaticidad se mantiene hasta aproximadamente 20 GPa [FUJISHIRO, 1982; SHERMAN, 1987], así como aceite de silicona (polimetilsioxano) de 100 cst de la marca comercial Dow Corning [URL–DOW CORNING], cuya hidrostaticidad es parecida, pero permite alcanzar mayores presiones [RAGAN, 1996]. Otros líquidos como la parafina o la mezcla metanol y etanol en proporción 4:1 son habituales [SHERMAN, 1987]. La carga con gases o gases nobles líquidos permite mejorar la hidrostaticidad y presión máxima, así como mejores condiciones en las experiencias a baja temperatura [HOLZAPFEL, 1997].

#### 3.6.1.6. *Medida de la presión.*

Hay diversos métodos directos e indirectos para determinar la presión y temperatura en el interior de la cavidad hidrostática [SHERMAN, 1987; HOLZAPFEL, 1997]. No obstante la fluorescencia del rubí es uno de los más utilizados debido a la transparencia del diamante en el visible, su sensibilidad, sencillez y rapidez en la medida. Fue introducido en la década de los 70 por Forman [FORMAN, 1972] y se ha mejorado a media que se ha ampliado el rango de presiones [HOLZAPFEL, 2003]

El método de medida de la presión a través de la fluorescencia del rubí se basa en la medida de la posición de las líneas de emisión R1 y R2 del  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$ , cuyo desplazamiento proporciona la presión. El  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una geometría cuasi-

octaédrica, con un  $10Dq$  de aproximadamente  $2.25 \text{ eV}$  ( $18000 \text{ cm}^{-1}$ ) [BURNS, 1993] lo que hace que el primer estado excitado sea el doblete  ${}^2E$  con una energía de  $1.80 \text{ eV}$  ( $14400 \text{ cm}^{-1}$ ). Del desdoblamiento de este estado por efecto de la interacción espín-órbita y componentes trigonales de campo cristalino surgen los niveles que dan lugar a las líneas R1 y R2 (figura 3.30.a)



**Fig. 3.30. (a)** Esquema de la estructura electrónica del  $Cr^{3+}$  en  $Al_2O_3$  incluyendo los efectos del desdoblamiento debido a la interacción espín-órbita y a componentes trigonales del campo octaédrico. A consecuencia de éstos resultan las emisiones R1 y R2 cuando se excita en cualquiera de las bandas. **(b)** Espectros de luminiscencia del rubí a diferentes presiones utilizando parafina como medio transmisor que muestran el desplazamiento de las líneas R1 y R2. Los picos siguen la variación dada por la ec. 3.36. Obsérvese cómo aumenta el ensanchamiento por encima de 4.1 GPa debido a la vitrificación de la parafina y consiguiente aumento de las tensiones.

La posición de las finas líneas R1 y R2 varía linealmente con la presión en un rango de 0 a 20 GPa [FORMAN, 1972] de la forma:

$$P(\text{GPa}) = 2.75 \Delta\lambda \text{ (nm)} \quad (3.36)$$

y está calibrada para presiones de hasta 100 GPa y condiciones de cuasi-hidrostaticidad [MAO, 1978]:

$$P(\text{GPa}) = \frac{1904}{B} \left[ \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (3.37)$$

donde  $\lambda_0$  es la posición de las líneas a presión ambiente (694.2 nm para R1 y 692.8 nm para R2) [BURNS, 1993],  $\Delta\lambda$  es la variación con respecto a  $\lambda_0$  y B es un parámetro que vale 7.665 en medios hidrostáticos pero se modifica en condiciones de no hidrostática hasta  $B \sim 5$  [HOLZAPFEL, 1993].

En las experiencias realizadas se han utilizado varios *chips* de rubí proporcionados por J. C. Chervin del LPMC de la Universidad Pierre y Marie Curie (Paris VI) de París, Francia, cuya forma esférica, tamaño (entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ ) y concentración de cromo de entre 3000 y 4000 ppm han sido optimizados [CHERVIN, 2001]. La disposición de varios chips, junto con la variación de la anchura de las líneas permite hacer una idea del gradiente de presiones y estimar la incertidumbre en la medida de la presión.

### 3.6.2. Montajes específicos para las medidas espectroscópicas a altas presiones hidrostáticas.

La adecuación de los montajes espectroscópicos convencionales a las técnicas de altas presiones ha supuesto una parte muy importante de este trabajo, pues se han tenido que desarrollar nuevas adaptaciones entre los equipos disponibles en el laboratorio de Altas Presiones y Espectroscopia del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria.

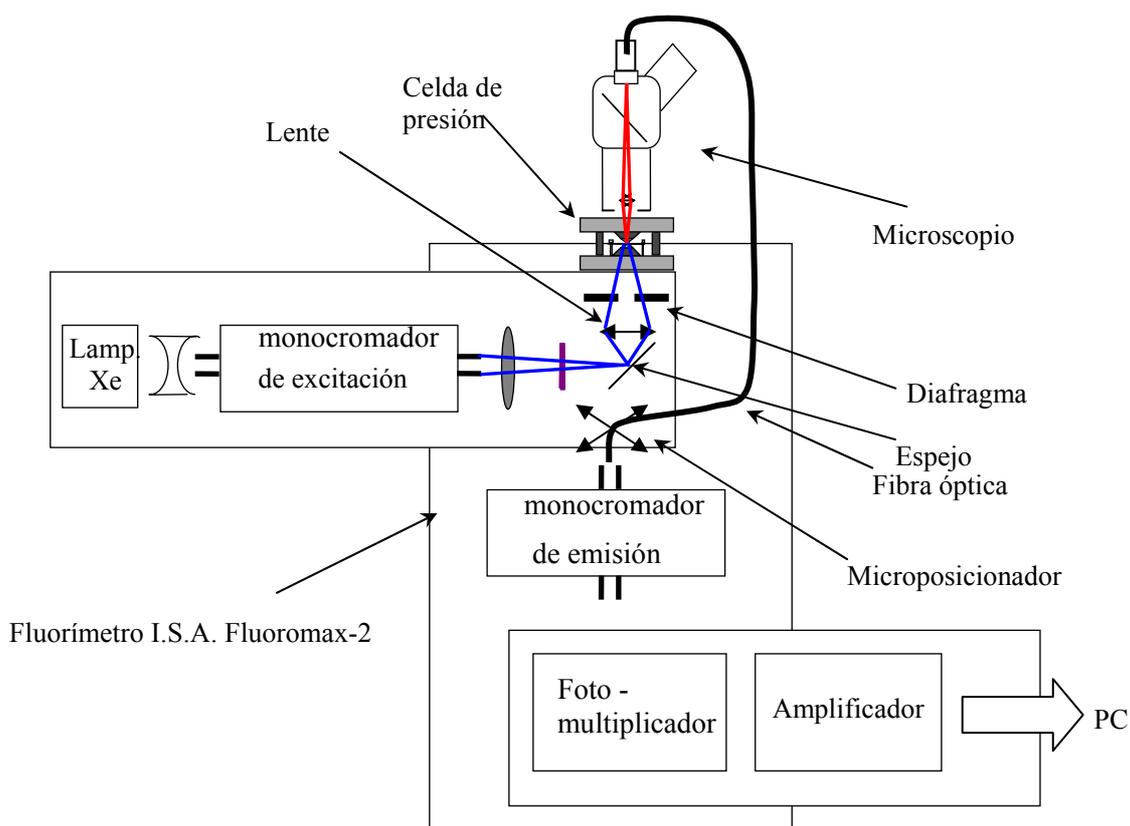
#### *3.6.2.1. Medida de espectros de emisión y excitación.*

El montaje que se presenta en la figura 3.31 consiste en la adaptación del fluorímetro ISA Fluoromax-2 (fig. 3.14, 3.15) [URL–JOBIN YVON, 1] al trabajo a altas presiones hidrostáticas. Al dispositivo se ha acoplado un microscopio en cuya platina se sitúa la celda de presión. Sobre ésta se focaliza el haz de excitación a través de un único espejo y una lente. La luz emitida por la muestra en el interior de la cavidad hidrostática se focaliza en una fibra óptica constituida por un haz de diez fibras acopladas que

proporcionan una superficie circular de 1 mm de diámetro. En el otro extremo, las fibras se alinean verticalmente frente a la rendija de entrada del monocromador de emisión del Fluoromax-2 con ayuda de un microposicionador (figura 3.31).

Dicho montaje, a pesar de utilizar como fuente una lámpara de xenón que reduce significativamente la intensidad de excitación y de que opera en una configuración de 180° en lugar de la habitual de 90°, con el consiguiente aumento de la luz parásita de excitación que se transmite a través de la muestra, proporciona buenos resultados para muestras muy absorbentes y luminiscentes.

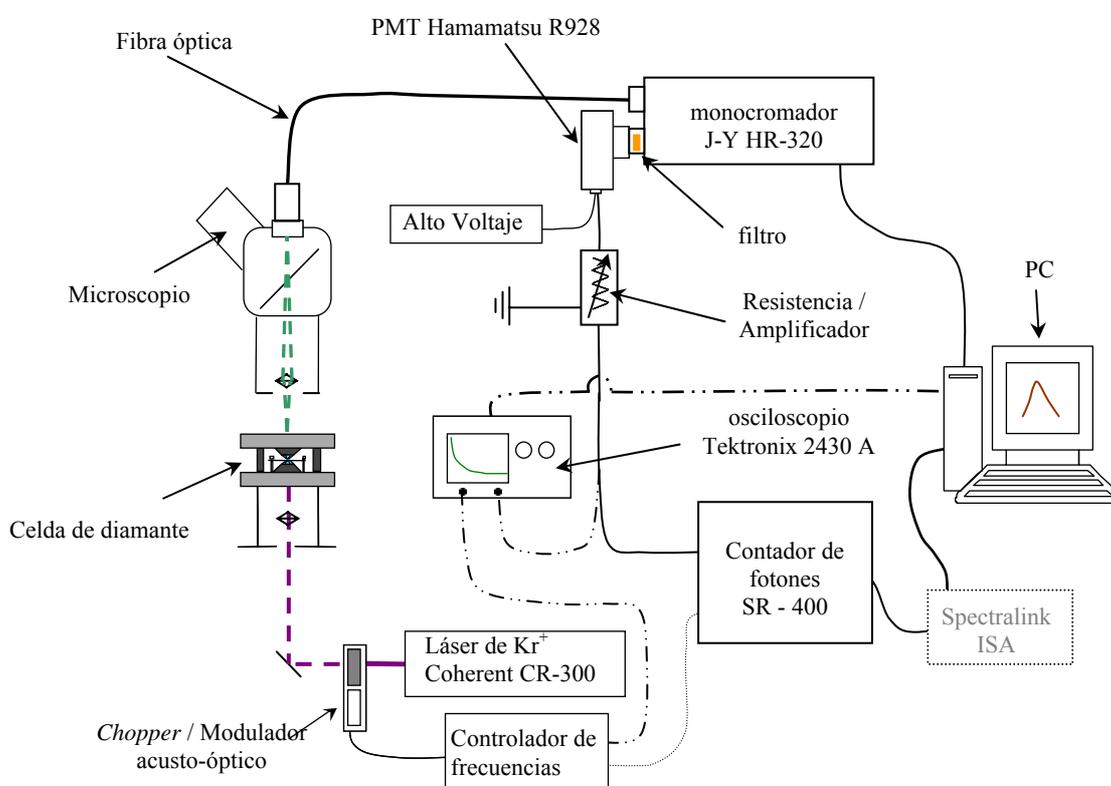
En el caso de muestras con emisiones débiles, es necesaria la excitación por láser y, en muchos casos, el empleo de la técnica de espectroscopia resuelta en tiempo.



**Figura 3.31.** Montaje experimental para la medida de los espectros de luminiscencia y excitación a altas presiones. El dispositivo consiste en la adaptación del fluorímetro al trabajo con micromuestras mediante un espejo, una lente de focalización, un microscopio y una fibra óptica, que se enfoca en la rendija de entrada del monocromador de emisión.

### 3.6.2.2. Medida de tiempos de vida. Espectroscopia de emisión bajo excitación continua y emisión resuelta en tiempo.

La figura 3.32 representa el montaje específico utilizado para la medida de espectros de emisión, tiempos de vida y emisión resuelta en tiempo bajo presión. El sistema está concebido para operar en condiciones de baja intensidad y altas intensidades de excitación, lo que le hace especialmente adecuado para muestras débilmente luminiscentes o micromuestras en condiciones extremas de presión. Este montaje ha sido desarrollado en el laboratorio de Altas Presiones y Espectroscopia del DCITIMAC por primera vez para la obtención de los resultados que se presentan en esta memoria.



**Figura 3.32.** Montaje para la medida de tiempos de vida (línea puntos y rayas) y espectros de emisión (línea continua) y emisión resuelta en tiempo (línea continua + línea de puntos)

La muestra se sitúa dentro de la celda, en un microscopio y se excita mediante un láser de Krypton Coherent Innova I-302-K [URL-COHERENT] modulado mediante un chopper mecánico o un modulador acusto-óptico. El haz se focaliza en la muestra con un objetivo que proporciona un spot de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, lo cual es interesante para

excitar selectivamente diferentes regiones de la muestra, así como el rubí y la muestra independientemente. La luz a la salida del microscopio se focaliza en un conjunto de fibras ópticas de 1 mm de diámetro, que se conduce a la rendija de entrada de un monocromador Jobin Yvon HR-320 [URL–JOBIN YVON, 4], con una red de 1200 surcos/mm centrada en 550 nm y con una resolución espectral de 2.5 nm/mm. La rendija de salida está enfrentada a un fotomultiplicador Hamamatsu R928 [URL–HAMAMATSU], y entre ambos se puede intercalar un filtro de corte o interferencial según el caso.

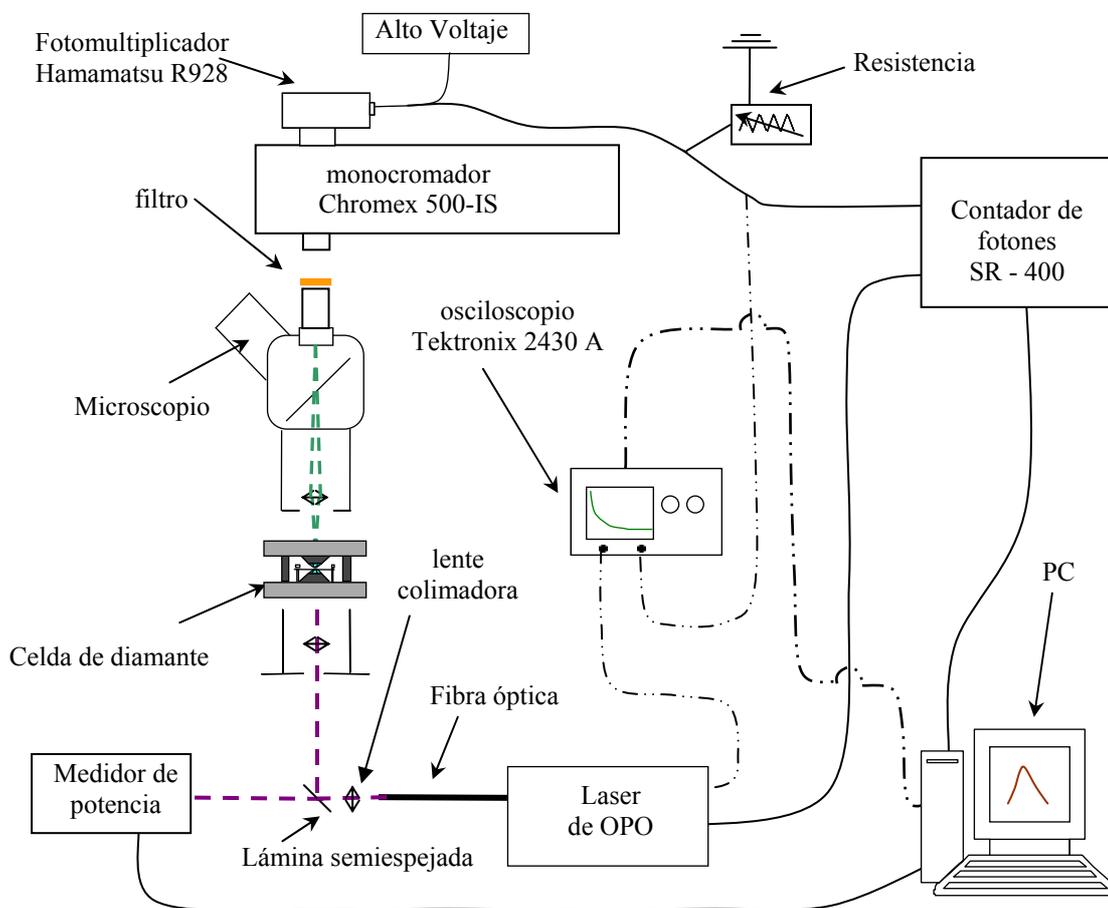
La fotocorriente se puede llevar bien al osciloscopio Tektronix 2430-A [URL–TEKTRONIX] controlado por ordenador para la medida de tiempos de vida o a un contador de fotones Stanford Research SR-400 [URL–STANFORD RESEARCH]. Dicho contador dispone de dos puertas programables independientes de modo que, ajustando el comienzo y la duración del contaje, respecto al disparo que da la señal de modulación, se puede realizar la medida del espectro resuelta en tiempo. Para muestras poco luminiscentes conviene amplificar la señal previamente a la entrada del contador con ayuda de un preamplificador. La señal se transfiere a un PC para el control de la medida y el análisis.

#### *3.6.2.3. Espectroscopia resuelta en tiempo.*

Para la medida de espectros de emisión y tiempos de vida es conveniente el uso de fuentes de luz sintonizables en un amplio rango espectral. Este requerimiento es aún mucho más importante en la espectroscopia de excitación resuelta en tiempo, ya que además de amplio rango espectral, la sintonía debe ser cuasicontinua. Para ello hemos dispuesto un láser pulsado de OPO Opotek Inc. Brilliant b Vibrant [URL–OPTOEK]. Este láser, tipo IV A, proporciona pulsos de 5 ns en intervalos de hasta 10 Hz y es sintonizable entre 410 y 2000 nm, con una energía por pulso de unos 60 mJ, lo que le otorga características ideales como fuente de excitación en espectroscopia resuelta en tiempo.

El haz láser se conduce mediante una fibra óptica a la muestra en el interior de la celda situada en el microscopio. El proceso de focalización es delicado y requiere un montaje preciso y un adiestramiento óptimo del usuario para obtener unas buenas condiciones de foco y densidad de energía sobre la muestra. Téngase en cuenta que el láser tiene una

potencia de alrededor 8.5 W, que es suficiente para provocar importantes daños por radiación. No sólo la manipulación es delicada, sino que la propia posición de enfoque en el microscopio es muy crítica y resulta imprescindible controlar la potencia del láser con filtros neutros, puesto que tan altas potencias pueden quemar la muestra e incluso los yunques de diamante de la celda de alta presión. El sistema de focalización (figura 3.33), consiste en una lente de focal 2.5 mm a la salida del láser que colima el haz que sale de la fibra para luego recogerlo mediante la óptica del sistema de iluminación del microscopio y se focalizan en un *spot* de unas 30  $\mu\text{m}$ .



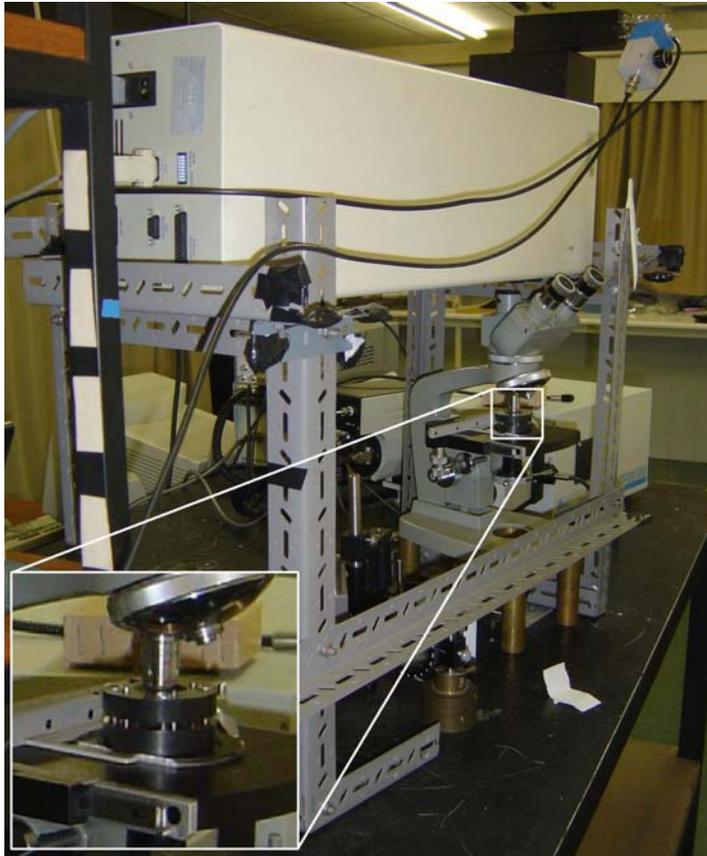
**Figura 3.33.** Montaje para la medida de tiempos de vida (línea discontinua) y espectros de emisión y excitación resuelta en tiempo (línea continua) bajo presión. Obsérvese que la luz de emisión se focaliza en la rendija de entrada del monocromador directamente a través de las lentes del microscopio evitando el uso de fibra óptica.

La gran intensidad del láser desaconseja el uso de fibra óptica para recoger la luz emitida por la muestra. Ello es debido a que la transmisión del haz láser de excitación por la fibra, además del daño por radiación, induce luminiscencia y dispersión inelástica (Raman) que enmascara los espectros de excitación o emisión de la muestra objeto de estudio. Este aspecto se puso de manifiesto en montajes preliminares, basados en el diseño de la figura 3.32. La presencia de señales anómalas fue atribuida a este tipo de fenómenos producidos en la fibra óptica tras discriminar el efecto de cada uno de los elementos ópticos del montaje por separado. La investigación del origen de las señales anómalas, el proceso de caracterización de los elementos ópticos y el desarrollo de un montaje que suprimiera estos efectos conllevaron un arduo trabajo de prueba y ensayos durante más de un mes. El montaje óptimo que se encontró se muestra en las figuras 3.33 y 3.34. Se trata de un nuevo montaje incorporado al laboratorio de Espectroscopia a Altas Presiones del DCITIMAC e incluye, además de la interposición de filtros neutros de reflexión en el haz, la disposición girada del monocromador Chromex 500-IS cuyas rendijas se enfrentan directamente a la salida vertical del microscopio, y que se soporta mediante una estructura mecánica que se muestra en la figura 3.34. Esta configuración enfrenta el haz proveniente de la celda a través del microscopio con la rendija de entrada del monocromador sin emplear lentes, espejos o fibras que modifican la distribución espectral de la luz recogida.

De nuevo, la luz se detecta con un fotomultiplicador Hamamatsu R928 [URL–HAMAMATSU] y el voltaje inducido por la fotocorriente se visualiza en el osciloscopio o se mide mediante el contador de fotones, cuyas puertas en este caso se pueden programar a partir de la señal de referencia del láser de OPO.

Para la excitación resuelta en tiempo se emplea el mismo montaje, midiendo la intensidad de luminiscencia con el retardo y tiempo de contaje programados, en función de la intensidad del haz de excitación para cada longitud de onda. Esto se consigue mediante un divisor de haz consistente en una lámina semiespejada intercalada en el sistema de iluminación. La intensidad de excitación  $I_0(\lambda)$  se ha determinado experimentalmente con un medidor de potencia Netech Ophir Nova [URL–NETECH]. Esta intensidad se utiliza para normalizar el espectro de excitación empleando la fórmula  $I_{exc}(\lambda) = I_{lumin}(\lambda)/I_0(\lambda)$ . De esta forma el espectro de excitación aparece

corregido por la distribución espectral de la fuente de excitación y es independiente del factor instrumental.



**Figura 3.34.** Montaje para la medida de tiempos de vida y espectros de emisión y excitación resueltos en tiempo bajo presión (figura 3.29). En el montaje elegido se gira el espectrómetro colocándolo en un soporte específico para conseguir enfrentar el haz proveniente de la celda a través del microscopio con la rendija de entrada del monocromador sin emplear la fibra óptica (ver texto).

### **3.7. Programas para el análisis, simulación y ajuste.**

Como hemos mencionado anteriormente, el control de los dispositivos experimentales en montajes propios se ha hecho utilizando programas desarrollados en el laboratorio [MUÑOZ, 2000] bajo el entorno de programación Labview 4.0 de National Instruments Corp. [URL-LABVIEW].

La mayor parte de las labores de representación y ajuste de los datos a un modelo dado se han llevado a cabo con la ayuda de software comercial. En este sentido señalaremos el programa Kaleidagraph 3.5 de Synergy Software Ltd. [URL-SYNERGY] que es una herramienta matemática muy potente de representación y ajuste de datos a curvas definidas por el usuario. El software DataMax GRAMS 32 Studio, v.2.2, desarrollado por Jobin-Yvon y Galactic Industries Corp. [URL-JOBIN YVON, 5; URL-ADEPT] ha sido utilizado para el análisis de espectros de absorción, emisión y luminiscencia siendo su principal ventaja su capacidad para ajustar los espectros a diferentes formas de la banda con un gran número de perfiles y componentes. Además está perfectamente comunicado con el software de control de los instrumentos.

Los análisis de espectros de difracción de Rayos X mediante el método Rietveld [RIETVELD, 1969] se ha realizado mediante el programa Fullprof desarrollado por J. Rodríguez-Carvajal (Instituto Laue Langevin, Paris, Francia) [RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993; URL-FULLPROF]. Este completo paquete de programas permite el ajuste y simulación de diagramas de difracción de rayos X con varias fases, así como el refinamiento de los parámetros estructurales de cada fase y otros parámetros tales como el porcentaje de cada fase, direcciones preferenciales, tensiones internas, tamaño del grano, etc. Este último aspecto es importante para la estimación cuantitativa de tamaños de nanopartículas mediante el ajuste de los perfiles teóricos a los diagramas experimentales. El refinamiento mediante este programa es delicado debido al gran número de parámetros que maneja. No obstante, se consiguen buenos resultados dentro de las limitaciones impuestas por el método de difracción sobre polvo [RIETVELD, 1969] siguiendo la metodología y recomendaciones establecidas al respecto por los especialistas en análisis de diagramas de difracción [FERNÁNDEZ, 2001; AGUADO, 2002; GARCÍA, 2004; TOULEMONDE, 2004].

En la investigación realizada para este trabajo se han realizado, además, cálculos y simulaciones de resultados experimentales mediante modelos teóricos. El desarrollo de programas informáticos ha permitido comprobar la veracidad de algunos de los modelos, sus consecuencias y extraer parámetros microscópicos desconocidos de interés a partir de otras magnitudes obtenidas experimentalmente. Además, hemos tratado de averiguar con los programas implementados si los parámetros obtenidos a partir de las medidas experimentales son capaces de describir otros fenómenos asociados o, por el contrario, si la observación de diferentes fenómenos resulta contradictoria en el marco de un modelo dado. Ello ha requerido el desarrollo de programas interactivos y complejos en los que los parámetros del modelo puedan modificarse fácilmente al objeto de explorar y predecir nuevos fenómenos ligados al modelo o cambiar el modelo de manera que obtengamos un nuevo conjunto de parámetros observables asociados a las nuevas hipótesis.

Por consiguiente, hemos elegido el entorno MATLAB 6.5 de The MathWorks Inc. [URL-MATHWORKS] para implementar nuestros programas. MATLAB 6.5 supone una herramienta idónea dada su potencia matemática y la capacidad para manejarse con listas de datos en forma de vectores y matrices, lo que permite realizar ajustes y simular espectros o variaciones de parámetros espectroscópicos con la presión y temperatura en base a diferentes modelos.

En este entorno hemos implementado sendos programas para el ajuste de los parámetros de campo cristalino  $10Dq$ ,  $B$  y  $C$  para el  $Mn^{2+}$  en la serie de fluoritas impurificadas:  $Ca_{1-x}Sr_xF_2: Mn^{2+}$  y  $MnF_2$  y para el  $Cr^{3+}$  en la serie de fluoroelpasolitas  $A_2BMF_2: Cr^{3+}$  ( $A$ ,  $B$ , metales alcalinos y  $M$ , metal trivalente) a partir de las expresiones para dichas energías [GRIFFITH, 1961; CURIE, 1971; HERNÁNDEZ, 1998] la posición experimental de las bandas de absorción o excitación.

Para estudiar microscópicamente los fenómenos de desactivación o activación de la luminiscencia observados en la serie de fluoritas impurificadas  $Ca_{1-x}Sr_xF_2: Mn^{2+}$  se elaboró un programa de simulación de la evolución de los tiempos de vida con la temperatura [HERNÁNDEZ, 2002] empleando modelos semiclásicos y mecánico-cuánticos. El programa se concibió con una estructura abierta para la inclusión de futuras modificaciones sobre el original, que incluye aproximaciones muy fuertes como

la aproximación armónica a un único modo. El algoritmo diseñado incluye una subrutina que calcula el solapamiento entre dos funciones de onda de osciladores armónicos [HERNÁNDEZ, 2002]. Interviniendo en esa subrutina se puede cambiar el modelo armónico a otros modelos que incluyan la anarmonicidad, y actuando en la rutina principal se pueden cambiar otros aspectos del modelo teórico.

También se han estudiado los efectos del cruzamiento de los estados excitados  $^4T_{2g}$ ,  $^2E_g$  y  $^2T_{1g}$  en la evolución del tiempo de vida con la presión y del campo cristalino con la distancia entre el  $Cr^{3+}$  y el  $F^-$  en la serie de fluoroelpasolitas mediante programas implementados MATLAB. El programa calcula por un lado la probabilidad de transición en base a un modelo semiclásico (sección 2.2.3.2, ec. 2.10) en el que las contribuciones de los estados son consideradas independientemente a partir de la mezcla térmica y por otro lado la probabilidad de transición en el nuevo conjunto de autoestados correspondientes a los efectos de la mezcla mediante la interacción espín-órbita (sección 2.2.3.2, ec. 2.11). Además, el programa calcula las desviaciones entre ambos modelos en función de los parámetros involucrados.

La importancia de dichos programas es tal que muchos de los parámetros y conclusiones de esta memoria no podrían haberse obtenido sin la labor de implementación de los algoritmos requeridos, lo que requiere conocer en profundidad no sólo el modelo y los métodos experimentales sino también los medios de programación.

**Referencias:**

- AGUADO, F. (2005), *Comportamiento de Sistemas Jahn-Teller de  $Cu^{2+}$  y  $Mn^{3+}$  sometidos a altas presiones*, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- AGUADO, F. (2002) Comunicación privada.
- ALEXANDROV, I.V., Goncharov, A.F., Zisman, A.N. y Stishov, S.M. (1978), *Sov. Phys. JETP*, **66**, 384.
- ALONSO, P.J. y Alcalá, R. (1981), *J. Lumin.*, **22**, 321.
- ASHCROFT, N.W. y Mermin, N.D. (1976), *Solid State Physics*, Nueva York: Saunders.
- ATKINS, P.W. (1983), *Molecular Quantum Mechanics*, 2ª ed., New York: Oxford University Press.
- AZZARIA, L.M. y Dacheville, F. (1961), *J. Phys. Chem.*, **65**, 889.
- BANSCHIKOV, A.G., Anisimov, O.V., Kartenko, N.F., Mosseeva, M.M., Sokolov, N.S. y Ulin, V.P. (2001), *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"*, San Petersburgo (Rusia), Junio 2001.
- BARRIUSO, M.T. y Moreno, M. (1984), *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 165.
- BAUR, W.H. y Sharma, R.R. (1986), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, L229.
- BECK, H. y GUNTERODT, H.J. (1994), *Topics in Applied Physics, Volume 72. Glassy Metal III.*, Berlin: Springer-Verlag.
- BORDALLO, H.N., Henning, R.W., Sosman, L.P., Da Fonseca, R.J.M., Dias Tavares, A., Hanif, K.M. y Strouse, F. (2001), *J. Chem. Phys.*, **115**, 4300.
- BURNS, R.G. (1993), *Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge topics in mineral Physics and Chemistry*, 5, 2ª ed., Cambridge: Cambridge University Press.
- CHERVIN, J.C., Canny, B. y Mancinelli, M. (2001), *High Press. Res.*, **21**, 305.
- COLTHUP, N.B., Daly, L.H. y Wiberley, S.E. (1975), *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, 2ª ed, Nueva York: Academic Press.
- CURIE, D., Barthou, C. y Canny, B. (1974), *J. Chem. Phys.*, **61**, 3048.
- DACHILLE, F y Roy, R. (1960), *Nature*, **186**, 34.
- DÍAZ, M., Lahoz, F., Villacampa, B., Cases, R., Sobolev, B. y Alcalá, R. (1999), *J. Lumin.*, **81**, 53.
- DUFEK, P., Schwarz, K. y Blaha, P. (1993), *Phys. Rev. B*, **48**, 12672.
- FERNÁNDEZ, L. (2000), Curso de Doctorado: *Técnicas de caracterización de materiales*, Universidad de Cantabria, 2000-2001.
- FLEROV, I.N., Gorev, M.V, Aleksandrov, K.S., Tressaud, A., Grannec J. y Couzi, M. (1998), *Mat. Sci. and Eng.*, **R24**, 81.
- FORMAN, R.A., Piermarini, G.J., Barnett, J.S. y Block, S. (1972), *Science*, **176**, 284.
- FRANCISCO, E., Blanco, M.A. y Sanjurjo, G. (2001), *Phys. Rev. B*, **63**, 094107.
- FRONDEL, C. (1948), *AMER. Miner.*, **33**, 84.
- FUJISHIRO, I., Piermarini, G.J., Block y S. Munro, R.G. (1982), *Resúmenes de la 8ª conferencia AIRAPT*, Suecia, 1982.
- GARCÍA ARANDA, M.A. y Díaz, A.C. (2001), *Fundamentos del método Rietveld*, Escuela sobre el método Rietveld, Castellón (España), Junio 2001.
- GARCÍA CALDERÓN, R. (2004), Comunicación privada.
- GIACOVAZZO, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G, Zanotti, G. y Catti, M. (1992) en *Fundamentals of crystallography*, editado por C. Giacovazzo, Oxford: Oxford Science Publications.

- GRIFFITH, J.S. (1961), *The theory of transition metal ions*, Cambridge: Cambridge University Press.
- GUENGARD, H. (1994), *Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorées.*, Tesis doctoral, Universidad de Burdeos, 1.
- GUTIÉRREZ, R.E. (1999), *Procesos de desexcitación no radiativos en los materiales luminiscentes  $Ca_{1-x}Sr_xF_2: Mn^{2+}$  ( $x = 0 - 1$ ). Estudio mediante espectroscopia bajo presión*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- HAINES, J., Léger, J.M. y Goreli, F. (2001), *Phys. Rev. B*, **64**, 134110.
- HERNÁNDEZ, D. (1998) *Cambios en las propiedades ópticas de los compuestos  $NH_4MnCl_3$  y  $MnCuO_4$  sometidos a altas presiones*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- HERNÁNDEZ, I. (2002), *Efectos de la temperatura y la presión sobre las propiedades fotoluminiscentes del ión  $Mn^{2+}$  en sistemas puros ( $NH_4MnCl_3$ ) e impurificados ( $Ca_{1-x}Sr_xF_{20}: Mn^{2+}$ )*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- HOLZAPFEL, W.B. e Isaacs, N.S. (1997), *High-pressure techniques in Chemistry and Physics*, Nueva York: Oxford University Press.
- HOLZAPFEL, W.B. (2003), *J. App. Phys.*, **93**, 1813.
- JAMIESON, J.C. Lawson, A.W. y Nachtrieb, N.D. (1959), *Rev. Sci. Inst.*, **30**, 1016.
- JAYARAMAN, A. (1983), *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 65.
- KAPITZA, P. (1928), *Proc. Roy. Soc.* **A119**, 358.
- KITTEL, C. (1981), *Introducción a la física del estado sólido*, Barcelona: Reverté.
- KLUG, H.P. y Alexander, L.E. (1967) en *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, editado por H. P. Klug y L. E. Alexander, Nueva York: John Wiley & Sons.
- KOUROUKLIS, G.A. y Anastassakis, E. (1986), *Phys. Rev. B*, **34**, 1233.
- LAWSON, A.W. y Tang, T.Y. (1950), *Rev. Sci. Inst.*, **21**, 815.
- LITYAGINA, L.M., Kabalkina, M. y Vereshchagin, L.F. (1972), *Zh. Eksperim. Teor. Fiziki*, **62**, 669.
- MAO, H.K., Bell, P.W., Shaner, J.W. y Steinberg, D.J. (1978), *J. App. Phys.*, **49**, 3276.
- MARCO de Lucas, M.C. (1992), *Influencia de las transiciones de fase en las propiedades ópticas de complejos de iones de transición*, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F., Moreno, M. y Baranov, P.G. (1996), *J. Phys. Cond. Matt.*, **8**, 2457.
- MARTÍN PENDÁS, A., Recio, J.M., Flórez, M y Luaña, V. (1994), *Phys. Rev. B*, **49**, 5858.
- MAY, S. (1990), Comunicación privada.
- MORSS, L.R. (1974), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 3876.
- MUÑOZ, D. (2000), *Proyecto de investigación de altas presiones*, dirigido por F. Rodríguez, Universidad de Cantabria.
- NAKATA, R., Nakajima, T, Kawano, K y Sumitan, M. (1991), *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1011.
- PFANN, W.G. (1958), *Zone Melting*, Nueva York: Wiley.
- RAGAN, D.D., Clarke, D.R. y Schifferl, D. (1996), *Rev. Sci. instr.*, **67**, 494.
- RIETVELD, H.M. (1969), *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65.
- RODRÍGUEZ, F. Moreno, M. Baruchel, J. y Henry, J.Y. (1985), *J. de Physique*, **46** (C7), 155.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (1993), *Physica B*, **192**, 55.
- SAMARA, G.A. (1976), *Phys. Rev. B*, **13**, 4529.
- SCHEEL, H.J. (2003), *The Development of Crystal Growth*

Technology, en *Crystal Growth Technology*, Editado por H. J. Scheel y T. Fukuda Nueva York: John Wiley & Sons.

SCHNEIDER, S. (1970), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **376**, 268.

SHERMAN, W.F. y Stadtmuller, A.A. (1987), *Experimental techniques in high-pressure research*, New York: John Wiley & Sons.

STOBER, F. (1925), *Zeits. f. Kryst.*, **61**, 299.

SURYANARAYANA, C. y Norton, M. G. (1998) en *X-ray diffraction, a practical approach*, editado por C. Suryanarayana y M. G. Norton, Nueva York: Plenum Press.

SURYANARAYANA, C. (2001), *Prog. Mat. Sci.*, **46**, 1.

TONKOV, E.Y. (1992), *High pressure phase transformations: a handbook*, Amsterdam: Gordon&Breach.

TUOLEMONDE, P. (2004), Comunicación privada.

WEIR, C.E., Lippincott, E.R, Van Valkenburg, A. y Bunting, E.N. (1959), *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **A63**, 55.

WYCKOFF, R.W.G. (1965), *Crystal structures*, 2<sup>a</sup> ed., Nueva York: Interscience.

---

URL–ADEPT:

<http://www.adeptscience.co.uk/products/lab/grams32/index.html>

URL–ALMAX:

<http://www.almax-industries.com/>

URL–ARSCRYO:

<http://www.arscryo.com/CSW202.html>

URL–BRUKER:

[http://www.bruker-axs.de/index.php?id=d8\\_advance](http://www.bruker-axs.de/index.php?id=d8_advance)

URL–COHERENT:

<http://www.laserinnovations.com/innova300.htm>

URL–DIAMOND OPTICS:

<http://www.hpdo.com/br.html>

URL–DOW CORNING:

<http://www.dowcorning.com/>

URL–FULLPROF:

<http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>

URL–GÜDEL:

[http://www.dcb.unibe.ch/groups/guedel/research/hug\\_cry.htm](http://www.dcb.unibe.ch/groups/guedel/research/hug_cry.htm)

URL–HAMAMATSU:

<http://www.alltronics.com/download/R955.pdf>

URL–HP3325:

[http://www.amplifier.cd/Test\\_Equipment/Hewlett\\_Packard/HP\\_generators/HP3325A.htm](http://www.amplifier.cd/Test_Equipment/Hewlett_Packard/HP_generators/HP3325A.htm)

URL–JOBIN YVON, 1:

<http://www.jobinyvon.com/PressReleases/0101fluoromax3.htm>

URL–JOBIN YVON, 2:

<http://www.jobinyvon.com/usadivisions/Raman/u1000.htm>

URL–JOBIN YVON, 3:

<http://www.jobinyvon.com/PressReleases/0305symphonyccd.htm>

URL–JOBIN YVON, 4:

<http://www.jobinyvon.fr/frdivisions/OSD/legacymonos.htm>

URL–JOBIN YVON, 5:

<http://www.jobinyvon.com/usadivisions/Fluorescence/datamax.htm>

URL–SYNERGY:

<http://www.synergy.com/kaleidagraph.htm>

URL–LABVIEW:

<http://www.ni.com/labview/>

URL–LEICA:

[http://www.pe-con.de/pecon/products/Product%20groups\\_Leica.html](http://www.pe-con.de/pecon/products/Product%20groups_Leica.html)

URL–LEYBOLD:

<http://www.leybold.com/index.php?id=248&L=1>

URL–MATHWORKS:

<http://www.mathworks.com/>

URL–NATIONAL JET:

<http://www.najet.com/>

URL–NEOS TECHNOLOGIES:

<http://www.neotech.com/pdfs/Asize%5C51%5C51A9220.pdf>

URL–NETECH:

<http://www.netech.org/productdetail.asp?id=98>

URL–OPOTEK:

<http://www.opotek.com/vibrant.htm>

URL–PERKIN-ELMER:

<http://las.perkinelmer.com/Catalog/default.htm?CategoryID=Lambda+9+Spectrometer>

URL–RETSCH:

<http://www.retsch.de/english/db/overview.php?AKZ=E01>

URL–SAFFRON:

<http://www.saffron-uk.com/Products/Omega.aspx>

URL–SIGMA-ALDRICH:

[http://www.sigmaaldrich.com/Local/SA\\_Splash.html](http://www.sigmaaldrich.com/Local/SA_Splash.html)

URL–STANFORD RESEARCH:

<http://www.thinksrs.com/products/SR400.htm>

URL–TEKTRONIX:

<http://www.tek.com/Measurement/cgi-bin/framed.pl?Document=/Measurement/Products/catalog/alternate/2430a/&FrameSet=oscilloscopes>

URL–THERMO:

<http://www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,1055,1000001344729,00.html>

URL–VARIAN:

<http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?products/vacuum/systems/index&cid=IOLKLQNMFM>



## Capítulo 4

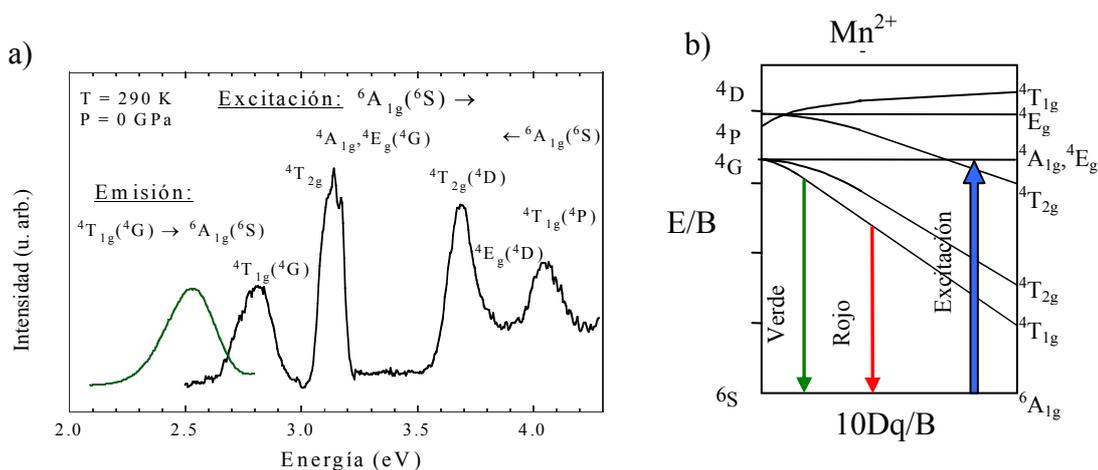
### Resultados. 1.

#### 4.1 Fluoritas de la serie $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) y $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$

##### 4.1.1. Resultados previos. Resultados espectroscópicos.

Las propiedades fotoluminiscentes de las fluoritas  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) impurificadas con  $\text{Mn}^{2+}$  son objeto de interés por su importancia como centelleadores, fósforos y, en general, sistemas ideales para la investigación básica de fenómenos luminiscentes en materiales ópticos [ALONSO, 1981; SCHOTANUS, 1989; VISSER, 1992; VISSER, 1993; SOBOLEV, 1994]. Estos cristales, con estructura tipo fluorita en condiciones ambiente, son particularmente interesantes porque el ión  $\text{Mn}^{2+}$  se sitúa en la posición del catión y, por consiguiente, en coordinación cubal con ocho iones flúor formando el complejo  $\text{MnF}_8^{6-}$ . Esta coordinación produce un campo cristalino sobre el ión  $\text{Mn}^{2+}$  ( $10D_{\text{cubal}} \sim 0.5 \text{ eV}$ ) [ALONSO, 1981; DÍAZ, 1999] menor que en el caso de las fluoroperovskitas impurificadas con  $\text{Mn}^{2+}$  de la serie  $\text{AMF}_3$  ( $A = \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}; M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}$ ) en las que se forma el complejo octaédrico  $\text{MnF}_6^{4-}$  ( $10D_{\text{octaédrico}} \sim 1.0 \text{ eV}$ ) [RODRÍGUEZ, 1986, 1991; MARCO DE LUCAS, 1992, 1994].

De acuerdo con los diagramas de Tanabe-Sugano [SUGANO, 1970] (figura 4.1.b) para el ión  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ), esta diferencia en los valores de  $10Dq$ , es la responsable de que la fotoluminiscencia del  $\text{Mn}^{2+}$  en fluoritas sea verde ( $E \sim 2.53$  eV,  $\lambda \sim 490$  nm) [ALONSO, 1981; DÍAZ, 1999] mientras que es roja ( $E \sim 2.0$  eV,  $\lambda \sim 620$  nm) para las fluoroperovskitas (coordinación octaédrica) [RODRÍGUEZ, 1986, 1991; MARCO DE LUCAS, 1994]



**Figura 4.1.** (a) Espectro de luminiscencia del  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  para  $\lambda_{\text{excitación}} = 407$  nm y de excitación para  $\lambda_{\text{emisión}} = 490$  nm, en condiciones ambiente. La figura incluye la asignación de las bandas observadas de acuerdo a las irreps del grupo  $O_h$ . (b) Diagrama de Tanabe-Sugano para el ión  $\text{Mn}^{2+}$  en el que se representan de manera cualitativa la región de campo cristalino correspondiente al  $\text{Mn}^{2+}$  en coordinación octaédrica (rojo) y cubal (verde). Obsérvese que la luminiscencia se produce desde el primer estado excitado  ${}^4T_{1g}$  del  $\text{Mn}^{2+}$  en ambas coordinaciones y su energía es tanto mayor cuanto menor es la relación  $10Dq/B$ .

La razón por la que la fluorita proporciona un campo cristalino inferior a las fluoroperovskitas y por consiguiente la luminiscencia que presentan estos compuestos es verde y roja, respectivamente, está asociada con la distancia local Mn-F más larga de las fluoritas ( $R_{\text{Mn-F}} = 2.26$  Å en  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  [BARRIUSO, 1984; MARCO DE LUCAS, 1996]) respecto a la de las fluoroperovskitas ( $R_{\text{Mn-F}} = 2.07$  Å para  $\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+}$  y  $R_{\text{Mn-F}} = 2.15$  Å para  $\text{CsCaF}_3:\text{Mn}^{2+}$  [RODRÍGUEZ, 1986; MARCO DE LUCAS, 1993, 1994]). El aumento de  $10Dq$  en un factor 2 al pasar de  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+}$  es consistente con una dependencia del parámetro de campo cristalino  $10Dq$  con  $R_{\text{Mn-F}}$  del tipo  $10Dq = K \cdot R_{\text{Mn-F}}^{-n}$  con  $n = 5$  y considerando que  $10Dq(\text{cubal}) = 8/9$   $10Dq(\text{octaédrico})$  [LEVER; 1984]. En efecto, el cociente de valores de  $10Dq$  viene dado por:

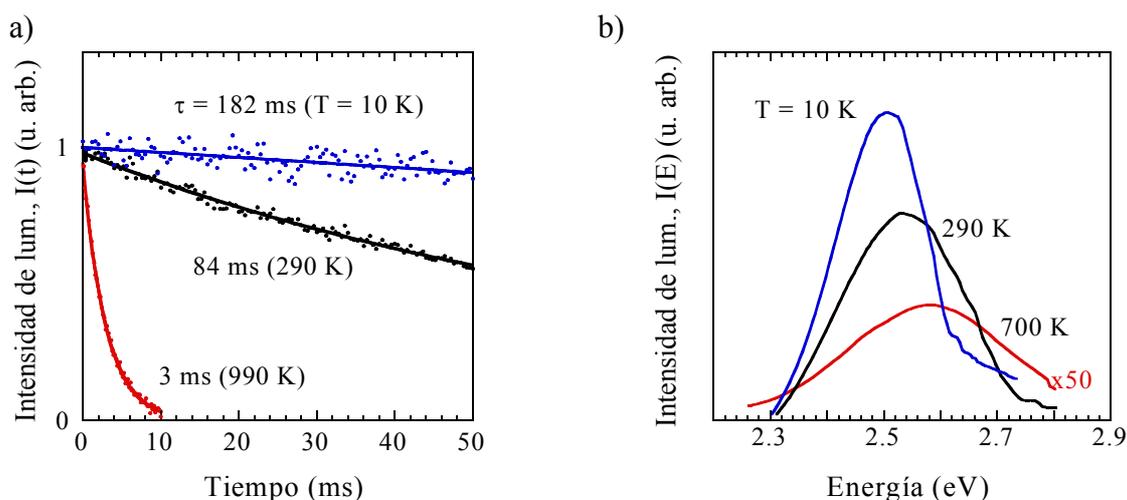
$$\frac{10Dq(\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+})}{10Dq(\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+})} = \frac{0.51}{1.045} = 0.49 \approx$$

$$\approx \frac{8}{9} \left( \frac{R_{\text{Mn-F}}(\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+})}{R_{\text{Mn-F}}(\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+})} \right)^5 = \frac{8}{9} \left( \frac{2.07}{2.26} \right)^5 = 0.57 \quad (4.1)$$

Un acuerdo preciso se obtendría considerando en la ec. 4.1 un exponente  $n$  entorno a 6 en lugar del valor empleado  $n = 5$ . La fluorescencia verde que presentan los centros  $\text{MnF}_8^{6-}$  es interesante para el estudio de los procesos de desexcitación no radiativos en impurezas aisladas ya que estos son, *a priori*, menos probables que en el caso de complejos octaédricos  $\text{MnF}_6^{4-}$  con luminiscencia roja. Aunque el tiempo de vida radiativo a bajas temperaturas y a temperatura ambiente es similar para ambos sistemas:  $\tau = 182$  ms y  $186$  ms a  $10$  K y  $\tau = 84$  ms y  $100$  ms a  $300$  K para  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+}$  [ALONSO, 1981; RODRÍGUEZ, 1991], respectivamente, los procesos de desexcitación multifonónicos son, en principio, menos probables en las fluoritas ya que el número de fonones que hay que crear (*puentear*) para superar el *gap* entre el estado excitado  ${}^4\text{T}_{1g}$  y el fundamental  ${}^6\text{A}_{1g}$  es casi el doble que en las fluoroperovskitas con coordinación seis. Tomando una energía del cuanto vibracional para el modo totalmente simétrico  $\hbar\omega \sim 0.05$  eV ( $400$   $\text{cm}^{-1}$ ) [RODRÍGUEZ, 1991; DÍAZ, 1999] para estos cristales, el número de cuantos necesarios para compensar la energía de la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$  es  $p = E_{em}/\hbar\omega = 20$  y  $10$  para  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+}$ , respectivamente. Este valor es aún superior a  $20$  para el  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  si consideramos que el valor de  $\hbar\omega$  para este modo en fluoritas es en realidad inferior a  $0.05$  eV [DÍAZ, 1999]. Es por ello que la fotoluminiscencia asociada a la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ , situada en  $2.53$  eV ( $490\text{nm}$ ) en el  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ , decae con uno de los tiempos de vida más largo medidos para metales de transición ( $\tau = 182$  ms a  $10$  K) y presenta una eficiencia cuántica próxima a  $1$  ( $\eta \approx 1$ ) incluso a temperatura ambiente [ALONSO, 1981].

Además del diferente valor del campo cristalino, el desplazamiento de Stokes para el complejo  $\text{MnF}_8^{6-}$  ( $\Delta E_S = 0.27$  eV) es significativamente mayor que para los complejos  $\text{MnF}_6^{4-}$  ( $\Delta E_S = 0.17$  eV [RODRÍGUEZ, 1986, 1991; MARCO DE LUCAS, 1994]). Este hecho pone de relieve que los procesos de desexcitación multifonónicos en  $\text{Mn}^{2+}$  están

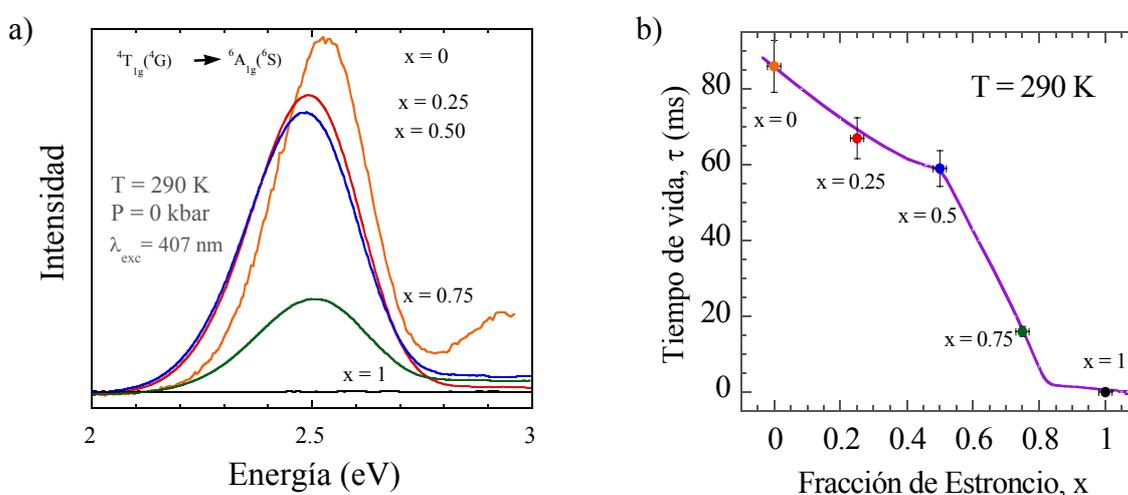
más favorecidos en las fluoritas que en las fluoroperovskitas ya que el desplazamiento de las parábolas asociadas a los estados fundamental y excitado es mayor en la fluorita y, por consiguiente el solapamiento de las funciones de onda vibrónicas (ver capítulo 2, sección 2.7.2). La competición entre el *gap* y el desplazamiento de Stokes favoreciendo la desexcitación radiativa y no radiativa, respectivamente, en las correspondientes redes cristalinas, suele determinar las condiciones para observar fenómenos de desexcitación luminiscente o no luminiscente.



**Figura 4.2.** (a) Variación de la intensidad de luminiscencia con el tiempo tras el cese de la excitación en  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  para  $\lambda_{em} = 490$  nm y  $\lambda_{excitación} = 407$  nm a diferentes temperaturas. Obsérvese la desactivación térmica de la luminiscencia a través de la disminución de  $\tau$  y de la intensidad luminiscente de los espectros correspondientes, ( $\lambda_{excitación} = 402$  nm), representados en (b).

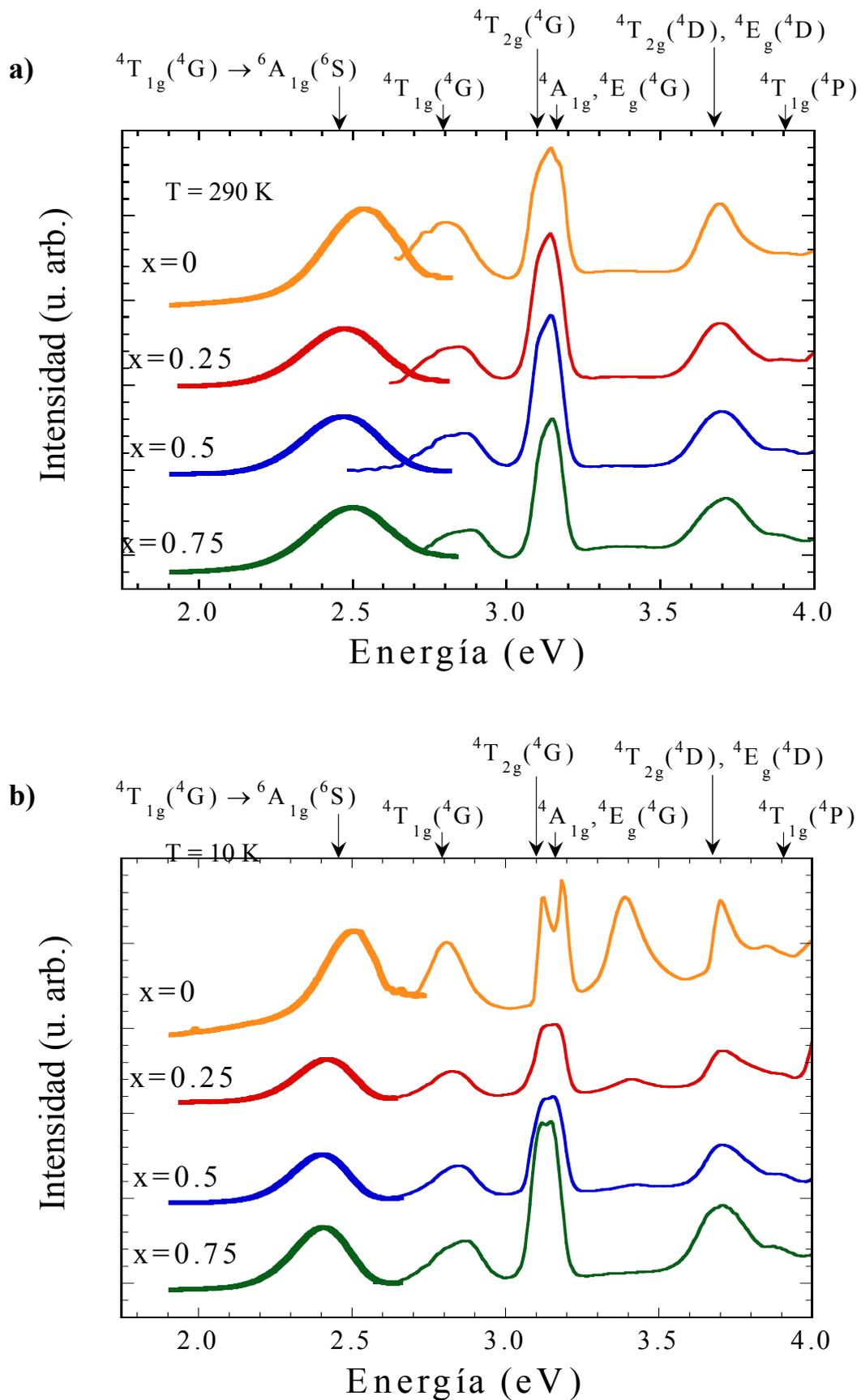
Una de las ventajas que presenta el estudio de las propiedades luminiscentes de las fluoritas impurificadas con  $\text{Mn}^{2+}$  en relación con los procesos de desexcitación no radiativos, reside en que la luminiscencia cambia de manera brusca e inesperada a lo largo de la serie de fluoritas (figura 4.3). A diferencia del  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ , que es el compuesto de mayor eficiencia luminiscente de la serie, el complejo sustitucional  $\text{MnF}_8^{6-}$  formado en el compuesto isomorfo  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  no presenta luminiscencia a temperatura ambiente y únicamente emite a baja temperatura [DÍAZ, 1999]. Este mismo complejo  $\text{MnF}_8^{6-}$  no es luminiscente ni a temperatura ambiente ni a baja temperatura en el compuesto  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ , lo que pone de manifiesto el comportamiento peculiar de dicho complejo a lo largo de la serie. Conviene indicar, no obstante, que aunque se ha observado luminiscencia roja a baja temperatura en cristales de  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ , dicha

luminiscencia ha sido adscrita a la presencia de precipitados de  $\text{BaMnF}_4$  en  $\text{BaF}_2$  [MARCO DE LUCAS, 1996]. El comportamiento de la luminiscencia a lo largo de la serie es interesante para la investigación de los fenómenos no radiativos sobre la base del establecimiento de correlaciones entre la estructura local alrededor del  $\text{Mn}^{2+}$ , bien conocida a través de experiencias de EPR y el espectro de excitación del  $\text{Mn}^{2+}$  y los parámetros característicos de la luminiscencia [BARRIUSO, 1984; MARCO DE LUCAS, 1996].



**Figura 4.3.** (a) Variación de la intensidad y (b) del tiempo de vida fotoluminiscente a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) a temperatura ambiente.

La disminución de la eficiencia luminiscente a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  se ilustra en la figura 4.3 en la que se representa la variación del espectro de luminiscencia y el tiempo de vida asociado en función del contenido de estroncio, x. La disminución de intensidad de la banda de emisión,  $I(x)$ , se correlaciona estrechamente con la variación del tiempo de vida,  $\tau(x)$ . Este hecho indica claramente que la disminución de  $\tau$  no está relacionada con un aumento de la probabilidad de transición radiativa, sino con un aumento de la probabilidad de desexcitación por vías no radiativas que conducen a una pérdida de eficiencia luminiscente. Obsérvese que la variación de  $I(x)$  y  $\tau(x)$  es suave desde  $x = 0$  hasta 0.5; sin embargo ambos disminuyen abruptamente a partir de  $x = 0.5$  y se hacen cero para  $x = 1$ .



**Figura 4.4.** (a) Espectros de emisión (excitación 420 nm) y de excitación (emisión 490 nm) a temperatura ambiente ( $T = 290 \text{ K}$ ) y (b) a bajas temperaturas ( $T = 10 \text{ K}$ ) para los cristales de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ .

En la figura 4.4.a se presentan los espectros de emisión y los correspondientes espectros de excitación a temperatura ambiente de los compuestos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  con  $x = 0, 0.25, 0.5$  y  $0.75$ , impurificados con  $\text{Mn}^{2+}$ . Los espectros correspondientes al  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  ( $x = 1$ ) no se han incluido ya que este material no es fotoluminiscente a temperatura ambiente. Los espectros que se presentan han sido normalizados en intensidad para su comparación.

Los espectros de excitación a temperatura ambiente (figura 4.4.a) muestran una serie de bandas asociadas a transiciones electrónicas entre términos de la configuración  $3d^5$  cuya posición y anchura son características del ión  $\text{Mn}^{2+}$  en un campo cristalino de simetría cubal,  $\text{MnF}_8^{6-}$  [ALONSO, 1981]. La figura 4.4.b. muestra también los espectros de excitación y emisión a  $T = 10$  K. Los espectros son muy similares a los obtenidos a temperatura ambiente excepto por el estrechamiento de las bandas y ligeros desplazamientos dependiendo del estado excitado. La asignación de las bandas se ha hecho en virtud de las transiciones desde el estado fundamental  ${}^6\text{A}_{1g}$  a los distintos estados excitados cuartetos de espín  ${}^4\text{T}_i$  cuyo orden de energía viene determinado por el diagrama de Tanabe-Sugano (figura 4.1.b).

x	T(K)	${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G})$	${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G})$	${}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g({}^4\text{G})$	${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{D})$	${}^4\text{E}_g({}^4\text{D})$	${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$
0	10	2.80	3.12	3.14		3.70	3.86
	290	2.80 (2.83)	3.09 (3.09)	3.14 (3.16)	(3.61)	3.69 (3.70)	3.91 (3.82)
0.25	10	2.83	3.12	3.16		3.71	3.89
	290	2.83 (2.84)	3.10 (3.11)	3.15 (3.18)	(3.63)	3.69 (3.73)	3.90 (3.85)
0.5	10	2.84	3.08	3.12		3.71	3.87
	290	2.84 (2.86)	3.10 (3.11)	3.15 (3.18)	(3.64)	3.70 (3.73)	3.90 (3.83)
0.75	10	2.85	3.11	3.16		3.70	3.89
	290	2.87 (2.89)	3.11 (3.12)	3.15 (3.18)	(3.65)	3.71 (3.73)	3.90 (3.81)

**Tabla 4.1.** Energía de las bandas de excitación a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  (en eV) a  $T = 10$  K y  $T = 290$  K. Los valores entre paréntesis son los valores obtenidos del ajuste de los parámetros del campo cristalino a los datos experimentales. Los valores de los parámetros de Trees,  $\alpha$  y de seniority,  $Q$ , se han tomado iguales a los del ión libre:  $\alpha = 8.7$  meV ( $65$   $\text{cm}^{-1}$ ) y  $Q = -16.2$  meV ( $-131$   $\text{cm}^{-1}$ ) [MARCO DE LUCAS, 1992, CURIE, 1974].

Como puede apreciarse, los espectros son análogos para todos los cristales de la serie, aunque las energías de las transiciones cambian poco y de forma irregular con  $x$  y  $T$ .

La tabla 4.1 muestra las posiciones de las bandas de excitación a lo largo de la serie y las calculadas mediante el ajuste de los datos experimentales a las expresiones para la energía los términos electrónicos siguiendo la asignación del diagrama de Tanabe-Sugano incluyendo las correcciones de Trees y *seniority* [GRIFFITH, 1961; CURIE, 1974; MARCO DE LUCAS, 1992; RODRÍGUEZ, 1986; HERNÁNDEZ, 1998]. El cociente de los parámetros de Racah  $B/C$  se ha obtenido ajustando las bandas independientes del campo cristalino  ${}^4A_{1g}$ ,  ${}^4E_g(G)$  y  ${}^4E_g(D)$ . El parámetro  $B$  y el campo cristalino,  $10Dq$ , se han obtenido ajustando todas las bandas y se ofrecen en la tabla 4.2.

$x$	$B$	$C$	$10Dq$
0	0.094 (760)	0.411 (3310)	0.514 (4150)
0.25	0.095 (765)	0.413 (3340)	0.524 (4230)
0.5	0.095 (765)	0.413 (3340)	0.516 (4080)
0.75	0.095 (765)	0.413 (3340)	0.468 (3780)

**Tabla 4.2.** Parámetros de Racah  $B$  y  $C$ , y valor del desdoblamiento de campo cristalino,  $10Dq$ , obtenidos a partir del ajuste de las energías de las bandas de excitación (en  $eV$  y entre paréntesis en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Los valores de la tabla 4.1, junto a los valores experimentales de la energía de luminiscencia (tabla 4.3) nos permiten concluir que la excitación tiende a aumentar mientras que la emisión muestra una ligera tendencia a disminuir su energía al aumentar la fracción de estroncio a lo largo de la serie. No obstante, aunque indican una tendencia del desplazamiento de Stokes a aumentar (tabla 4,4), tales variaciones no son regulares con  $x$ .

$x$	$T = 10 \text{ K}$	$T = 290\text{K}$	$[T (\text{K})]$
0	2.499 (20160)	2.529 (20400)	2.548 (20550) [625]
0.25	2.420 (19520)	2.478 (19990)	2.527 (20380) [580]
0.5	2.403 (19380)	2.470 (19920)	2.508 (20230) [450]
0.75	2.406 (19410)	2.493 (20110)	2.501 (20170) [310]

**Tabla 4.3.** Posición de la bandas de luminiscencia a diferentes temperaturas para la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  (unidades:  $eV$ , entre paréntesis  $\text{cm}^{-1}$ ).

En efecto, el desplazamiento de Stokes:  $\Delta E_S = E_{\text{exc}} - E_{\text{em}}$  sufre, así mismo, una variación brusca al pasar de  $x = 0$  a  $0.25$  y luego aumenta ligeramente hasta  $x = 0.75$  (tabla 4.4).

Obsérvese que el desplazamiento de Stokes experimenta un aumento de 0.03 eV al disminuir la temperatura de 290 a 10 K en  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  y de hasta 0.07 eV para el resto de cristales de la serie. Este hecho refleja la naturaleza dipolar eléctrica de las transiciones inducidas por acoplamiento a modos impares de vibración. Si la energía del cuanto de vibración es  $\hbar\omega_u$ , el desplazamiento de Stokes se verá incrementado al disminuir en temperatura una cantidad  $2\hbar\omega_u$  con respecto al valor de alta temperatura (ver secciones 2.5.2 y 2.6). Si  $\hbar\omega_u$  es del orden de 0.01–0.03 eV [MARCO DE LUCAS, 1992] buena parte de las diferencias observadas  $\Delta E_S(290\text{ K}) - \Delta E_S(10\text{ K})$  serían como consecuencia del mecanismo de asistencia vibracional para las transiciones dipolares eléctricas.

x	Temperatura (K)	Desplazamiento de Stokes (eV, $\text{cm}^{-1}$ )	
0	10	0.30	2450
	290	0.27	2210
0.25	10	0.41	3280
	290	0.35	2800
0.5	10	0.44	3560
	290	0.37	3000
0.75	10	0.45	3610
	290	0.38	3070

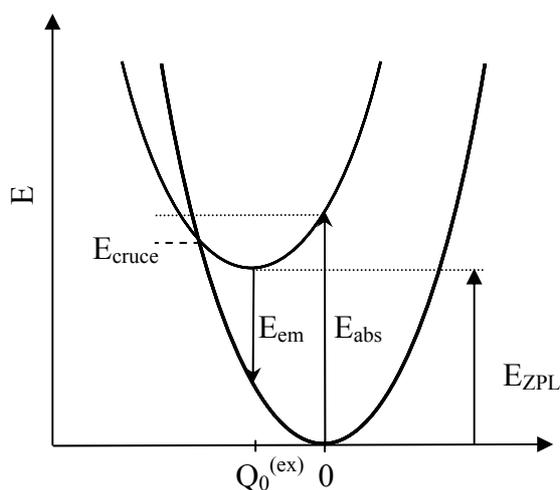
**Tabla 4.4.** Variación del desplazamiento de Stokes con la temperatura y con la fracción de estroncio en las fluoritas de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ .

En general, un sistema luminiscente presenta mayores eficiencias luminiscentes en la medida en que la interacción electrón-fonón sea débil, lo que se refleja en menores desplazamientos de Stokes. Por el contrario, altos valores de este parámetro contribuyen a una disminución de la eficiencia luminiscente, llegando incluso a la pérdida de luminiscencia del material. Si el acoplamiento es fuerte, esta pérdida se dará cuando el exceso de energía de excitación con respecto a la energía de cero fonón sea mayor que la energía de activación del proceso de desexcitación no radiativo (figura 4.5)

Con el fin de correlacionar los procesos de desexcitación no radiativos y los espectros de excitación y luminiscencia a través del modelo clásico de Dexter, Klick y Russell (DKR) (sección 2.7.1, fig. 4.5) [DEXTER, 1955], hemos determinado el parámetro  $\Lambda$ , definido como:

$$\Lambda = \frac{1}{2} \frac{E_{\text{abs}} - E_{\text{em}}}{E_{\text{abs}}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E_{\text{Stokes}}}{E_{\text{abs}}} \quad (4.2)$$

En el marco de la teoría de DKR, el límite para que un sistema sea luminiscente se obtiene cuando  $E_{\text{abs}} < E_{\text{cruce}}$ . Esto significa que el exceso de energía con respecto al mínimo de la curva del estado excitado ha de ser inferior a la energía de activación no luminiscente dada por la diferencia de energías entre el punto de cruce de las parábolas y el mínimo del estado excitado. Con este criterio, dentro de la aproximación armónica, el sistema será luminiscente si  $\Lambda < 0.25$ . Este modelo ha sido contrastado experimentalmente en sistemas con fuertes acoplamiento electrón-fonón, como los centros F en haluros alcalinos [DEXTER, 1955; BARTRAM, 1975] y compuestos de  $\text{Mn}^{3+}$  en fluoruros [RODRÍGUEZ, 2005].



**Figura 4.5.** Modelo clásico de Dexter, Klick y Russell [DEXTER, 1955] para la desexcitación no radiativa en términos del diagrama configuracional.  $Q_0^{(ex)}$  se aleja de  $Q_0^{(0)} = 0$  cuando el acoplamiento aumenta, disminuyendo el valor de  $E_{\text{cruce}}$ .

Según el criterio de DKR los materiales con desexcitación no radiativa a cualquier temperatura tienen valores de  $\Lambda > 0.25$  [DEXTER, 1955]. En nuestro caso concreto, los valores experimentales de  $\Lambda$  para las fluoritas de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  se ofrecen en la tabla 4.5. Obsérvese que todos los valores de  $\Lambda$  son sensiblemente menores que 0.1 y por tanto muy alejados del valor límite  $\Lambda = 0.25$ . No obstante, en el caso del  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  a  $T = 293 \text{ K}$  y en el  $\text{SrF}_2$  a baja temperatura, aunque son luminiscentes, los procesos de relajación multifonónica son importantes a pesar del pequeño valor del parámetro  $\Lambda$ .

x	$\Lambda$ (T = 10 K)	$\Lambda$ (T = 300 K)
0	0.05	0.05
0.25	0.07	0.06
0.50	0.08	0.07
0.75	0.08	0.07
1	0.07	

**Tabla 4.5.** Valores del parámetro de Dexter para los compuestos luminiscentes de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  a bajas temperaturas y temperatura ambiente [DÍAZ, 1999]

Los bajos valores de  $\Lambda$  observados en las fluoritas ( $\Lambda < 0.1$ ) en comparación con 0.25 ponen de relieve que el modelo de DKR es inadecuado para explicar el fenómeno de la desactivación de la luminiscencia a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  y por tanto es preciso buscar nuevos parámetros que sean eficaces para describir el fenómeno de la activación de la relajación no radiativa en el complejo cubal  $\text{MnF}_8^{6-}$ . Dado que el acoplamiento electrón-fonón en  $\text{Mn}^{2+}$  en las fluoritas está alejado del límite de acoplamiento fuerte requerido por el modelo clásico de DKR, pensamos que una descripción realista de los fenómenos no radiativos multifonónicos precisa un tratamiento semiclásico o mecánico cuántico del sistema que tengan en cuenta los términos anarmónicos en la curva de energía potencial.

Por otra parte, cabe plantearse si los fenómenos de desexcitación no radiativos observados al aumentar el contenido de estroncio están ligados al cambio de composición química que acarrea la sustitución de Ca por Sr o al aumento del volumen de malla que implica dicha sustitución, o a ambos procesos simultáneamente.

#### 4.1.2. Variación de luminiscencia con la temperatura.

##### *4.1.2.1. Intensidad de emisión.*

Para profundizar en el conocimiento de los procesos no radiativos hemos estudiado la variación de la intensidad integrada de la luminiscencia para los cuatro cristales fotoluminiscentes de la serie en función de la temperatura,  $I_{em}(T)$ .

Dicha intensidad es proporcional a la probabilidad de desexcitación radiativa y la eficiencia luminiscente  $\eta$ :

$$I_{\text{em}}(T) \propto \tau_{\text{R}}^{-1} \cdot \eta = \tau_{\text{R}}^{-1} \frac{\tau_{\text{R}}^{-1}}{\tau_{\text{R}}^{-1} + \tau_{\text{NR}}^{-1}} \quad (4.3)$$

donde  $\tau_{\text{R}}^{-1}$  es la probabilidad por unidad de tiempo de desexcitación radiativa y  $\tau_{\text{NR}}^{-1}$  es la probabilidad de transición no-radiativa.

En general, como hemos visto en el capítulo 2,  $\tau_{\text{R}}^{-1}$  depende de la temperatura en complejos centrosimétricos a través del mecanismo de asistencia vibrónico mediante acoplamiento con modos impares. La dependencia de la probabilidad de transición en función de la temperatura para el acoplamiento con un modo de frecuencia  $\omega_{\text{u}}$  viene dada por:

$$\tau_{\text{R}}^{-1}(T) = \tau_0^{-1} + \tau_{\text{DE}}^{-1} \text{Coth} \frac{\hbar\omega_{\text{u}}}{2k_{\text{B}}T} \quad (4.4)$$

donde  $\tau_0^{-1}$  representa el término de probabilidad independiente de la temperatura que incluye, fundamentalmente, términos DM y contribuciones DE debidas a distorsiones estáticas no centrosimétricas inducidas por defectos próximos al complejo o por desorden estructural, como en el presente caso.  $\tau_{\text{DE}}^{-1}$  es la probabilidad de transición DE inducida por asistencia vibrónica a 0 K (vibraciones del punto cero) y  $\hbar\omega_{\text{u}}$  es la energía del cuanto de vibración

Operando en la expresión 4.3:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{\text{R}}}{\tau_{\text{NR}}}} = \frac{\tau_{\text{NR}}}{\tau_{\text{NR}} + \tau_{\text{R}}} \quad \Rightarrow \quad I_{\text{em}}(T) \propto \tau_{\text{R}}^{-1} \cdot \eta = \frac{\tau_{\text{R}}^{-1} \tau_{\text{NR}}}{\tau_{\text{NR}} + \tau_{\text{R}}} \quad (4.5)$$

Si designamos la constante de proporcionalidad por C:

$$I_{\text{em}}(T) = C \frac{\tau_{\text{R}}^{-1} \tau_{\text{NR}}}{\tau_{\text{NR}} + \tau_{\text{R}}} \quad (4.6)$$

Si utilizamos un modelo de Mott [MOTT, 1938] para describir los procesos no radiativos activados térmicamente, con una energía de activación  $E_a$  y un factor pre-exponencial  $p$ , asociados:

$$\tau_{\text{NR}}^{-1} = p e^{-E_a/k_B T} \quad (4.7)$$

A  $T = 0 \text{ K}$ ,  $\tau_{\text{NR}}^{-1} = 0$  y por consiguiente:

$$I_{\text{em}}(0) = C \cdot \tau_{\text{R}}^{-1}(0) \quad (4.8)$$

De ambas expresiones se deduce que si  $\tau_{\text{R}}$  es independiente de la temperatura (aproximación que es válida en el rango de temperatura de interés para nuestro análisis):

$$I_{\text{em}}^{-1}(T) - I_{\text{em}}^{-1}(0) = \frac{\tau_{\text{R}}}{C} \left[ \frac{\tau_{\text{NR}} + \tau_{\text{R}}}{\tau_{\text{NR}}} - 1 \right] \quad (4.9)$$

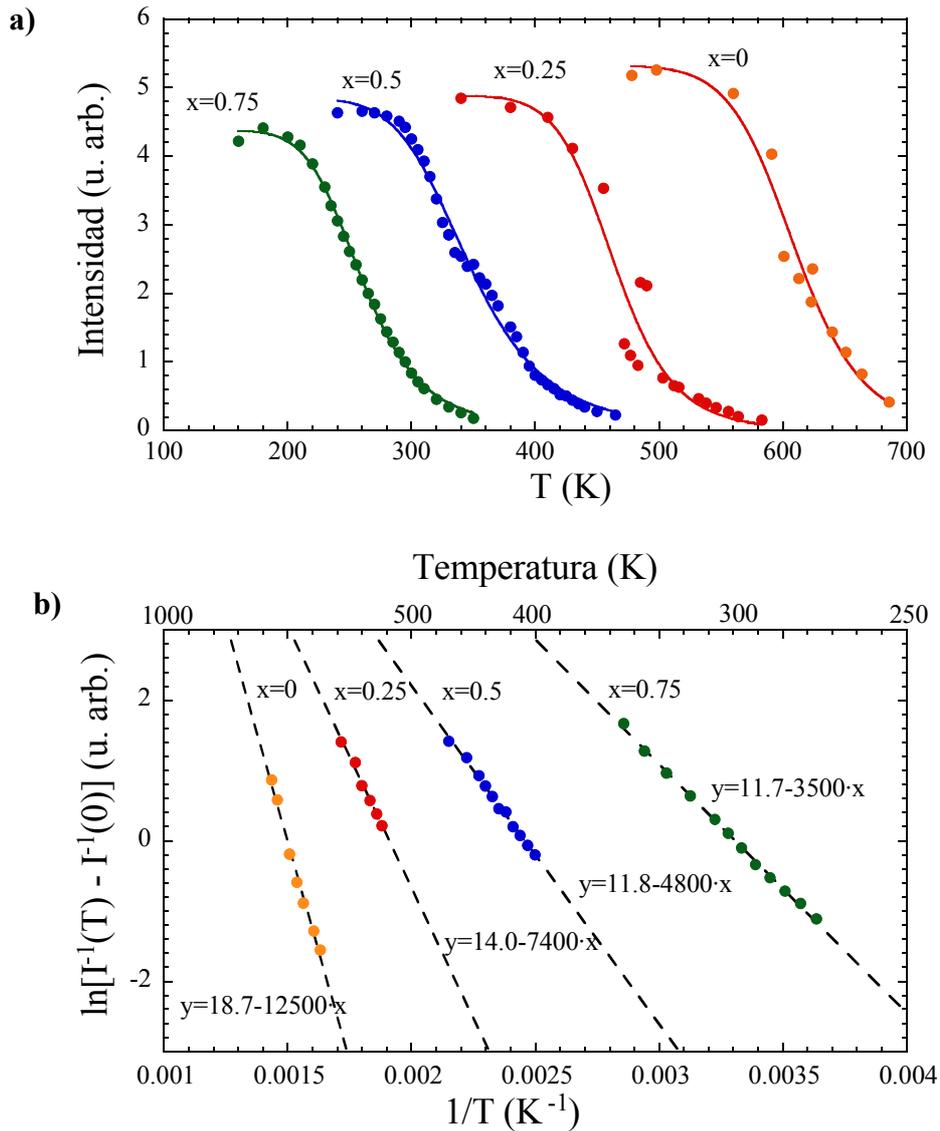
Tomando logaritmos:

$$\ln [I_{\text{em}}^{-1}(T) - I_{\text{em}}^{-1}(0)] = \ln \left[ \frac{\tau_{\text{R}}}{C} \frac{\tau_{\text{R}}}{\tau_{\text{NR}}} \right] \quad (4.10)$$

de donde

$$\ln [I_{\text{em}}^{-1}(T) - I_{\text{em}}^{-1}(0)] = \ln \frac{\tau_{\text{R}}^2}{C} + \ln \tau_{\text{NR}}^{-1} = \ln \frac{\tau_{\text{R}}^2}{C} + \ln p - \frac{E_a}{k_B T} \quad (4.11)$$

En consecuencia, una representación logarítmica de la diferencia de las inversas de las intensidades a una temperatura dada en el rango de altas temperaturas,  $\ln [I_{\text{em}}^{-1}(T) - I_{\text{em}}^{-1}(0)]$ , en función de la inversa de la temperatura,  $1/T$ , (figura 4.6.b.) proporciona directamente la energía de activación de los procesos de relajación multifonónica. Dicha energía obtenida experimentalmente (fig. 4.6) se incluye en la tabla 4.6.



**Figura 4.6.** (a) Variación de la intensidad integrada de luminiscencia con la temperatura en los cristales de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ . (b) Representación logarítmica de  $\ln [I_{em}^{-1}(T) - I_{em}^{-1}(0)]$  frente a la inversa de la temperatura. Las líneas rectas representan ajustes lineales de mínimos cuadrados cuyas ecuaciones se muestran en cada caso.

Conviene destacar que los puntos experimentales de la representación de la figura 4.6.b. están tomados en un rango de temperaturas en el que dominan los procesos no radiativos frente a los radiativos ( $\eta \ll 1$ ) con el fin de garantizar una medida precisa de la energía de activación. Obsérvese que en este caso la energía de activación  $E_a$  varía significativamente desde  $x = 0$  ( $E_a = 1.08$  eV) hasta  $x = 0.25$  ( $E_a = 0.30$  eV) reflejando de modo preciso las enormes variaciones de intensidad con la temperatura y el contenido de estroncio a lo largo de la serie. Una ventaja de este modelo es que, a

diferencia de lo que acontecía con los parámetros espectroscópicos, la energía de activación se correlaciona estrechamente con  $x$ , mostrando una dependencia  $E_a(x)$  lineal (figura 4.9). Además, estos datos son consistentes con las medidas de tiempo de vida en función de la temperatura, lo que confirma el modelo de desexcitación no radiativa propuesto.

x	Energía de activación, $E_a$		
	0	12500 K	8680 $\text{cm}^{-1}$
0.25	7400 K	5140 $\text{cm}^{-1}$	0.64 eV
0.5	4800 K	3330 $\text{cm}^{-1}$	0.41 eV
0.75	3500 K	2430 $\text{cm}^{-1}$	0.30 eV

**Tabla 4.6.** *Energía de activación térmica para los procesos no radiativos, obtenida a partir de la variación de la intensidad integrada de luminiscencia con la temperatura, en la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  en unidades de  $E_a/k_B$ ,  $\text{cm}^{-1}$  y eV.*

#### 4.1.2.2 Variación del tiempo de vida con la temperatura: curvas $\tau^{-1}(T)$ .

La inversa del tiempo de vida está relacionada con la probabilidad de desexcitación y contribuyen a ella tanto los mecanismos radiativos como los no radiativos, tal y como hemos indicado anteriormente. La ventaja que presenta este parámetro respecto a la medida de la variación de la intensidad de emisión con la temperatura es que  $\tau$  constituye un parámetro único que puede obtenerse directamente de la dependencia de la intensidad con el tiempo  $I_{\text{em}}(t)$ . Además, dado que  $\tau^{-1}(T) = \tau_R^{-1}(T) + \tau_{\text{NR}}^{-1}(T) = \tau_R^{-1}(T) + p e^{-E_a/k_B T}$ , la representación  $\tau^{-1}(T)$  nos proporciona información no sólo de la energía de activación térmica,  $E_a$ , sino también, y de forma directa, del factor pre-exponencial relacionado con los mecanismos de desexcitación no radiativos. Los valores de  $\tau^{-1}(T)$  medidos experimentalmente a lo largo de la serie en función de la temperatura en el rango 10 – 750 K, así como los ajustes de  $\tau^{-1}(T)$  a la expresión

$$\tau^{-1}(T) = \tau_0^{-1} + \tau_{\text{DE}}^{-1} \text{Coth} \frac{\hbar\omega_u}{2k_B T} + p e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4.12)$$

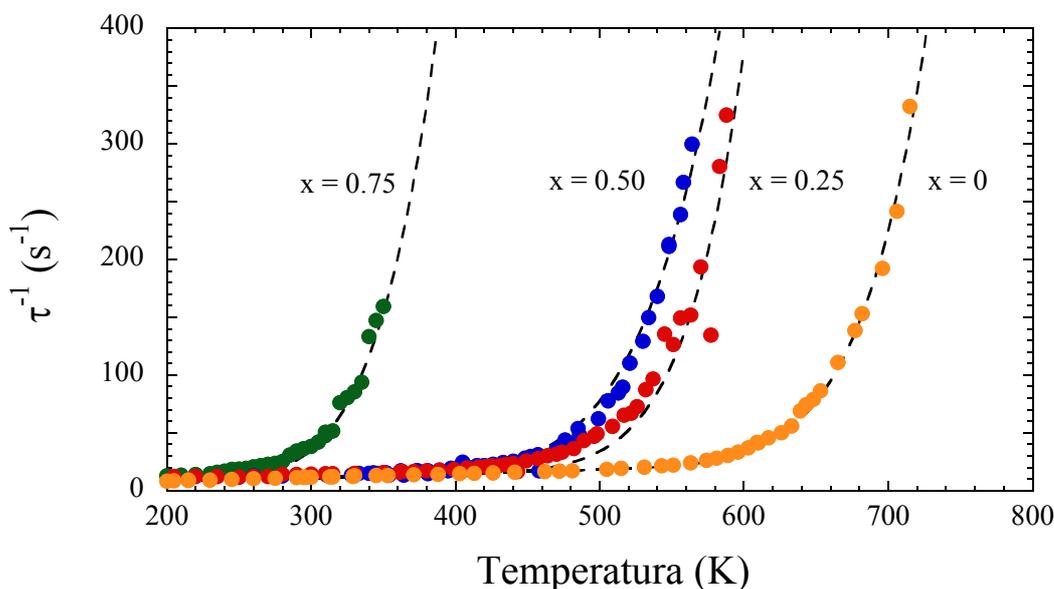
se dan en la figura 4.7. En la figura 4.8 se representa el ajuste del tiempo de vida de luminiscencia para el  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  y se señala el dominio de temperaturas en el que la

variación viene determinada por el régimen de cotangente hiperbólica y el régimen exponencial que conduce a la desactivación de la luminiscencia.

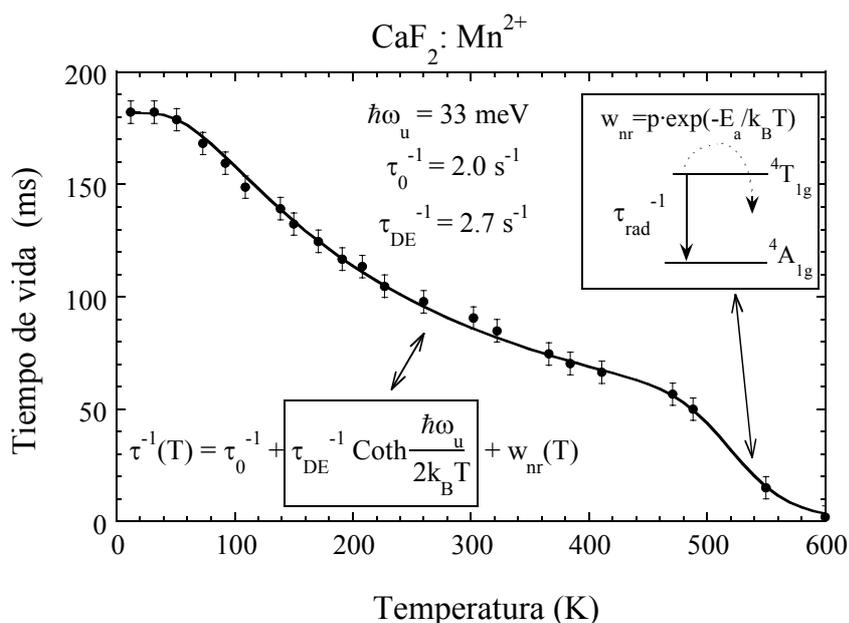
A partir de los ajustes de la inversa de los tiempos de vida de la figura 4.7 obtenemos, de nuevo, la energía de activación de los procesos de relajación no radiativos,  $E_a$ , además del factor pre-exponencial,  $p$ , relacionado con dicha probabilidad.

x	Factor pre-exponencial, p	Energía de activación, $E_a$	
0	$4.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$8130 \text{ cm}^{-1}$	1.01 eV
0.25	$1.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$6670 \text{ cm}^{-1}$	0.83 eV
0.5	$2.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$5530 \text{ cm}^{-1}$	0.69 eV
0.75	$4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$2750 \text{ cm}^{-1}$	0.34 eV

**Tabla 4.7.** Valores de la energía de activación y del factor pre-exponencial para los procesos no radiativos, obtenidos a partir de la variación del inverso del tiempo de vida con la temperatura para la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  de acuerdo con la ecuación 4.12.



**Figura 4.7.** Variación de la probabilidad de desexcitación del estado excitado  ${}^4T_{1g}$  del  $\text{Mn}^{2+}$  en los cristales de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Las líneas discontinuas corresponden al ajuste a la expresión 4.12. Los valores de  $\hbar\omega_u$  utilizados se han obtenido a partir del valor  $\hbar\omega_u$  determinado a partir de la variación  $\tau(T)$  del  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  (figura 4.7) variando la energía del fonón impar en función de  $x$  de la misma manera que el modo activo Raman,  $a_{1g}$  [DÍAZ, 1999].



**Figura 4.8.** Variación del tiempo de vida luminiscente del  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  con la temperatura y dominio de actuación de los diferentes mecanismos involucrados en la probabilidad de desexcitación. Los parámetros del ajuste se dan en la figura

#### 4.1.2.3 Discusión: energías de activación y parámetros pre-exponenciales en la serie.

Obsérvese que las energías de activación obtenidas del ajuste de las inversas de los tiempos de vida,  $\tau^{-1}(T)$ , son muy similares a las obtenidas a partir de magnitudes tan distintas como la intensidad, lo que demuestra que ambos fenómenos están íntimamente relacionados y confirma la interpretación propuesta de pérdida de luminiscencia en términos de un aumento de la probabilidad de desexcitación no radiativa.

Los valores de la energía de activación tomados para la serie de fluoritas se representan en la figura 4.9 y muestran una variación lineal con  $x$  ó  $a$ . Las rectas de ajuste son

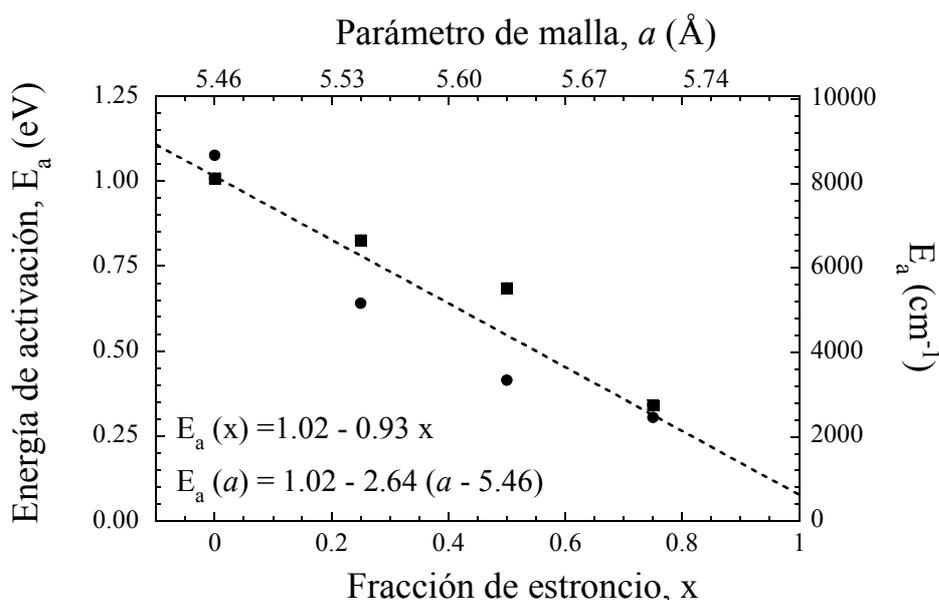
$$\begin{aligned} E_a(a) &= 8200 - 21300(a - 5.46) && \text{en unidades de cm}^{-1} \\ E_a(a) &= 1.02 - 2.64(a - 5.46) && \text{en unidades de eV} \end{aligned} \quad (4.13)$$

La variación del factor pre-exponencial  $p$  en función de la fracción de estroncio,  $x$ , se ha representado en la figura 4.10. En particular, se ha representado el logaritmo neperiano,  $\ln p$ , que presenta una dependencia lineal con  $x$  (ó  $a$ ).

En función del parámetro de malla del cristal tipo fluorita,  $a$ , esta variación es de la forma:

$$p(a) = 6.5 \times 10^9 \cdot e^{-28.1(a - 5.46)} \quad (4.14)$$

Las unidades utilizadas son  $\text{s}^{-1}$  para  $p$  en y  $\text{\AA}$  para  $a$ . La expresión está referida al parámetro de malla del  $\text{CaF}_2$ ,  $a = 5.46 \text{ \AA}$  [TONKOV, 1992]



**Fig. 4.9.** Variación de la energía de activación de los procesos no radiativos en la serie de fluoritas  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ , obtenida a partir de la variación de la intensidad de emisión (círculos) y del tiempo de vida (cuadrados) con la temperatura en función de la fracción de estroncio y del parámetro de malla correspondiente.

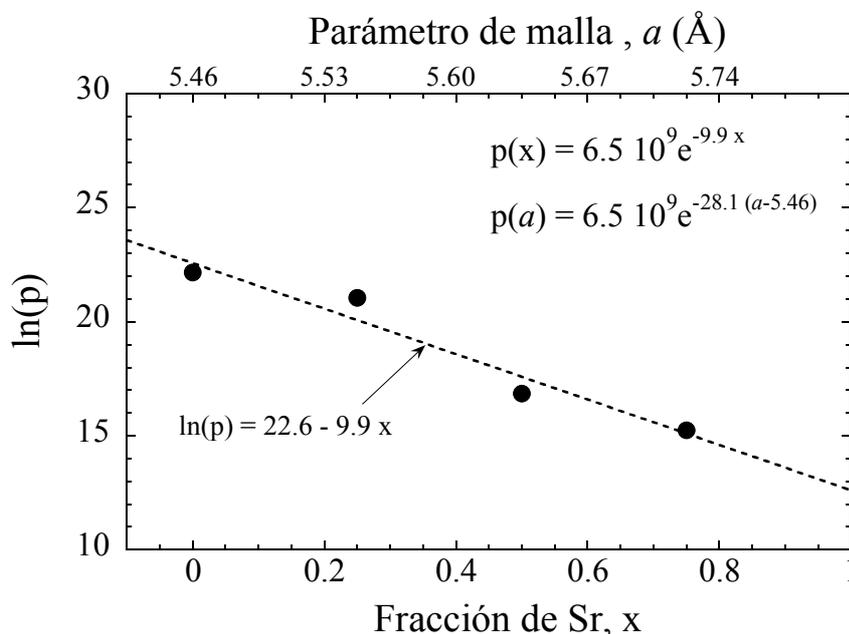
Este importante resultado representa una novedad en los estudios de procesos no radiativos en complejos de transición, ya que se pone claramente de manifiesto la estrecha correlación existente no sólo entre la energía de activación  $E_a$  y el parámetro de malla sino, sobre todo, entre el factor pre-exponencial de transición no-radiativa,  $p$ , con éste de forma exponencial. Así pues, el valor relativo de la disminución de la probabilidad de desexcitación no radiativa,  $w_{nr}$  dependerá de los cambios en  $E_a$ ,  $\Delta E_a$ , los cambios relativos en  $p$  y el valor de la temperatura de la forma:

$$\frac{\Delta w_{nr}(p, E_a)}{w_{nr}} = \frac{\Delta p}{p} - \frac{\Delta E_a}{k_B T} = -28\Delta a - \frac{\Delta E_a}{k_B T} \quad (4.15)$$

y, habida cuenta del valor  $\Delta E_a(\text{eV}) = -2.64 \Delta a(\text{\AA})$ , en condiciones ambiente,  $T = 290 \text{ K}$   
 $\Rightarrow k_B T \sim 0.025 \text{ eV}$ , la expresión 4.15 se puede escribir:

$$\frac{\Delta w_{\text{nr}}}{w_{\text{nr}}}(T = 290\text{K}) \sim (105 - 28) \Delta a \sim 77 \Delta a \quad (\Delta a \text{ en } \text{\AA}) \quad (4.16)$$

La evolución de los fenómenos no luminiscentes a temperatura ambiente a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  desde  $x = 0$  hasta  $x = 1$  viene dada por la condición  $\Delta a = 0.35 \text{ \AA}$ , por lo que  $w_{\text{nr}}$  aumenta cerca de un factor 80 a lo largo de dicha serie tal y como se corresponde con el hecho experimental de la desaparición de la luminiscencia.



**Figura 4.10.** Variación, del logaritmo neperiano del parámetro pre-exponencial,  $\ln p$ , asociado a procesos no radiativos en la serie de fluoritas  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  con el parámetro de malla,  $a$ , o la fracción de estroncio,  $x$ .

Aunque la interpretación microscópica de estas variaciones está aún siendo objeto de estudio, los primeros análisis sugieren que el aumento del acoplamiento con los modos de vibración  $a_{1g}$  conforme aumenta el tamaño del catión es responsable de la disminución en  $E_a$  y los términos anarmónicos pueden desempeñar un papel importante. Por otra parte, el acoplamiento Jahn-Teller en el estado excitado  ${}^4T_{1g}$  con modos vibracionales de simetría tanto  $e_g$  como  $t_{2g}$  puede dar cuenta de la enorme variación de  $p$  a través de la reducción de la interacción espín-órbita, presumiblemente responsable en

última instancia del tránsito no radiativo entre los estados electrónicos  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ . Al final del capítulo se discute esta idea en detalle dentro del modelo mecánico cuántico.

#### 4.1.3. Variaciones de la luminiscencia con la presión

Llegado al punto anterior cabe preguntarse si la variación observada a lo largo de la serie en la energía de activación de los procesos no radiativos se debe a la diferente naturaleza química de los cationes de la matriz en la que se introduce el ión  $\text{Mn}^{2+}$  o debido al diferente parámetro de malla del cristal que acarrea la sustitución catiónica (efecto de volumen), esto es, el tamaño del hueco en el que se introduce la impureza.

##### *4.1.3.1. $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ .*

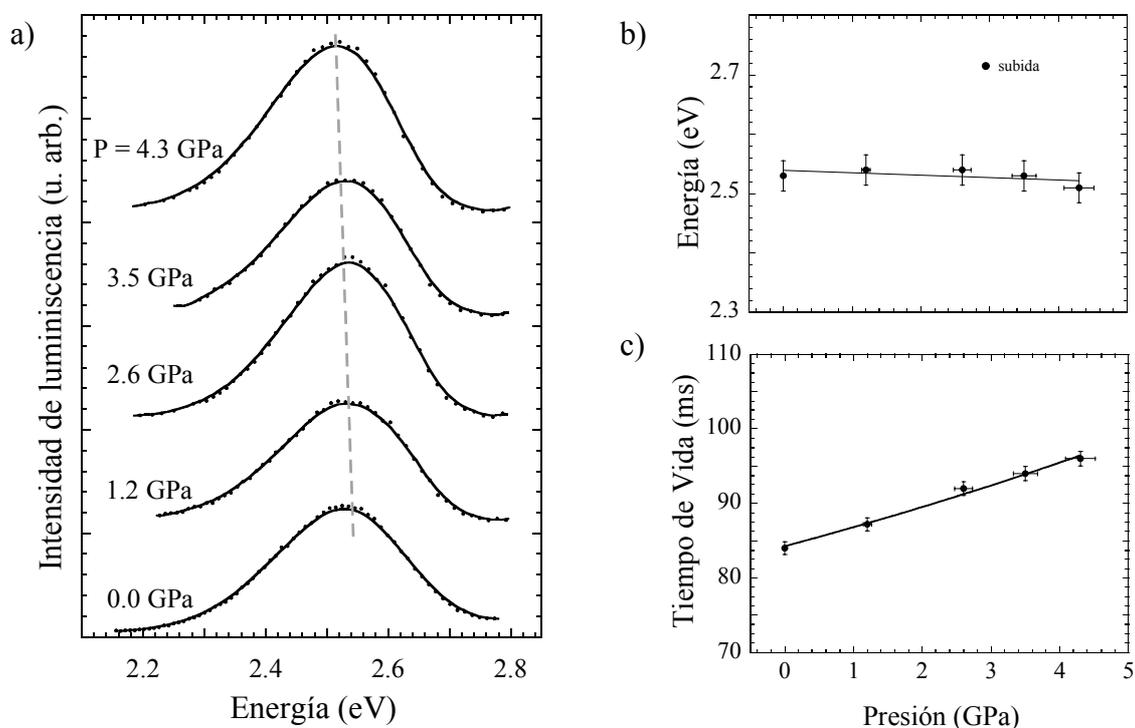
Los espectros de luminiscencia del  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  no varían significativamente con la presión, como se aprecia en la figura 4.11. La energía de la transición ( $E = 2.53$  eV) se mantiene esencialmente constante e independiente de la presión en el rango 0 – 5 GPa. Obsérvese no obstante, que la anchura de la banda disminuye ligeramente al aumentar la presión, lo que refleja necesariamente una disminución del factor de Huang-Rhys con la presión.

Por otra parte, las medidas realizadas en el cristal de  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  indican que el tiempo de vida luminiscente (fig. 4.11.c) aumenta alrededor del 10 % con la presión en el rango de 0 a 5 GPa. La variación puede describirse como un comportamiento cuadrático con P de la forma  $\tau(P) = \tau(0) + \alpha P + \beta P^2$  con  $\alpha = 1.6$  ms/GPa y  $\beta = 0.16$  ms/GPa<sup>2</sup>. El tiempo de vida a  $P = 0$ ,  $\tau = 84$  ms, aumenta y adquiere un valor de 96 ms a 4.5 GPa, con un comportamiento  $\tau(P)$  cuasilineal pero con un ligero curvamiento hacia mayores pendientes conforme aumenta la presión.

El aumento de  $\tau$  con la presión no se explica únicamente a través del factor  $\text{Coth} \frac{\hbar\omega_u}{2k_B T}$

correspondiente a transiciones DE asistidas por vibraciones impares en términos del incremento de  $\hbar\omega_u$  con la presión. Este factor no daría cuenta de una variación mayor del 30% de la variación observada en la probabilidad de desexcitación si suponemos

que el parámetro de Grüneisen para el modo impar es  $\gamma = 1.88$ , igual que el correspondiente al modo Raman  $a_{1g}$  [KOUROUKLIS, 1986].



**Figura 4.11. (a)** Variación del espectro de luminiscencia del cristal  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  con la presión a temperatura ambiente. **(b)** Variación de la energía del máximo de la banda y **(c)** variación del tiempo de vida con la presión.  $\lambda_{exc} = 407 \text{ nm}$  [MORAL, 1995].

En efecto, si tomamos  $\hbar\omega_u = 33 \text{ meV}$  a  $P = 0$  y  $\tau_{DE}^{-1} = 2.7 \text{ s}^{-1}$  de acuerdo con los resultados de la figura 4.8, y el valor esperado para la energía de vibración a 5 GPa,  $\hbar\omega_u = 38 \text{ meV}$  y el valor de la diferencia de probabilidades de transición sería:

$$\tau^{-1}(0) - \tau^{-1}(P) \Big|_{\text{esperado}} = \tau_{DE}^{-1} \left( \text{Coth} \frac{\hbar\omega_u(0)}{2k_B T} - \text{Coth} \frac{\hbar\omega_u(5 \text{ GPa})}{2k_B T} \right) = 0.43 \text{ s}^{-1} \quad (4.17)$$

que es sensiblemente inferior al valor observado  $\tau^{-1}(0) - \tau^{-1}(P) \Big|_{\text{observado}} = 1.21 \text{ s}^{-1}$ .

Además, la cantidad que hemos calculado según la variación de la frecuencia es probablemente una sobreestimación de la variación de la energía del fonón con la presión puesto que, en general,  $\gamma$  es mayor para los modos de estiramiento (*stretching*)

que de doblado (*bending*). Sin embargo, la variación observada de  $\tau(\text{P})$  se puede explicar semicuantitativamente teniendo en cuenta la contribución adicional asociada con la reducción de la probabilidad de transición DE por asistencia vibrónica,  $\tau_{\text{DE}}^{-1}$ , por la reducción de la distancia  $R_{\text{Mn-F}}$  con la presión. De hecho, una reducción de las distancias Mn-F incrementaría la energía de los estados de transferencia de carga (TC)  $\text{F}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ , reduciendo por tanto la mezcla del estado  ${}^4\text{T}_{1g}$  con los estados impares que son los responsables de la activación DE mediante la asistencia vibrónica. Dicha reducción resta fuerza de oscilador a la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ , aumentando el tiempo de vida.

Con el fin de estimar las variaciones debidas a este fenómeno, consideremos el estado  ${}^4\tilde{\text{T}}_{1g}$  que resulta de la mezcla del estado  ${}^4\text{T}_{1g}$  con estados impares  $\Gamma_u$  más próximos (estados de TC) debido a las vibraciones impares de frecuencia  $\omega_u$ .

$$|{}^4\tilde{\text{T}}_{1g}\rangle = |{}^4\text{T}_{1g}\rangle + \frac{\langle \Gamma_u | \frac{\partial \text{H}}{\partial Q_u} | {}^4\text{T}_{1g} \rangle Q_u}{E_{{}^4\text{T}_{1g}} - E_{\Gamma_u}} |\Gamma_u\rangle \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \tau^{-1} \propto \left| \langle {}^6\text{A}_{1g} | \text{H}_{\text{DE}} | {}^4\tilde{\text{T}}_{1g} \rangle \right|^2 &= \left| \langle {}^6\text{A}_{1g} | \text{H}_{\text{DE}} | {}^4\text{T}_{1g} \rangle \right|^2 + \\ &\approx 0 \\ &+ \frac{\left| \langle \Gamma_u | \frac{\partial \text{H}}{\partial Q_u} | {}^4\text{T}_{1g} \rangle \right|^2 Q_u^2}{\left( E_{{}^4\text{T}_{1g}} - E_{\Gamma_u} \right)^2} \left| \langle {}^6\text{A}_{1g} | \text{H}_{\text{DE}} | \Gamma_u \rangle \right|^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.19)$$

El valor experimental de la reducción de  $\tau^{-1}(\text{P})$  se puede describir en primera aproximación de manera lineal  $\tau^{-1}(\text{P}) = \tau^{-1}(0) - \alpha \text{P}$ , donde  $\alpha$  es un parámetro positivo y el signo negativo está relacionado con la reducción de la probabilidad de transición debido al mecanismo propuesto. Los resultados del ajuste correspondiente a la curva  $\tau^{-1}(\text{P})$  son  $\tau^{-1}(0) = 11.7 \text{ s}^{-1}$  y  $\alpha = 0.3 \text{ s}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ , que es un valor consistente con el modelo propuesto teniendo en cuenta la variación de los estados de transferencia de carga con la

distancia local obtenida mediante cálculos MS-X $\alpha$  en el complejo  $\text{MnF}_6^{4-}$ . [JØRGENSTEN, 1962, 1970; HIRAKO, 1982; ARAMBURU, 1992].

En efecto, a partir de 4.19 encontramos:

$$\frac{1}{\tau^{-1}} \frac{\Delta\tau^{-1}}{\Delta P} = - \frac{2}{\left(E_{4T_{1g}} - E_{\Gamma_u}\right)} \frac{\Delta E_{\Gamma_u}}{\Delta P} \quad (4.20)$$

Por otro lado, la dependencia de la energía de transferencia de carga con la presión puede escribirse a través de su dependencia con la distancia Mn-F, R, de la forma:

$$E_{\Gamma_u}(P) = E_{\Gamma_u}(0) + \frac{\partial E_{\Gamma_u}}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial P} P \quad (4.21)$$

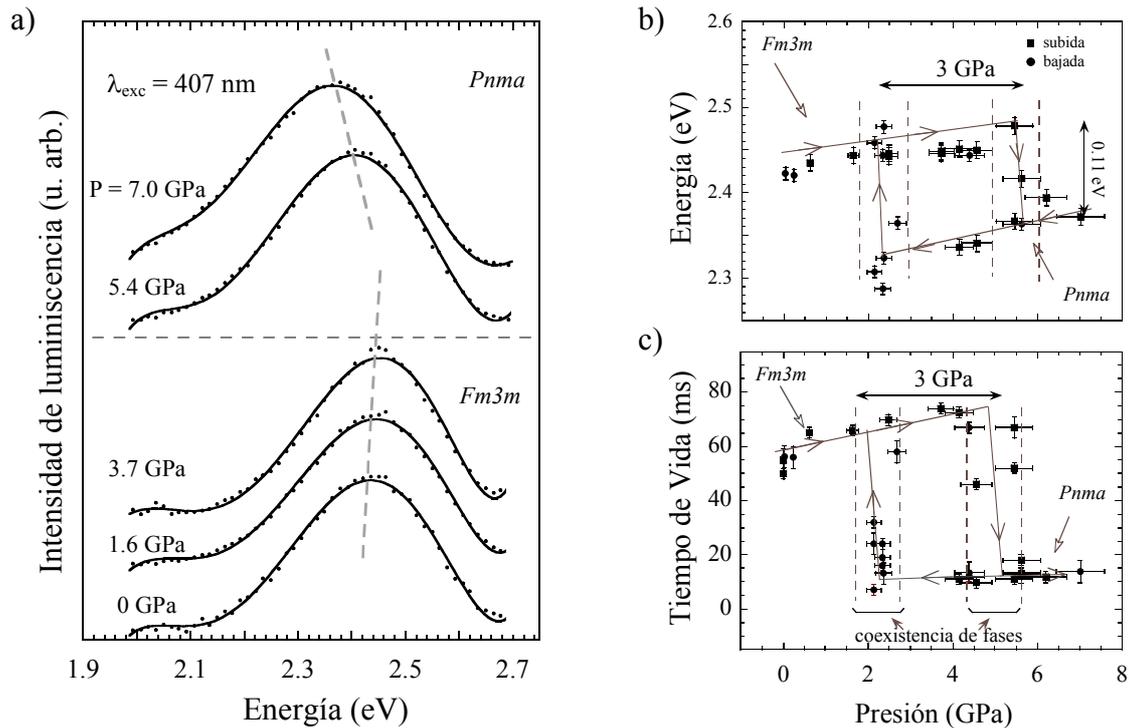
Entonces

$$\Delta E_{\Gamma_u} = - \frac{\partial E_{\Gamma_u}}{\partial R} \frac{R}{3B} \Delta P \quad (4.22)$$

Tomando  $\frac{\partial E_{\Gamma_u}}{\partial R} = -8.7 \text{ eV/\AA}$  [ARAMBURU, 1987; VALIENTE, 1998],  $B = 74 \text{ GPa}$  [KOUROUKLIS, 1986] y  $R = 2.36 \text{ \AA}$  [MARCO DE LUCAS, 1996] obtenemos  $\Delta E_{\Gamma_u} / \Delta P \approx 0.1 \text{ eV}$  donde el símbolo “ $\approx$ ” se ha empleado para enfatizar la aproximación de módulo de compresión local,  $B_{\text{loc}} = B_{\text{cristal}}$ . Volviendo a la ecuación 4.20, y tomando  $E_{4T_{1g}} - E_{\Gamma_u} \sim 8 \text{ eV}$  [ARAMBURU, 1996; WISSING, 1999], obtenemos una variación  $\Delta\tau^{-1}/\Delta P \sim 0.25 \text{ s}^{-1}/\text{GPa}$ , del mismo orden de magnitud que el valor obtenido del ajuste, confirmando la validez de esta interpretación.

#### 4.1.3.2. $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$ .

La figura 4.12 muestra la variación con la presión de los espectros y tiempos de vida de luminiscencia del compuesto  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$ .



**Figura 4.12.** (a) Variación de los espectros normalizados de luminiscencia del cristal de  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  con la presión. (b) Variación correspondiente al máximo de la banda. (c) Variación del tiempo de vida con la presión. Obsérvense las variaciones bruscas asociadas a la transición de fase fluorita-cotunita.

En este compuesto también observamos un incremento del tiempo de vida al aumentar la presión (desde  $\tau = 56$  ms a presión ambiente hasta  $\tau = 74$  ms a  $P = 5$  GPa). No obstante, lo más significativo del comportamiento de la luminiscencia del  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  con la presión es la variación asociada a la transición de fase estructural fluorita-cotunita [KOUROUKLIS, 1986; TONKOV, 1992]. La transición de fase se pone de manifiesto a través la variación abrupta del tiempo de vida que cambia de 74 a 13 ms, así como por el brusco corrimiento al rojo de aproximadamente 0.11 eV que tiene lugar a  $P \sim 5$  GPa al aumentar la presión. Al disminuir la presión desde 7 GPa hasta 2.2 GPa el tiempo de vida y la energía de la banda disminuyen de forma continua. Por debajo de 2.2 GPa estas magnitudes sufren un aumento brusco hasta recuperar los valores obtenidos en subida, lo que indica que la transición de fase tiene lugar con una histéresis de aproximadamente 3.0 GPa.

El corrimiento brusco hacia el rojo observado asimismo en la transición a la fase tipo cotunita está relacionado por un lado con el ligero aumento del campo cristalino que tiene lugar al aumentar el número de coordinación del ión  $\text{Mn}^{2+}$  de ocho a nueve y por

otro lado al cambio de simetría que tiene lugar en la transición desde una simetría cubal a una simetría local no centrosimétrica. Esta componente no centrosimétrica es la principal responsable tanto del fuerte desplazamiento hacia el rojo  $\Delta E = 0.11$  eV como consecuencia de la disminución brusca del tiempo de vida  $\Delta\tau = 61$  ms que tienen lugar a  $P \sim 5$  GPa. Dicha disminución no está asociada a un aumento de la probabilidad de transición debida a los procesos no radiativos,  $\tau_{\text{nr}}^{-1}$ , que conduciría también a una disminución del tiempo de vida luminiscente,  $\tau$ , sino a un aumento de la probabilidad de transición radiativa como consecuencia del aumento de la fuerza de oscilador DE de la transición  ${}^4\text{T}_1 \leftrightarrow {}^6\text{A}_{1g}$  al producirse una distorsión no centrosimétrica.

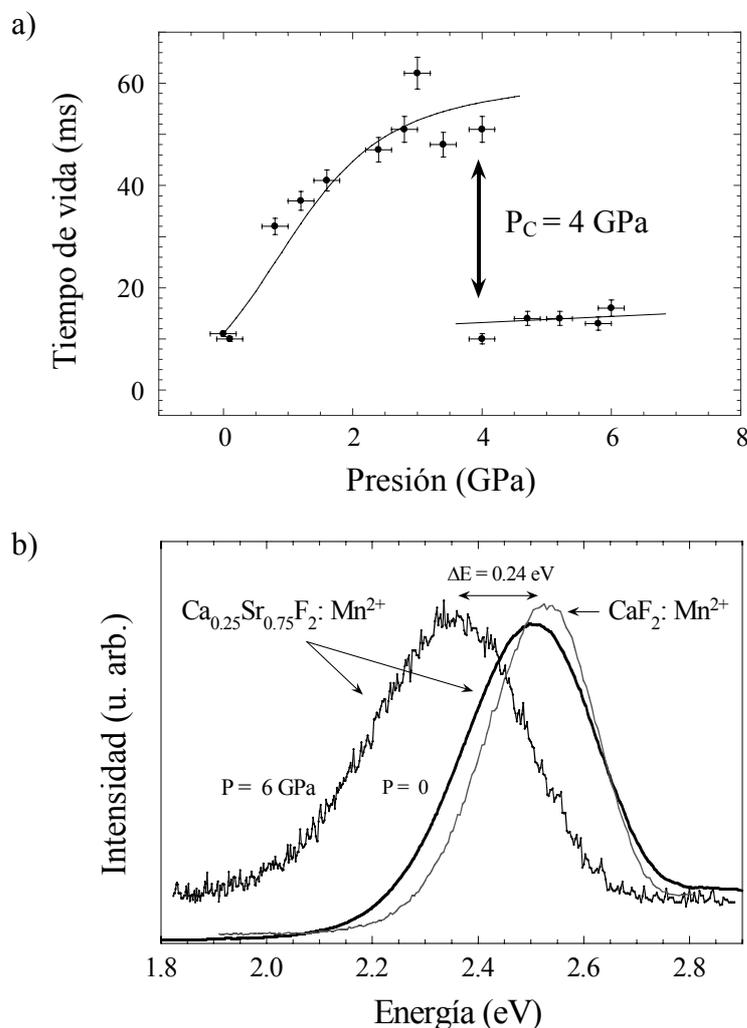
La interpretación propuesta se ve confirmada por el aumento de intensidad de luminiscencia que se produce en la transición a la fase tipo cotunita. El aumento de la fuerza de oscilador trae consigo una disminución del tiempo de vida radiativo y un aumento del número de  $\text{Mn}^{2+}$  excitados para una misma potencia de excitación, lo que acarrea una mayor intensidad de luminiscencia tal y como se observa experimentalmente. Las componentes no cúbicas del campo cristalino desdoblan, además, el estado excitado  ${}^4\text{T}_{1g}$  de manera que la luminiscencia se realiza preponderantemente desde el estado desdoblado de más baja energía, lo que explica el abrupto desplazamiento hacia el rojo de la banda de emisión, como veremos en detalle más adelante.

#### 4.1.3.3. $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$ .

El efecto de la transición de fase fluorita-cotunita en las propiedades ópticas del  $\text{Mn}^{2+}$  se pone también claramente de manifiesto en el cristal menos luminiscente de la serie  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  (figura 4.13).

Por otro lado, este compuesto resulta particularmente atractivo para estudiar la variación de la energía de activación al aumentar la presión (disminución del parámetro de malla para una misma composición química) ya que presenta la menor energía de activación de los procesos no radiativos de la serie luminiscente. Como hemos comprobado, la energía de activación disminuye al aumentar el parámetro de malla a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$ . Por tanto, el conocimiento de la variación de la energía de activación con la presión es crucial para dilucidar cual de los dos procesos: variación de

la composición química o del volumen de malla es el responsable de favorecer los fenómenos de desexcitación no radiativos a lo largo de la serie, es decir, de la disminución de  $E_a$  con  $x$ .



**Figura 4.13. (a)** Variación del tiempo de vida luminiscente del  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  con la presión. **(b)** Variación brusca del espectro de emisión debido a la transición de fase fluorita-cotunita. Se incluye el espectro de emisión del  $\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  a presión ambiente al objeto de comparar los desplazamientos en la serie y a lo largo de la transición de fase [GUTIÉRREZ, 2001].

La figura 4.13.a. muestra la variación  $\tau(P)$  en  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$ . Una importante propiedad que se observa es el sorprendente incremento del tiempo de vida fotoluminiscente de 16 a 50 ms que tiene lugar en el rango de presiones de 0 a 4 GPa, alcanzando a esta presión el valor del tiempo de vida del compuesto  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  en condiciones ambiente. El comportamiento  $\tau(P)$  en este intervalo de presiones se puede describir mediante la ecuación 4.12, reemplazando  $E_a(a)$  de la ecuación 4.13 por el

correspondiente valor  $E_a(P)$  obtenido a través de la ecuación de estado de Murnaghan [MURNAGHAN, 1937]

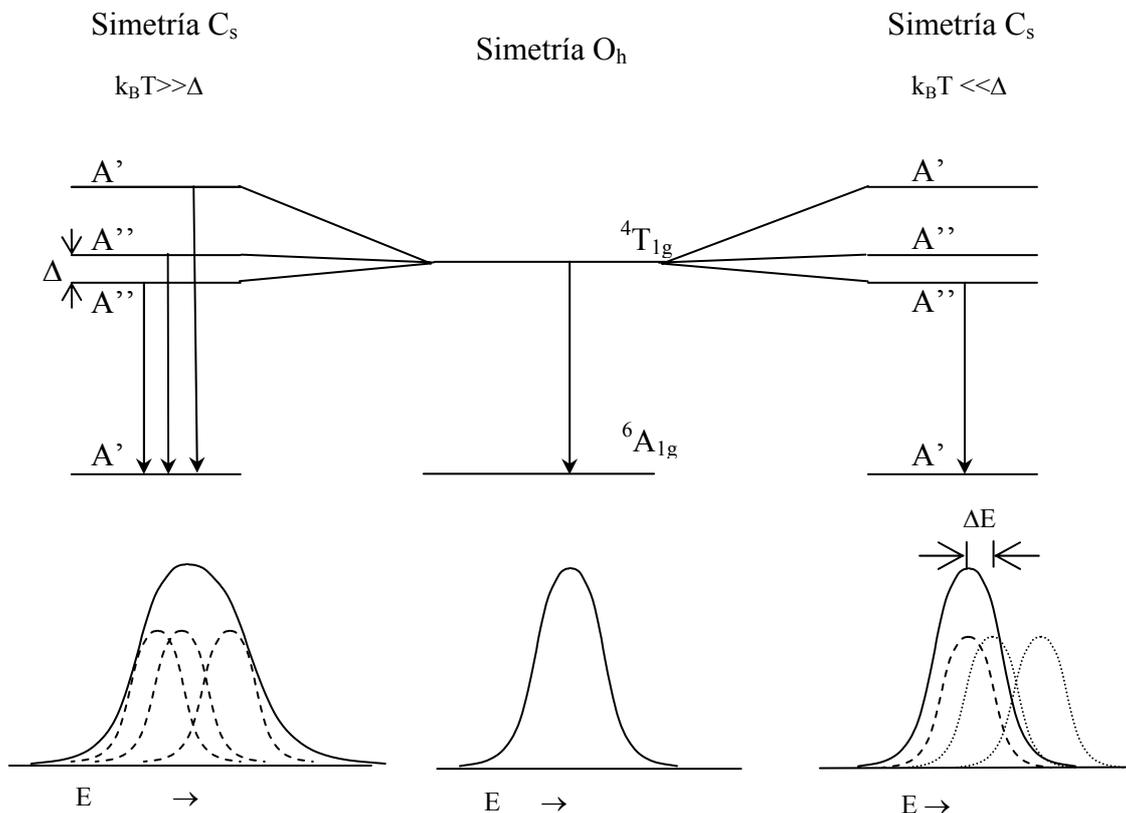
$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{-1/B'} \quad (4.23)$$

La línea de la figura 4.13.a ha sido calculada por este procedimiento usando  $V_0 = 5.46^3 \text{ \AA}^3$ ,  $B_0 = 73.4 \text{ GPa}$  y  $B' = 5$  (ver tablas 3.1 y 3.2 del capítulo 3) [KOUROUKLIS, 1986; GUTIÉRREZ, 1999]. Este valor del módulo de compresión  $B_0$  corresponde al valor interpolado entre los valores del  $\text{CaF}_2$  y  $\text{SrF}_2$  para  $x = 0.25$ . El acuerdo entre el valor calculado y el experimental indica claramente que  $E_a$  se escala con el volumen de malla del cristal independientemente de la composición. En conclusión, las variaciones de las energías de activación y factores preexponenciales característicos de los procesos no radiativos observadas a lo largo de la serie están relacionadas con el cambio en el volumen producido al remplazar  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$ .

Otro resultado importante es la brusca disminución del tiempo de vida de 60 a 14 ms por encima de 4 GPa. Sin embargo, esta disminución no va acompañada de una pérdida de luminiscencia como cabría esperar si esta disminución estuviera asociada a un aumento de la probabilidad de los fenómenos no radiativos en la transición de fase fluorita-cotunita. Por el contrario,  $I_{\text{lum}}(P)$  aumenta al aumentar la presión por encima de 4 GPa. Además de este cambio brusco en el tiempo de vida, el espectro sufre un fuerte desplazamiento hacia menores energías (*redshift*) de 0.24 eV, tal y como se muestra en la figura 4.13.b. De manera análoga a lo encontrado en el  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ , este comportamiento está asociado a la transición de fase fluorita-cotunita [SAMARA, 1976; KOUROUKLIS, 1986; TONKOV, 1992] de este sistema a  $P_C = 4.0 \text{ GPa}$  en compresión.

El desplazamiento hacia el rojo se interpreta como una consecuencia del campo cristalino de baja simetría de la fase tipo cotunita análogamente al caso del  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ . Aunque la distancia promedio local Mn-F puede incluso aumentar en la transición –aunque probablemente no sea éste el caso– como consecuencia del aumento del número de coordinación, la presencia de componentes del campo cristalino de baja simetría produce un desdoblamiento del nivel  $T_{1g}(\text{O}_h) \rightarrow A' + 2A''$  ( $C_s$ ) [ATKINS;

1986] tal y como se representa de forma esquemática en la figura 4.14. La luminiscencia tendrá lugar preferentemente desde el estado excitado de más baja energía, de acuerdo con la población de Boltzmann a la temperatura de observación. Aun cuando el centro de gravedad de los niveles esté situado a una mayor energía que en el estado  ${}^4\text{T}_{1g}$  en la fase fluorita antes de la transición, la banda de emisión se desplazará hacia menores energías si la diferencia de energía entre los estados desdoblados es mucho mayor que  $k_B T$ , ya que la luminiscencia se hará desde el estado de más baja energía. El desplazamiento de alrededor de 0.24 eV hacia menores energías observado en la transición de fase es consistente con este modelo puesto que  $\Delta E \sim 10k_B T$ , lo que pone de relieve las fuertes componentes de baja simetría del campo cristalino entorno al  $\text{Mn}^{2+}$  en la fase tipo cotunita.



**Figura 4.14.** Representación esquemática del desdoblamiento de energías del estado  ${}^4\text{T}_{1g}$  al reducir la simetría desde  $O_h$  a  $C_s$  con variaciones pequeñas de la distancia promedio Mn-F. En la parte inferior se representan los espectros de luminiscencia en los casos en los que el desdoblamiento es pequeño y grande en comparación con  $k_B T$ , y el espectro en ausencia de desdoblamiento. Obsérvese que la energía de la banda se reduce un valor  $\Delta E$  con respecto al caso  $O_h$  si  $k_B T \ll \Delta$ , como ocurre experimentalmente.

Estos campos de baja simetría son asimismo responsables de la fuerza de oscilador dipolar eléctrica de la transición  ${}^6\text{A}' \rightarrow {}^4\text{A}', {}^4\text{A}''$  (donde  $\text{A}'$  y  $\text{A}''$  son los estados que surgen del desdoblamiento de  ${}^4\text{T}_{1g}$  en  $\text{C}_s$ ) que se traduce en una disminución brusca del tiempo de vida y un aumento de la intensidad de luminiscencia en la transición proporcional a la disminución del tiempo de vida. Este resultado abre importantes expectativas para mejorar la eficiencia luminiscente de iones de transición en compuestos con estructura tipo fluorita e incrementar el rendimiento luminiscente de estos materiales.

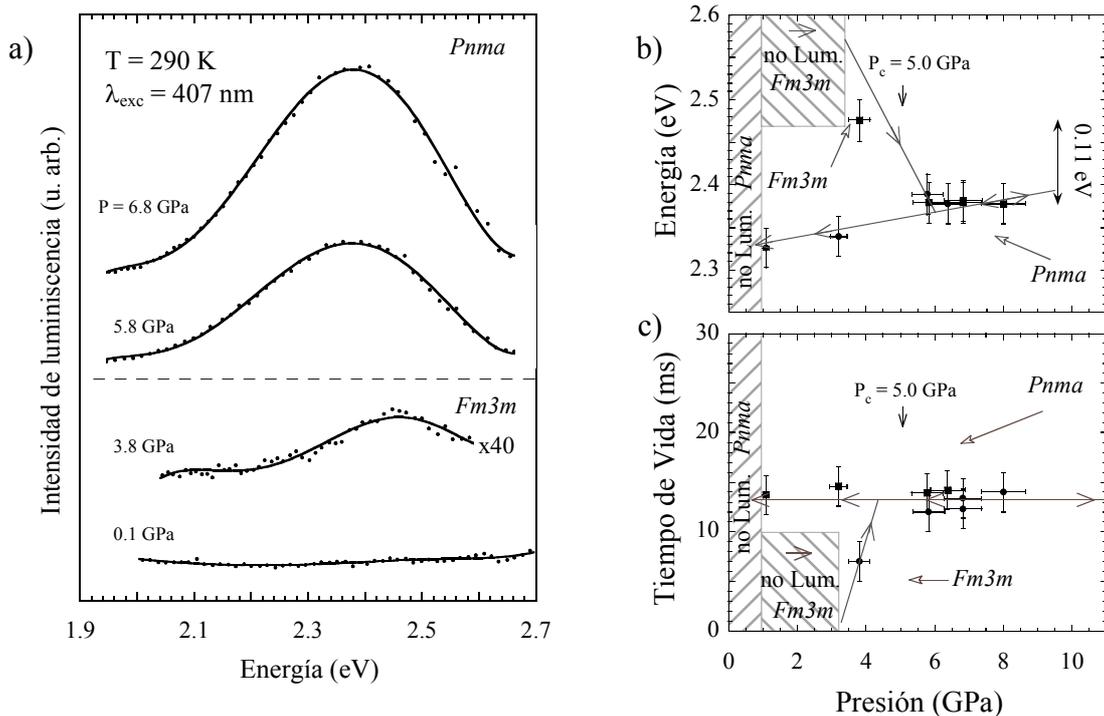
#### 4.1.3.4 $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ .

La trascendencia de la reducción de volumen en las propiedades luminiscentes del  $\text{Mn}^{2+}$  en los compuestos  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  y la transición de fase fluorita-cotunita, que como veíamos en el capítulo anterior, conllevaba una disminución del volumen entorno al 10% [TONKOV, 1992] en estos sistemas, acarrea importantes consecuencias en el comportamiento bajo presión de los cristales no luminiscentes de la serie de fluoritas [HERNÁNDEZ, 2003].

La aplicación de presión sobre el compuesto  $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$  provoca la aparición de la luminiscencia a presiones superiores a 3.8 GPa [HERNÁNDEZ, 2003]. La tenue luminiscencia es verde ( $E = 2.47$  eV) y su aparición tiene lugar antes de la transición de fase a la estructura tipo cotunita ( $P_C = 5.2$  GPa) [KOUROUKLIS, 1986]. El tiempo de vida luminiscente a esta presión es de 8 ms. La aparición de luminiscencia a  $P = 3.8$  GPa presenta una estrecha correlación con el aumento de la energía de activación al disminuir el parámetro de malla, de manera análoga a como ocurría en el compuesto  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ .

Tras la transición de fase fluorita-cotunita y de acuerdo con el cambio en el campo cristalino local entorno al  $\text{Mn}^{2+}$ , la luminiscencia inducida por presión en el  $\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$  sufre un corrimiento hacia el rojo de 0.11 eV. Además, la intensidad de la banda aumenta significativamente por el aumento de la fuerza de oscilador de la transición  ${}^6\text{A}_1 \leftrightarrow {}^4\text{T}_1$  debido a la pérdida de centro de inversión del complejo de  $\text{Mn}^{2+}$  en la fase tipo cotunita. El tiempo de vida luminiscente, sin embargo, no disminuye como en el caso de otros compuestos luminiscentes al cambiar de fase, sino que en este caso, pasa de 8 ms

en la fase fluorita a 14 ms en la fase tipo cotunita. No obstante, este tiempo de vida es similar al observado en los otros materiales en la fase tipo cotunita, lo que sugiere que el valor de 8 ms medido en la fase fluorita es consecuencia de la reducción provocada por los procesos de desexcitación no radiativa en esta fase. Los procesos que dominan la desexcitación en la fase tipo cotunita son los procesos radiativos, de manera que los no radiativos son en buena parte anulados tras la transición de fase. Si pensamos en la correlación existente entre la energía de activación,  $E_a$ , y el parámetro preexponencial,  $p$ , con el volumen de la malla observamos que la reducción de volumen adicional,  $\Delta V/V = 10\%$ , que tiene lugar en la transición de fase supone un drástico aumento de  $w_{nr} = p \exp(-E_a/k_B T)$  en virtud de la ecuación 4.16. De este modo, el término dominante para la probabilidad de desexcitación en la fase tipo cotunita pasa a ser el correspondiente a los procesos radiativos, cuyo valor, además, ha aumentado por la pérdida del centro de simetría.



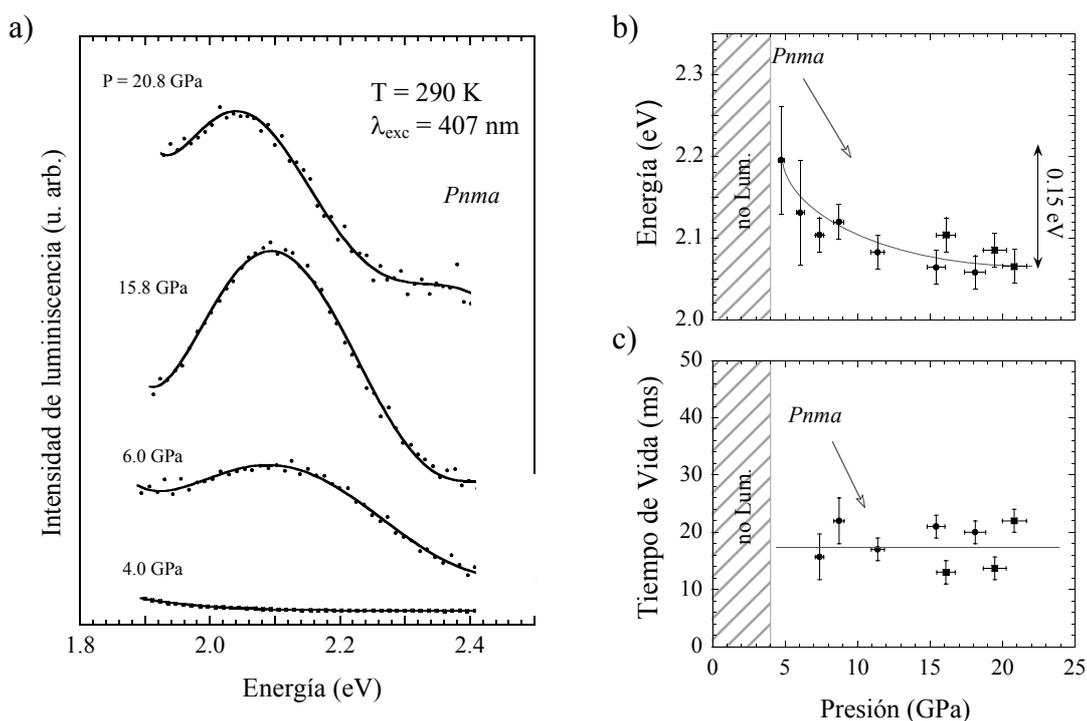
**Figura 4.15.** (a) Variación con la presión de los espectros de luminiscencia del  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$ , no luminiscente en condiciones normales. Obsérvese que la luminiscencia se induce débilmente al aumentar la presión antes de la transición de fase. (b) Variación de la energía del máximo de la banda de luminiscencia y (c) variación del tiempo de vida con la presión.

Al disminuir la presión desde la fase tipo cotunita, ésta permanece estable en un amplio intervalo de presiones debido a la histéresis. Por consiguiente, la luminiscencia del  $\text{Mn}^{2+}$

sigue observándose en un rango más amplio de presiones que en el proceso de subida, pudiéndose detectar en  $E = 2.32$  eV a 1.7 GPa, presión a la que tiene lugar la transición inversa cotunita-fluorita [KOUROUKLIS, 1986]. El compuesto deja de ser luminiscente en la fase tipo fluorita recuperando las condiciones iniciales.

#### 4.1.3.5 $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ .

El fluoruro de bario impurificado con manganeso es un compuesto en el que los iones  $\text{Mn}^{2+}$  aislados no son luminiscentes ni a temperatura ambiente ni a bajas temperaturas a presión ambiente. Como consecuencia del conocimiento adquirido de los procesos de desexcitación no radiativos en la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0 - 1$ ), hemos logrado transformar este material en luminiscente aplicando presión. El cristal se vuelve luminiscente al aumentar la presión por encima de 6 GPa (Fig. 4.16), presentando un espectro de emisión caracterizado por una luminiscencia roja ( $E = 2.12$  eV) con un tiempo de vida asociado de 14 ms [HERNÁNDEZ, 2003].



**Figura 4.16. (a)** Variación de los espectros de luminiscencia del cristal  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  con la presión a temperatura ambiente. Obsérvese que el cristal se vuelve luminiscente a  $P = 6$  GPa. Esta presión es superior a la presión de transición de fase fluorita-cotunita ( $P_C = 1.7$  GPa). **(b)** Variación de la energía del máximo de la banda de luminiscencia y **(c)** variación del tiempo de vida luminiscente con la presión.

En este caso, la reducción del parámetro de malla a 6 GPa que obtenemos a partir de la ecuación de estado del cristal (4.23),  $\Delta a = -0.16 \text{ \AA}$ ,  $[a(6 \text{ GPa}) = 6.035 \text{ \AA}]$  resulta insuficiente para amentar la energía de activación  $E_a$  hasta valores que permitan detectar luminiscencia. Por lo tanto, resulta imprescindible tener en cuenta la reducción adicional de volumen del 8 % en la transición de fase fluorita-cotunita a  $P_C = 1.7 \text{ GPa}$  [SAMARA, 1976]. Obsérvese que la banda de emisión se desplaza hacia menores energías con la presión. La variación es  $\Delta E = 0.15 \text{ eV}$  en el intervalo 0 – 22 GPa mientras que el tiempo de vida permanece prácticamente constante,  $\tau \sim 15 \text{ ms}$ , en dicho intervalo. Este comportamiento es análogo al encontrado en el caso de los cristales de la serie en la fase tipo cotunita de alta presión.

#### 4.1.4. Comportamiento general de los compuestos $\text{MF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Ecuación única para el tiempo de vida y la eficiencia luminiscente.

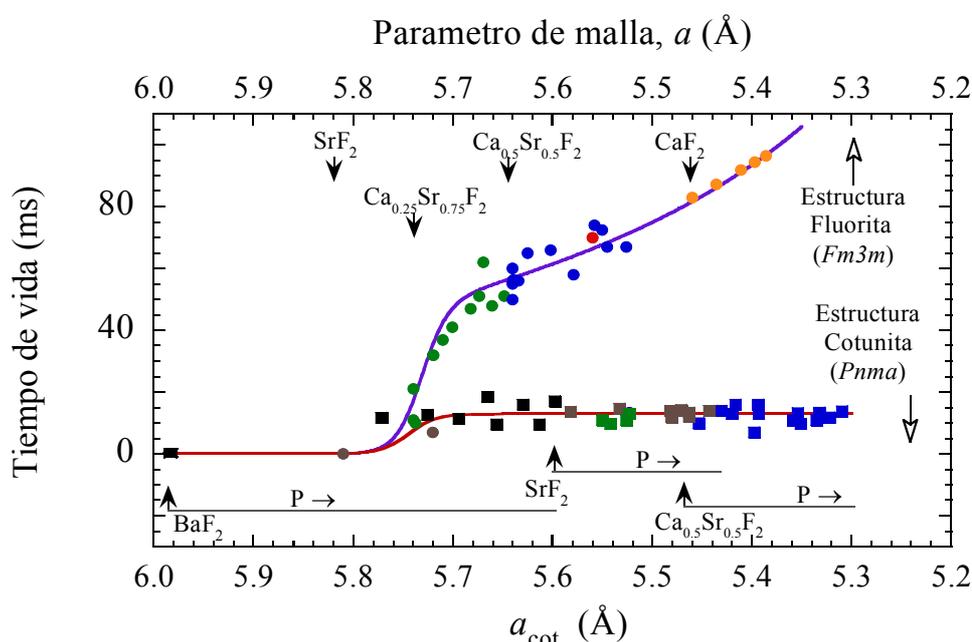
El comportamiento bajo presión de la luminiscencia de los cristales  $\text{MF}_2:\text{Mn}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) estudiados y las diluciones correspondientes  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  sugiere la existencia de una estrecha correlación entre la reducción del volumen y la disminución de los procesos de desexcitación no radiativos.

En la figura 4.17 se representa el tiempo de vida luminiscente de cada uno de los cristales de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{BaF}_2:\text{Mn}^{2+}$  a temperatura ambiente, en función del parámetro de malla correspondiente. Dicho parámetro se ha obtenido a través de la relación entre el parámetro de malla y la composición  $[a (\text{ \AA}) = 5.46 + 0.35 x]$  y de la ecuación de estado de Murnaghan [MURNAGHAN, 1937] para las experiencias de presión. Para ello se han empleado los parámetros  $V_0$ ,  $B_0$  y  $B'$  adecuados, obtenidos interpolando convenientemente los parámetros que se dan las tablas 3.1, 3.2 y 3.3. También se han incluido los valores del tiempo de vida para la fase tipo cotunita de alta presión, en función de un parámetro de malla efectivo obtenido renormalizando el volumen de la malla cotunita:  $a = \left(\frac{abc}{2}\right)^{1/3}$ , donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de malla ortorrómbicos de la fase tipo cotunita y el factor  $\frac{1}{2}$  proviene del cociente de fórmulas en cada malla  $z_{\text{flu}}/z_{\text{cot}}$ . Los valores de este parámetro incluyen implícitamente la reducción

de volumen debido a la presión y la reducción adicional debido al colapso de volumen que tiene lugar en el punto crítico de la transición de fase de primer orden.

La variación de los tiempos de vida representados en la figura 4.17 se ha descrito mediante una única ecuación con independencia de la fase, fluorita o cotunita:

$$\tau^{-1}(a, T) = \underbrace{\tau_0^{-1} + \tau_{\text{DE}}^{-1}(a)}_{\tau_{\text{R}}^{-1}(a, T)} \cdot \underbrace{\text{Coth} \frac{\hbar\omega_u(a)}{2k_{\text{B}}T}}_{\tau_{\text{NR}}^{-1}(a, T)} + p(a) e^{-E_a(a)/k_{\text{B}}T} \quad (4.24)$$



**Figura 4.17.** Variación del tiempo de vida a lo largo de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  (en colores), incluyendo las variaciones en presión, que han sido renormalizadas mediante las ecuaciones de estado al parámetro de malla de la fase tipo fluorita,  $a$ , (círculos) o al parámetro de malla efectivo de la fase tipo cotunita,  $a_{\text{cot}}$  (cuadrados, ver texto).

En esta ecuación, única para toda la serie química  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  con independencia de la fase tipo fluorita o cotunita, se tienen en cuenta tanto los procesos de desexcitación radiativos,  $\tau_{\text{R}}^{-1}(a, T)$ , como los no radiativos,  $\tau_{\text{NR}}^{-1}(a, T)$ . Las curvas que se representan en la figura 4.17 se han obtenido para una variación de la energía de activación,  $E_a(a)$ , y del parámetro pre-exponencial,  $p(a)$  dados por las ecuaciones 4.13 y 4.14, respectivamente, considerados independientes de la fase. No obstante, el valor de la probabilidad de desexcitación radiativa,  $\tau_{\text{R}}^{-1}(a, T)$ , cambia dependiendo de la

diferente naturaleza de cada fase debido a la diferente simetría local que presentan entorno al  $\text{Mn}^{2+}$ . De esta forma, las curvas de la figura 4.17 se han trazado utilizando unos valores  $\tau_0^{-1} = 2.6 \text{ s}^{-1}$  y  $\tau_{\text{ED}}^{-1} = 3.5 - 0.16 P$  (en unidades de  $\text{s}^{-1}$  y GPa) para la fase tipo fluorita (curva violeta) y  $\tau_0^{-1} = 77.5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_0^{-1} \gg \tau_{\text{DE}}^{-1}$  para la fase tipo cotunita (curva granate) [RODRÍGUEZ, 2003].

El aumento de  $\tau_{\text{R}}^{-1}$  en la fase tipo cotunita (reducción de  $\tau_{\text{R}}$ ) es debido a las componentes no centrosimétricas del campo cristalino en la coordinación 9 del sitio catiónico. Este incremento de la probabilidad de transición dipolar eléctrica reduce el tiempo de vida  $\tau(P) \equiv \tau(a)$  y aumenta  $I_{\text{lum}}(P) \equiv I_{\text{lum}}(a)$ , debido al aumento de la fuerza de oscilador DE.

La variación del tiempo de vida encontrada en la figura 4.17 o descrita a partir de la ecuación 4.24 indica la existencia de un parámetro de malla crítico,  $a_{\text{crit}} \sim 5.75 \text{ \AA}$ , para la existencia de luminiscencia en estos sistemas a temperatura ambiente. Este punto está asociado a un volumen crítico,  $v_{\text{crítico}} = 29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , de tal manera que el ión  $\text{Mn}^{2+}$  será luminiscente a temperatura ambiente siempre y cuando el volumen del sitio catiónico sea inferior a  $v_{\text{crit}}$ . Mediante la presente investigación se ha establecido que en estos sistemas los procesos de desexcitación no radiativa no dependen de la naturaleza química del compuesto ni de la coordinación local del ión, sino que dependen fundamentalmente del volumen de la malla en la que es introducido el ión  $\text{Mn}^{2+}$ . De esta forma, el  $\text{Mn}^{2+}$  será luminiscente en cualquiera de las dos fases con la única condición de que  $v_{\text{malla}} < v_{\text{crítico}}$ .

Las variaciones del parámetro la energía de activación y del parámetro pre-exponencial para estos sistemas que provocan la desaparición de la luminiscencia en compuestos con un parámetro de malla mayor que  $a_{\text{crit}} \sim 5.75 \text{ \AA}$  conforme a la ecuación 4.24 son debidas a cambios en el volumen. La disminución de  $E_a$  al aumentar el tamaño del catión se relaciona directamente con el aumento del acoplamiento electrón-vibración de los modos responsables del desplazamiento de las curvas configuracionales (figuras 4.5, 4.18). Por otro lado, los cálculos sugieren que la variación del parámetro pre-exponencial está relacionada con el aumento del acoplamiento electrón-vibración de tipo Jahn-Teller en el estado excitado  ${}^4\text{T}_{1g}$  al aumentar el tamaño del catión o el

volumen de malla. Este aumento hace que la interacción espín órbita responsable de la transición electrónica  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  vía no radiativa se vea reducida a consecuencia del denominado efecto Ham y por tanto el factor  $p(a)$  disminuya al aumentar el volumen tal y como se observa experimentalmente.

#### 4.1.5. Limitaciones de la aproximación armónica. Discusión.

La comprensión microscópica de los fenómenos de desexcitación multifonónica requiere el uso modelos mecánico-cuánticos. Para ello desarrollaremos un modelo basado en la aproximación armónica con un único modo de vibración acoplado al estado  ${}^4\text{T}_{1g}$ .

El cálculo de la probabilidad de transición desde el nivel  ${}^4\text{T}_{1g}$  al  ${}^6\text{A}_{1g}$  contiene dos partes: por un lado la probabilidad de transición puramente radiativa con emisión de un fotón,  $\tau_{\text{R}}^{-1}$ , y por otro lado la desexcitación no radiativa multifonónica,  $\tau_{\text{NR}}^{-1}$ , en la que la desexcitación se produce mediante la creación de tantos cuantos vibracionales como sean necesarios para equilibrar la energía  $E_{\text{ZPL}} = p\hbar\omega$ .

$$\tau^{-1}(\text{T}) = \tau_{\text{R}}^{-1}(\text{T}) + \tau_{\text{NR}}^{-1}(\text{T}) \quad (4.25)$$

El primer término,  $\tau_{\text{R}}^{-1}(\text{T})$ , consta de dos partes:

$$\tau_{\text{R}}^{-1}(\text{T}) = \tau_0^{-1} + \tau_{\text{DE}}^{-1} \text{Coth} \frac{\hbar\omega_{\text{u}}}{2k_{\text{B}}\text{T}} \quad (4.26)$$

El término  $\tau_0^{-1}$  contiene los mecanismos de DM y DE debido a distorsiones estáticas no centrosimétricas de campo cristalino, y el otro es un término dinámico, dependiente explícitamente de la temperatura y que da cuenta de la probabilidad de transición DE inducida por acoplamiento con modos de vibración impares de energía  $\hbar\omega_{\text{u}}$ . Este término es el responsable de la disminución del tiempo de vida al aumentar la

temperatura observada en complejos centrosimétricos aun cuando los fenómenos de desexcitación no radiativa están ausentes.

La probabilidad de transición no radiativa,  $\tau_{\text{NR}}^{-1}(T)$ , está asociada con la probabilidad de transición entre dos estados vibrónicos de la misma energía pertenecientes a los estados electrónicos fundamental y excitado, respectivamente (figura 4.18). La probabilidad de transición entre los distintos estados vibrónicos que cumplen esta condición se describe a partir de la regla de oro de Fermi mediante la expresión:

$$\tau_{\text{NR}}^{-1}(T) = P_{\text{el}}^{(\text{nr})} \sum_{\substack{m=0 \\ n=p+m}}^{\infty} p_m(T) |\langle \chi_m^{(\text{ex})} | \chi_n^{(\text{f})} \rangle|^2 \quad (4.27)$$

Los niveles  $n$  y  $m$  cumplen, de acuerdo con la conservación de la energía,

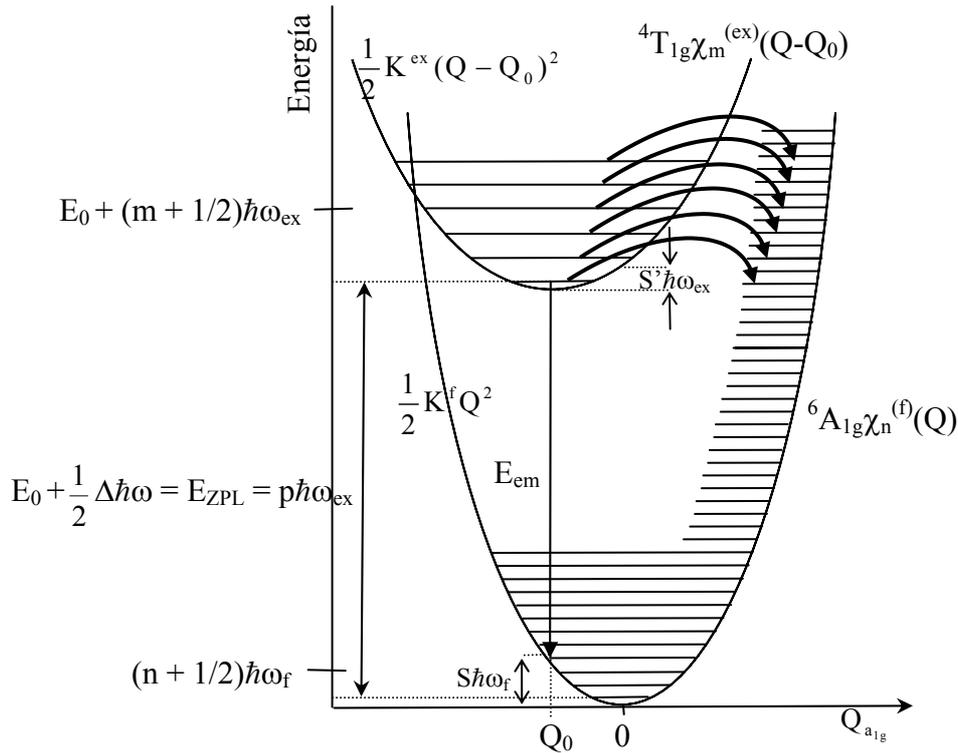
$$n\hbar\omega_f = E_{\text{ZPL}} + m\hbar\omega_{\text{ex}} = (p + m)\hbar\omega_{\text{ex}} \Rightarrow n = \frac{\omega_{\text{ex}}}{\omega_f}(p + n), \text{ siendo } p \text{ es el número de}$$

cuantos vibracionales necesarios para *puentear* la transición electrónica,  $\frac{\omega_{\text{ex}}}{\omega_f}$  es el

cociente de frecuencias de vibración del modo acoplado con el estado electrónico excitado y fundamental (figura 4.18). El factor  $p_m(T)$  representa la población del  $m$ -ésimo nivel vibracional del estado excitado a una temperatura dada:

$$p_m(T) = \frac{e^{-\frac{m\hbar\omega_{\text{ex}}}{k_B T}}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{j\hbar\omega_{\text{ex}}}{k_B T}}} \quad (4.28)$$

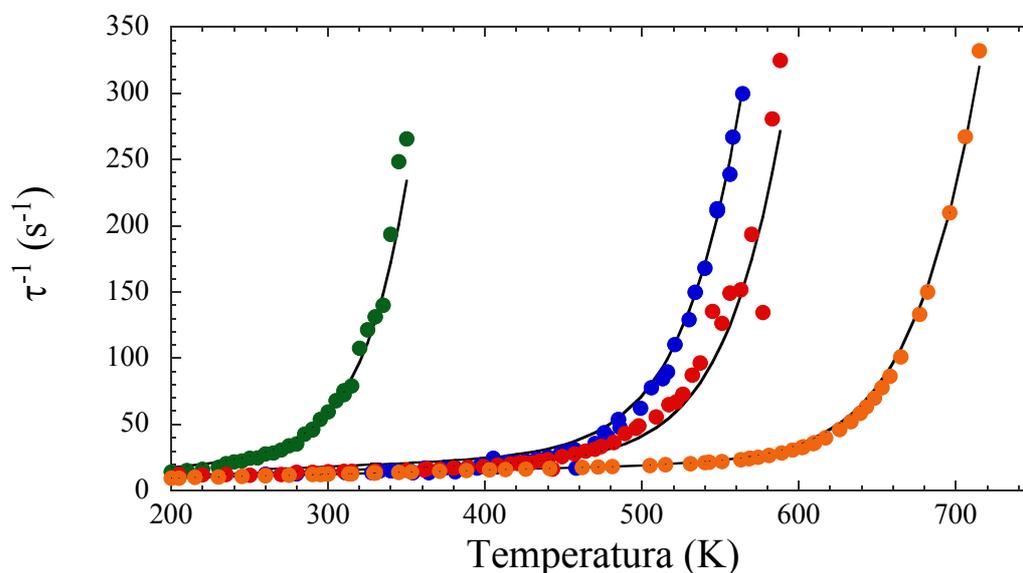
El factor  $|\langle \chi_m^{(\text{ex})} | \chi_n^{(\text{f})} \rangle|^2$  es el denominado factor de Franck-Condon y representa la probabilidad de *tunneling* entre los estados vibracionales  $n$  y  $m$  asociados a estados electrónicos diferentes.  $P_{\text{el}}^{(\text{nr})}$  representa el término de probabilidad puramente electrónica de la interacción responsable de la transición electrónica  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ . Estrictamente hablando,  $P_{\text{el}}^{(\text{nr})}$  contendría también los factores de Franck-Condon asociados a los modos vibracionales acoplados al estado  ${}^4\text{T}_{1g}$  (modos Jahn-Teller). En esta aproximación sólo se considera acoplamiento a un modo,  $a_{1g}$ .



**Figura 4.18.** Diagrama configuracional en la aproximación armónica a un solo modo,  $a_{1g}$ . Las transiciones no radiativas desde los distintos niveles vibracionales del estado excitado  ${}^4T_{1g}$ ,  $m$ , a los correspondientes niveles del estado fundamental  ${}^6A_{1g}$ ,  $n$ , están representadas mediante flechas curvas de línea gruesa y cumplen la condición  $n = \frac{\omega_{ex}}{\omega_f}(p + n)$ , con  $p = E_{ZPL}/\hbar\omega_{ex}$ . La probabilidad total del proceso viene dada por la ecuación 3.31, que considera la población térmica de los distintos niveles vibracionales.

Los términos de probabilidad radiativa y no radiativa y su dependencia con la temperatura,  $\tau_R^{-1}(T)$  y  $\tau_{NR}^{-1}(T)$ , pueden obtenerse a partir de la variación con la temperatura del tiempo de vida luminiscente, ajustando la expresión  $\tau^{-1}(T) = \tau_R^{-1}(T) + \tau_{NR}^{-1}(T)$  a los datos experimentales. Dicho ajuste se realizó mediante un programa implementado en MATLAB con este fin. En el ajuste (fig. 4.19) se ha utilizado para  $\tau_R^{-1}$  la variación dada por la ecuación 4.26 con los parámetros  $\tau_0^{-1}$ ,  $\tau_{DE}^{-1}$  y  $\hbar\omega_u$  obtenidos en los apartados anteriores, por lo que únicamente es necesario ajustar los parámetros que intervienen en  $\tau_{NR}^{-1}$  (ec. 4.27). Por consiguiente los únicos parámetros del ajuste son  $P_{el}^{(nr)}$  y el cociente entre frecuencias del estado excitado y fundamental,  $\omega_{ex}/\omega_f$ , puesto que los factores de Franck-Condon son de tipo geométrico y se pueden calcular

analíticamente dentro de la aproximación armónica mediante la integral de solapamiento de las funciones de onda de dos osciladores desplazados  $Q_0$ . Este aspecto está implementado en una rutina del programa de ajuste y se puede modificar con el fin de cambiar el modelo de las oscilaciones. Los dos osciladores armónicos cuánticos correspondientes a los estados electrónicos fundamental y excitado son las autofunciones para un potencial armónico del tipo  $V_f = \frac{1}{2}K^f Q^2$  y  $V_{\text{ex}} = E_{\text{ZPL}} + \frac{1}{2}K^{\text{ex}}(Q - Q_0)^2$ , potenciales desplazados un valor  $Q_0$ , tal y como se muestra en la figura 4.18. Los parámetros  $K^f$ ,  $K^{\text{ex}}$  y  $Q_0$  se pueden determinar a partir de las medidas espectroscópicas.

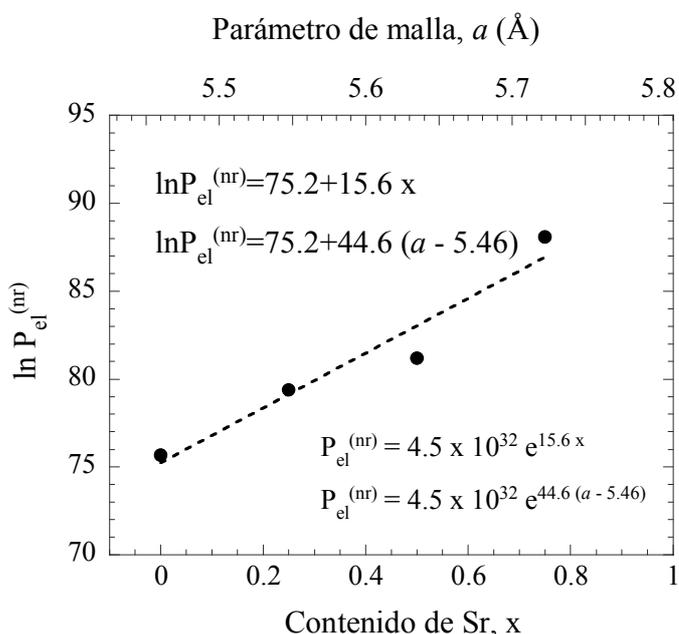


**Figura 4.19.** Medidas de la inversa del tiempo de vida fotoluminiscente para los cristales de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  y ajuste de los datos mediante el modelo cuántico armónico a una única coordenada configuracional,  $Q_{\text{alg}}$  (ec. 4.25, 4.26, 4.27, 4.28).

Los parámetros obtenidos con este modelo se incluyen en la tabla 4.8. La figura 4.20 muestra la variación del logaritmo del término electrónico de la interacción en función de la fracción de Sr,  $x$ .

x	$\omega_{\text{ex}}/\omega_{\text{f}}$	$P_{\text{el}}^{(\text{nr})}$
0	1.4	$7.3 \times 10^{32} \text{ s}^{-1}$
0.25	1.4	$1.4 \times 10^{34} \text{ s}^{-1}$
0.50	1.4	$1.8 \times 10^{35} \text{ s}^{-1}$
0.75	1.4	$3.0 \times 10^{38} \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.8.** Cocientes de frecuencias de vibración entre los estados excitado y fundamental,  $\omega_{\text{ex}}/\omega_{\text{f}}$ , y contribuciones electrónicas a la probabilidad de desexcitación no radiativa  $P_{\text{el}}^{(\text{nr})}$  a lo largo de la serie de fluoritas obtenidos a partir del ajuste al modelo armónico de un único modo. Obsérvese que el cociente de frecuencias obtenido del ajuste es idéntico para todos los cristales de la serie estudiados.



**Figura 4.20.** Logaritmo de los coeficientes electrónicos de probabilidad de transición no radiativa,  $P_{\text{el}}^{(\text{nr})}$ , en función de  $x$  y  $a$  para la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$ . La recta es un ajuste lineal de mínimos cuadrados.

Los valores obtenidos para el cociente de frecuencias son los mismos para todos los compuestos de la serie, lo que indica que el modo efectivo armónico, en este modelo, se “endurece” en el estado excitado un 40 % respecto a la frecuencia del estado fundamental con independencia del contenido de estroncio; esto es, aumenta la frecuencia un 40 % respecto a la frecuencia del estado fundamental coherentemente con

el acoplamiento electrón-vibración  $\frac{\partial E(^4\Gamma_i)}{\partial Q} > 0$  para la transición  $^4T_{1g} \rightarrow ^6A_{1g}$ . Este

resultado está de acuerdo con los diagramas de Tanabe-Sugano  $\left( \frac{\partial E(^4T_{1g})}{\partial 10Dq} < 0 \right)$ .

La parte electrónica de la desexcitación no radiativa aumenta con una dependencia aproximadamente exponencial al aumentar el contenido de estroncio, o el volumen de malla al pasar de un cristal a otro a lo largo de la serie estudiada.

Siendo  $P_{\text{el}}^{(\text{nr})}$  proporcional al valor del elemento de matriz electrónico  $|\langle {}^4\text{T}_{1g} | H_{\text{int}}^{\text{el},(\text{nr})} | {}^6\text{A}_{1g} \rangle|^2$ , los valores encontrados de  $P_{\text{el}}^{(\text{nr})}$  son varios órdenes de magnitud superior a los valores que se obtienen al considerar mecanismos de interacción electrónica típicos de los procesos de relajación en los complejos de transición  $\tau^{-1} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$  para la interacción espín órbita ( $\xi \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) [GRIFFITH, 1961; STURGE, 1973; REBER, 1990]. Este hecho sugiere que el solapamiento entre las funciones de onda vibracionales de los niveles en juego debe ser mucho mayor de lo que se obtiene mediante la aproximación a un solo modo armónico [JARMAN, 1953; STURGE, 1992]. En conclusión, pensamos que los términos anarmónicos y modos distintos del modo  $a_{1g}$  pueden desempeñar un papel importante en estos procesos a la hora de proporcionar estados dinámicos que favorezcan el *tunnelling* entre los estados vibrónicos. De esta manera la contribución electrónica sería mucho menor y más cercana a la que esperaríamos al considerar valores de la interacción electrónica espín-órbita, responsable de la transición no radiativa  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ . Primeras estimaciones de la energía de activación,  $E_a$ , y del modelo cuántico empleando curvas de configuración anarmónicas proporcionan valores compatibles con las energías de activación obtenidas por los ajustes realizados de los datos experimentales.

Por otra parte, consideremos los modos de vibración  $e_g$  y  $t_{2g}$  que contribuyen a la reducción efectiva de la interacción espín-órbita:

$$\begin{aligned} \langle {}^6\text{A}_{1g} \chi^{\text{vibr}(f)} | H_{\text{SO}} | {}^4\text{T}_{1g} \chi^{\text{vibr}(\text{ex})} \rangle (0 \text{ K}) &= \langle {}^6\text{A}_{1g} | H_{\text{SO}} | {}^4\text{T}_{1g} \rangle \langle \chi_{a_{1g}}^n(Q^f) | \chi_{a_{1g}}^0(Q^{\text{ex}}) \rangle \cdot \\ &\cdot \prod_{i=\theta, \varepsilon} \langle \chi_{e_g}^0(Q_i^f) | \chi_{e_g}^0(Q_i^{\text{ex}}) \rangle \prod_{i=\eta, \xi, \mu} \langle \chi_{t_{2g}}^0(Q_i^f) | \chi_{t_{2g}}^0(Q_i^{\text{ex}}) \rangle \end{aligned} \quad (4.29)$$

Dado que el estado excitado  ${}^4\text{T}_{1g}$  es Jahn-Teller, existe un acoplamiento lineal distinto de cero tanto para los modos de vibración  $e_g$  como para  $t_{2g}$  haciendo que los mínimos de

energía entre  ${}^6\text{A}_{1g}$  y  ${}^4\text{T}_{1g}$  en los espacios  $Q_0$ ,  $Q_\epsilon$  y  $Q_\eta$ ,  $Q_\mu$ ,  $Q_\xi$  no estén en  $Q = 0$ , sino que se trata de osciladores desplazados.

La probabilidad de desexcitación desde el estado  ${}^4\text{T}_{1g}$  al  ${}^6\text{A}_{1g}$  vía no radiativa involucra un tránsito entre niveles vibrónicos para el modo  $a_{1g}$  desde  $m = 0 \rightarrow E_{\text{ZPL}} / \hbar\omega_{a_{1g}}$  y para los modos  $e_g$  y  $t_{2g}$  desde  $m = 0 \rightarrow n = 0$  pero teniendo en cuenta que se trata de osciladores desplazados:

$$\tau_{\text{NR}}^{-1}(0 \text{ K}) \propto \left| \left\langle {}^6\text{A}_{1g} \chi^{\text{vibr}(f)} \middle| H_{\text{SO}} \middle| {}^4\text{T}_{1g} \chi^{\text{vibr}(\text{ex})} \right\rangle \right|^2 (0 \text{ K}) \propto P'_{\text{el}}{}^{(\text{nr})} \times \quad (4.30)$$

$$\times \left| \left\langle \chi_{a_{1g}}^{n_f=E_{\text{ZPL}}/\hbar\omega_{a_{1g}}}(Q^f) \middle| \chi_{a_{1g}}^0(Q^{\text{ex}}) \right\rangle \right|^2 \cdot \left| \left\langle \chi_{e_g}^0(Q^f) \middle| \chi_{e_g}^0(Q^{\text{ex}}) \right\rangle \right|^2 \cdot \left| \left\langle \chi_{t_{2g}}^0(Q^f) \middle| \chi_{t_{2g}}^0(Q^{\text{ex}}) \right\rangle \right|^2$$

siendo  $P'_{\text{el}}{}^{(\text{nr})}$  la parte puramente electrónica de la interacción, en este caso independiente de los acoplamiento con los modos Jahn-Teller:

$$P'_{\text{el}}{}^{(\text{nr})} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle {}^6\text{A}_{1g} \middle| H_{\text{SO}} \middle| {}^4\text{T}_{1g} \right\rangle \right|^2 \delta(E - E_f) \quad (4.31)$$

El primer término vibrónico, factor de Franck-Condon del modo  $a_{1g}$

$$\left| \left\langle \chi_{a_{1g}}^{n_f=E_{\text{ZPL}}/\hbar\omega_{a_{1g}}}(Q^f) \middle| \chi_{a_{1g}}^0(Q^{\text{ex}}) \right\rangle \right|^2 = \frac{S_{a_{1g}}^{n_f}}{n_f!} e^{-S_{a_{1g}}},$$

es el principal responsable de la

dependencia de la probabilidad  $\tau^{-1}(T)$  suponiendo que el solapamiento vibrónico debido a los modos  $e_g$  y  $t_{2g}$  a  $T \neq 0$  es similar a  $T = 0$ . En tal caso, al aumentar la temperatura, aumenta la población de niveles vibracionales de mayor energía,  $\chi_{a_{1g}}^{m'>0}$ , cuyo solapamiento con los niveles vibracionales del estado fundamental es mayor. Esto supone un aumento de la probabilidad de transición del estado  ${}^4\text{T}_{1g}$  al estado  ${}^6\text{A}_{1g}$ . En el límite de acoplamiento fuerte, el comportamiento  $\tau^{-1}(T)$  proporcionado por el solapamiento de funciones vibrónicas se puede describir de manera precisa (ver capítulo 2, sección 2.7.2, [STRUCK, 1975]) mediante el término de Mott,  $\tau^{-1}(T) = p \cdot \exp(-E_a/k_B T)$ , siendo  $E_a$  la energía de activación del proceso, que coincide en un modelo de acoplamiento a una coordenada,  $Q_a$ , con la diferencia de energía entre el punto de cruce de las parábolas y el mínimo del estado excitado (figura 4.5, 4.18.).

Por otro lado, aparte de la dependencia con la temperatura, es necesario tener presente que los solapamientos  $\langle \chi_i^0(Q^f) | \chi_i^0(Q^{\text{ex}}) \rangle$  pueden variar al cambiar el volumen del sistema, al variar el acoplamiento electrón-fonón [STURGE, 1973; HENDERSON, 1989] incluso a 0 K. Este aspecto del modelo es el más relevante a la hora de explicar las variaciones a lo largo de la serie de fluoritas de la interacción responsable de la transición no radiativa, incluyendo los efectos del acoplamiento electrón-fonón y su dependencia con el volumen del cristal, o la distancia Mn-F. Esta información está contenida en el factor pre-exponencial del modelo de Mott. Aunque  $p$  y  $\tau^{-1}(0 \text{ K})$  no son iguales, ambos parámetros son proporcionales en el límite de acoplamiento fuerte y por tanto deben tener dependencias relativas con el volumen similares.

$$\tau_{\text{NR}}^{-1}(0 \text{ K}) \propto P'_{\text{el}}{}^{(\text{nr})} \cdot \frac{S^{\text{nr}}}{n_f!} e^{-3S_t} e^{-2S_e} e^{-S_a} \propto P'_{\text{el}}{}^{(\text{nr})} \exp(-3S_t - 2S_e - S_a) \cdot \frac{S^{\text{nr}}}{n_f!} \quad (4.32)$$

Consideremos sólo las variaciones exponenciales, mucho más importantes que las variaciones de  $S^{\text{nr}} / n_f!$  y que la variación de  $P'_{\text{el}}{}^{(\text{nr})}$  que, en general será mucho menor que en el modelo a un único modo,  $\Delta P'_{\text{el}}{}^{(\text{nr})} / P'_{\text{el}}{}^{(\text{nr})} \ll \Delta P_{\text{el}}{}^{(\text{nr})} / P_{\text{el}}{}^{(\text{nr})} = 15 \Delta a$  y, por consiguiente menor que las variaciones correspondientes a la parte vibracional,  $\exp(-3S_t - 2S_e - S_a)$ . Por todo ello podemos escribir:

$$\ln(\tau_{\text{NR}}^{-1}(0 \text{ K})) \sim K - 3S_t - 2S_e - S_a \quad (4.33)$$

siendo  $K$  la constante de proporcionalidad de la ec. 4.32, con poca dependencia en  $\Delta a$ .

Considerando que los factores de Huang Rhys,  $S_a$ ,  $S_e$  y  $S_t$  aumentan con el volumen,  $V$ , de la forma:  $S_a \propto V^{n_a}$ ,  $S_e \propto V^{n_e}$  y  $S_t \propto V^{n_t}$  con  $n_e$  y  $n_t \sim 2$  [MORENO, 1992], entonces:

$$\ln(\tau_{\text{NR}}^{-1}(0 \text{ K})) \sim K' - 3V^{n_t} - 2V^{n_e} - V^{n_a} \quad (4.34)$$

aglutinando en  $K'$  las constantes de proporcionalidad. Teniendo en cuenta que  $\ln V \sim 3 \ln a$ , con  $a$  el parámetro de malla, encontramos que  $\Delta S_i/S_i = 3n_i \Delta a/a$ . Para pequeñas variaciones de  $\Delta a$ , podemos escribir:

$$\begin{aligned} \Delta \ln(\tau_{\text{NR}}^{-1}(0 \text{ K})) &\sim -9S_t n_t \frac{\Delta a}{a} - 6S_e n_e \frac{\Delta a}{a} - 3S_a n_a \frac{\Delta a}{a} \sim \\ &\sim (-9S_t n_t - 6S_e n_e - 3S_a n_a) \frac{\Delta a}{a} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Y si  $S \sim 2$ ,  $n \sim 2$  [MORENO, 1992],  $a \sim 5.5$  [DÍAZ, 1999], entonces:

$$\Delta \ln(\tau_{\text{NR}}^{-1}(0 \text{ K})) = -13\Delta a \quad (4.36)$$

Que representa una variación del mismo orden magnitud de la observada,  $\Delta p/p = -28 \Delta a$ , donde  $p$  es el factor pre-exponencial del modelo de Mott utilizado para la descripción de los procesos no radiativos (ecuación 4. 18, figura 4.10) que contiene la información de la interacción. Aunque la estimación encierra muchas aproximaciones e hipótesis, el desarrollo sugiere que el efecto JT del estado excitado pudiera ser el responsable de la variación del factor pre-exponencial del modelo de Mott utilizado para describir los procesos de relajación multifonónica.

El aspecto relevante de este trabajo es haber puesto de manifiesto que los procesos de relajación multifonónicos varían exponencialmente con el volumen (o parámetro de malla) en estos sistemas independientemente de la composición y de la fase tipo fluorita o cotunita. Además, los valores obtenidos y la aplicación de modelos semiclásicos y cuánticos sugieren que la anarmonicidad del potencial y el efecto Jahn-Teller son factores decisivos en la modulación de dichos fenómenos no radiativos.

**Referencias:**

- AGUADO, F. (2005), *Comportamiento de sistemas Jahn-Teller de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  sometidos a altas presiones*, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- ALONSO, P.J. y Alcalá, R. (1981), *J. Lumin.*, **22**, 321.
- ARAMBURU, J.A., Moreno, M. y Bencina, M. (1987), *Chem. Phys. Lett.*, **140**, 462.
- ARAMBURU, J.A., Barriuso, M.T. y Moreno, M. (1992), *Appl. Magn. Reson.*, **3**, 283.
- ARAMBURU, J.A., Barriuso, M.T. y Moreno, M. (1996), *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 6901.
- ATKINS, P.W., Child, M.S. y Phillips, C.S.G. (1986), *Tables for Group Theory*, 2ª ed., Nueva York: Oxford University Press.
- BARRIUSO, M.T. y Moreno, M. (1984), *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 165.
- BARTRAM, R.H. y Stoneham, A.M. (1975), *Solid State Commun.*, **17**, 1593.
- CURIE, D., Barthou, C. y Canny, B. (1974), *J. Chem. Phys.*, **61**m 3048.
- DEXTER, D.L., Klick, C.C. y Russell, G.A. (1955), *Phys. Rev.*, **100**, 603.
- DÍAZ, M., Lahoz, F., Villacampa, B., Cases, R., Sobolev, B. y Alcalá, R. (1999), *J. Lumin.*, **81**, 53.
- GRIFFITH, J.S. (1961), *The theory of transition metal ions*, Cambridge: Cambridge University Press.
- GUTIÉRREZ, R.E. (1999), *Procesos de desexcitación no radiativos en los materiales luminiscentes  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0 - 1$ ). Estudio mediante espectroscopia bajo presión*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- GUTIÉRREZ, R.E. Rodríguez, F., Moreno, M. y Alcalá, R. (2001), *Rad. Eff. & Def. in Solids*, **154**, 281
- HENDERSON, B. e Imbusch, G.F. (1989), *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford: Clarendon Press.
- HERNÁNDEZ, D. (1998) *Cambios en las propiedades ópticas de los compuestos  $\text{NH}_4\text{MnCl}_3$  y  $\text{MnCuO}_4$  sometidos a altas presiones*, Tesina de Licenciatura, Universidad de Cantabria.
- HERNÁNDEZ, I. y Rodríguez, F. (2003), *Phys. Rev. B*, **67**, 012101.
- HIRAKO, S. y Onaka, R. (1982), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 1255.
- HOLZAPFEL, W.B. e Isaacs, N.S. (1997), *High-pressure techniques in Chemistry and Physics*, Nueva York: Oxford University Press.
- JARMAIN, W.R. y Fraser, P.A. (1953), *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A66**, 1153.
- JØRGENSEN, C.K. (1962) *Solid State Physics, Vol. 13*, Nueva York: Academic Press, p. 375;
- JØRGENSEN, C.K. (1970) *Prog. Inorg. Chem.*, **12**, 109.
- KOROUKLIS, G.A. y Anastassakis, E. (1986), *Phys. Rev. B*, **34**, 1233.
- LEVER, A.B.P. (1984), *Inorganic electronic spectroscopy. Studies in physical and theoretical Chemistry*, 33, 2ª ed., Nueva York: Elsevier.
- MARCO DE LUCAS, M.C. (1992), *Influencia de las transiciones de fase en las propiedades ópticas de complejos de iones de transición*, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F. y Moreno, M. (1993), *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 1437.
- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F. y Moreno, M. (1994), *Phys. Rev. B*, **50**, 2760.
- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F., Moreno, M. y Baranov, P.G. (1996), *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 2457.

- MORAL, A. (1995), *Datos no publicados* bajo la dirección de Fernando Rodríguez, Universidad de Cantabria.
- MORENO, M., Barriuso, M.T. y Aramburu, J.A. (1992), *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 9481.
- MOTT, N.F. (1938), *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A167**, 384.
- MURNAGHAN, F.D. (1937), *Am. J. Math.*, **49**, 235.
- REBER, C. y Güdel, H.U. (1990), *J. Lumin.*, **47**, 7.
- RODRÍGUEZ, F. y Moreno, M. (1986), *J. Chem. Phys.*, **84**, 692.
- RODRÍGUEZ, F., Riesen, H. y Güdel, H.U. (1991), *J. Lumin.*, **61**, 581.
- RODRÍGUEZ, F., Hernández, I, Moreno, M. y Alcalá, R. (2003), *J. Chem. Phys.*, **119**, 8686.
- RODRÍGUEZ, F. (2005), *Proc. of the Joint 20th AIRAPT – 43rd EHPRG Conference*.
- SAMARA, G.A. (1976), *Phys. Rev. B*, **13**, 4529.
- SCHOTANUS, P., Dorenbos, P., Van Eijk, C.W.E. y Lamfers, H. J. (1989), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A281**, 162.
- SOBOLEV, B.P., Krivandina, E.A., Derenzo, S.E., Moses, W.W. y West, A.C. (1994), *Scintillator and Phosphor Materials*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Materials Research Society, Pittsburgh, 1994, Vol. 348, p. 277.
- STRUCK, C.W. y FONGER, W.H. (1975), *J. Lumin.*, **10**, 1.
- STURGE, M.D. (1973), *Phys Rev. B*, **8**, 6.
- SUGANO, S., TANABE, Y. y KAMIMURA, H. (1970), *Multiplets of transition-metal ions in crystals*, Nueva York: Academic Press.
- TONKOV, E.Y. (1992), *High pressure phase transformations: a handbook*, Amsterdam: Gordon&Breach.
- VALIENTE, R. y Rodríguez, F. (1998), *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 9525.
- VISSER, R., Dorenbos, P., Van Eijk, C.W.E. y Den Hartog, H.W. (1992), *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 8801.
- VISSER, R., Dorenbos, P., Van Eijk, Meijerink, A., Blasse, G. y Den Hartog H.W. (1993), *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 1659.
- WISSING, K., Barriuso, M.T., Aramburu, J.A. y Moreno, M. (1999), *J. Chem. Phys.*, **111**, 10217.



## Capítulo 4

### Resultados 2.

#### 4.2. Propiedades ópticas del ión $Cr^{3+}$ en elpasolitas de la serie $A_2BMF_6: Cr^{3+}$ (A = K, Rb, Tl; B = Na, K; M = Al, Ga, Sc, In, Cr). Variaciones a lo largo de la serie y bajo presión.

##### 4.2.1. Resultados previos

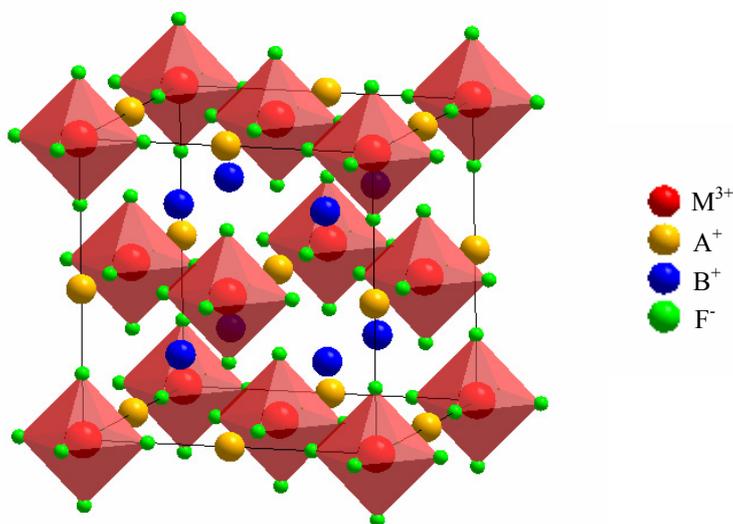
El ión cromo trivalente ( $Cr^{3+}$ ) es un catión ampliamente estudiado en espectroscopia debido a sus notables propiedades luminiscentes, que le confieren una aplicación directa como ión ópticamente activo de láseres de estado sólido basados en metales de transición, o como sonda de alta presión a partir del desplazamiento de las líneas de emisión. En particular, el rubí ( $Al_2O_3: Cr^{3+}$ ) fue el primer láser de estado sólido [MAIMAN, 1960; ATKINS, 1983; MORRISON, 1992] y es el sensor de presión más ampliamente utilizado en experiencias de alta presión [HOLZAPFEL, 1997].

Las propiedades ópticas del ión  $Cr^{3+}$  dependen en gran medida de la naturaleza de los ligandos y su geometría de coordinación (simetría y distancias de enlace). De este modo, aun formando la misma unidad compleja, propiedades tales como la energía y forma de las bandas de absorción o emisión, el tiempo de vida luminiscente, etc. dependen fuertemente del entorno en el que se encuentra. Así pues, por un lado, la absorción y emisión del  $Cr^{3+}$  en un entorno octaédrico no son las mismas si los ligandos son  $Cl^-$  o  $F^-$ , como por ejemplo, en las cloroelpasolitas  $Cs_2NaMCl_6: Cr^{3+}$ ,  $M = Sc, In, Y$  ( $E_{abs} \sim 1.6$  eV,  $E_{em} \sim 1.3$  eV), o en las fluoroelpasolitas  $K_2NaM'F_6: Cr^{3+}$ ,  $M' = Al, Ga, Sc$  ( $E_{abs} \sim 1.9$  eV,  $E_{em} \sim 1.7$  eV) [ANDREWS, 1986; BARTRAM 1986; WENGER, 2001; MARCO DE LUCAS, 1995a], valores a su vez muy diferentes del caso del rubí,  $Al_2O_3: Cr^{3+}$ ,  $E_{abs} \sim 2.35$  eV,  $E_{em} \sim 1.8$  eV [ORGEL 1957; BURNS 1993]. Por otro lado, aun formando un mismo complejo  $CrO_6^{9-}$ , pequeñas variaciones del campo cristalino entorno al 10 % hacen que la luminiscencia cambie drásticamente de un espectro en forma de líneas finas y largos tiempos de vida en el caso del rubí ( $Al_2O_3: Cr^{3+}$ ) a un espectro en forma de banda ancha con un tiempo de vida asociado más corto en el caso de la esmeralda,  $Be_3AlSi_6O_{18}: Cr^{3+}$  [ORGEL, 1957; BROWN, 1964; JIA, 1984].

Por tanto, un estudio de correlación entre las propiedades ópticas del  $Cr^{3+}$  y su estructura local resulta primordial para entender y predecir las propiedades de estos sistemas. En esta línea, las elpasolitas de la serie  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$  ( $A = K, Rb, Tl$ ;  $B = Na, K$ ;  $M = Al, Ga, Sc, In, Cr$ ) constituyen una serie de sistemas interesantes desde el punto de vista espectroscópico debido a sus características estructurales, que confieren al  $Cr^{3+}$  una variedad de geometrías de coordinación de la misma simetría cúbica ( $O_h$ ) bien al introducirlo como impureza en el material o bien al formar parte del cristal en las elpasolitas puras de cromo. En concreto, el  $Cr^{3+}$  es una impureza sustitucional del catión  $M^{3+}$  en las elpasolitas  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$ , y por tanto aparece en la forma de la unidad compleja  $CrF_6^{3-}$  en ambos tipos de materiales, puros e impurificados. Las variaciones en las distancias de enlace,  $R_{Cr-F}$ , serán, por consiguiente, las responsables de las variaciones en las propiedades ópticas. Cabe señalar que la variación de las propiedades ópticas resulta particularmente interesante, en la medida que una estimación simple nos llevaría a pensar que el paso de  $Rb_2KInF_6: Cr^{3+}$  ( $a = 9.089$  Å) a  $K_2NaAlF_6: Cr^{3+}$  ( $a = 8.093$  Å) [GUENGARD, 1994] implicaría un aumento de campo cristalino sobre el  $Cr^{3+}$  de un 45% si la variación de  $10Dq$  se escalara como  $R_{M-F}^{-5} \propto a^{-5}$ , de acuerdo con los

resultados de Drickamer [DRICKAMER, 1973] sobre óxidos  $MgO$  y  $Al_2O_3$  impurificados con iones de transición  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ . Sin embargo, la variación observada es tan sólo de un 5 %.

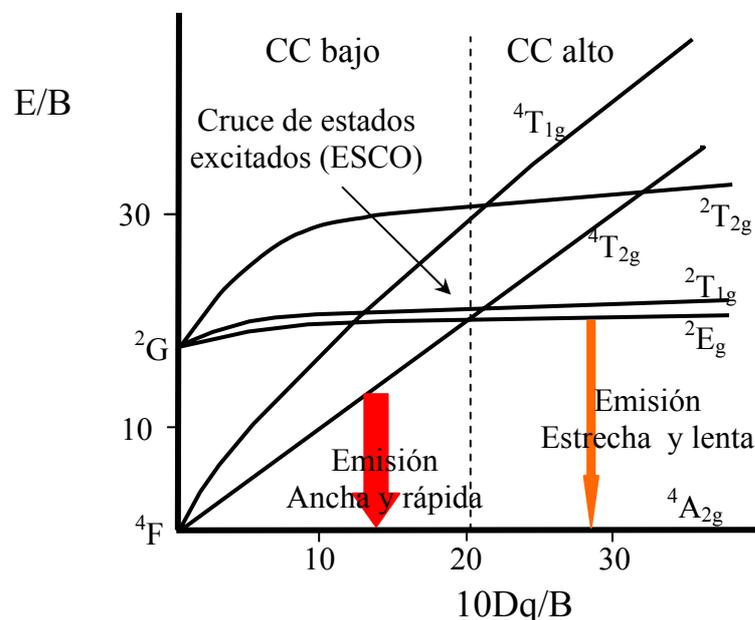
En la estructura tipo elpasolita (fig. 4.21, sección 3.3.3 de la memoria), los complejos  $CrF_6^{3-}$ , aparecen separados entre sí por el resto de los iones que forman el material, tal y como se presenta en la figura 4.21. Esta disposición favorece que los cristales sean luminiscentes aun en el caso de compuestos puros, a diferencia de otros materiales concentrados de iones de transición que no suelen presentar luminiscencia a temperatura ambiente debido a los procesos de migración excitónica y posterior localización en trampas de excitación no luminiscentes. El carácter independiente de los complejos  $CrF_6^{3-}$  en la estructura tipo elpasolita hace que la interacción de superintercambio  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$  esté mediada por varios ligandos y de ahí que los procesos de transferencia sean poco probables, favoreciendo una luminiscencia de tipo intrínseco aun a altas temperaturas.



**Figura 4.21.** Representación esquemática de la estructura tipo elpasolita (grupo de espacio  $Fm\bar{3}m$ ) en la que se aprecia la estructura centrada en las caras de octaedros  $MF_6^{3-}$  independientes.

Las propiedades ópticas de estos sistemas han interesado por el potencial uso de las elpasolitas impurificadas con  $Cr^{3+}$  como materiales láser sintonizables [PAYNE, 1989; CHASE, 1990] en un amplio rango espectral. Además, el campo cristalino

proporcionado por estos cristales en el sitio del  $Cr^{3+}$  está próximo al punto de cruzamiento de estados excitados  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^2E_g$  (figura 4.22). Estos estados presentan comportamientos luminiscentes diferentes: luminiscencia en forma de banda ancha asociada a la transición  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  y líneas finas si la luminiscencia proviene de la desexcitación radiativa  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ . La proximidad de estos estados provoca la aparición de resonancias tipo Fano en el espectro de excitación como consecuencia de la mezcla de estados  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  debido a la interacción espín-órbita [FANO, 1961]. El cruzamiento en sí conduciría un importante cambio en las propiedades luminiscentes del sistema. Este cruzamiento implica un cambio progresivo de las propiedades luminiscentes desde un estado  ${}^4T_{2g}$  fuertemente acoplado con la red [ $E({}^4T_{2g}) = 10Dq$ ] y una transición  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  permitida por espín que da lugar a bandas anchas con tiempos de vida radiativos del orden de  $\sim 50 \mu s$ , a la luminiscencia asociada a un estado  ${}^2E_g$  que está muy débilmente acoplado con la red [ $E({}^2E_g)$  independiente de  $10Dq$ ] y que presenta una transición luminiscente  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  prohibida DE por espín, lo que se manifiesta por líneas de emisión finas con altos tiempos de vida ( $\sim 1 ms$ ) [DOLAN, 1986].



**Figura 4.22.** Diagrama de Tanabe-Sugano [SUGANO, 1970] para el ión  $Cr^{3+}$  (configuración  $3d^3$ ) en el que se muestra el cruzamiento de estados excitados (ESCO) que tiene lugar a un campo cristalino  $10Dq \sim 20B$  y las distintas posibilidades de emisión en función del campo cristalino bajo y alto.

Desde el punto de vista de las aplicaciones como materiales láser y luminosensores [PAYNE, 1989; CHASE, 1990] y con el fin de poder mejorar propiedades luminiscentes como la eficiencia, el rango de sintonía espectral, etc., es conveniente establecer correlaciones estructurales. Para ello es necesario conocer los valores de los parámetros espectroscópicos de los compuestos tales como el campo cristalino,  $10Dq$ , las posiciones de las bandas de excitación y emisión, el tiempo de vida luminiscente y, sobre todo, el desplazamiento de Stokes, a lo largo de series de compuestos y en función de la presión.

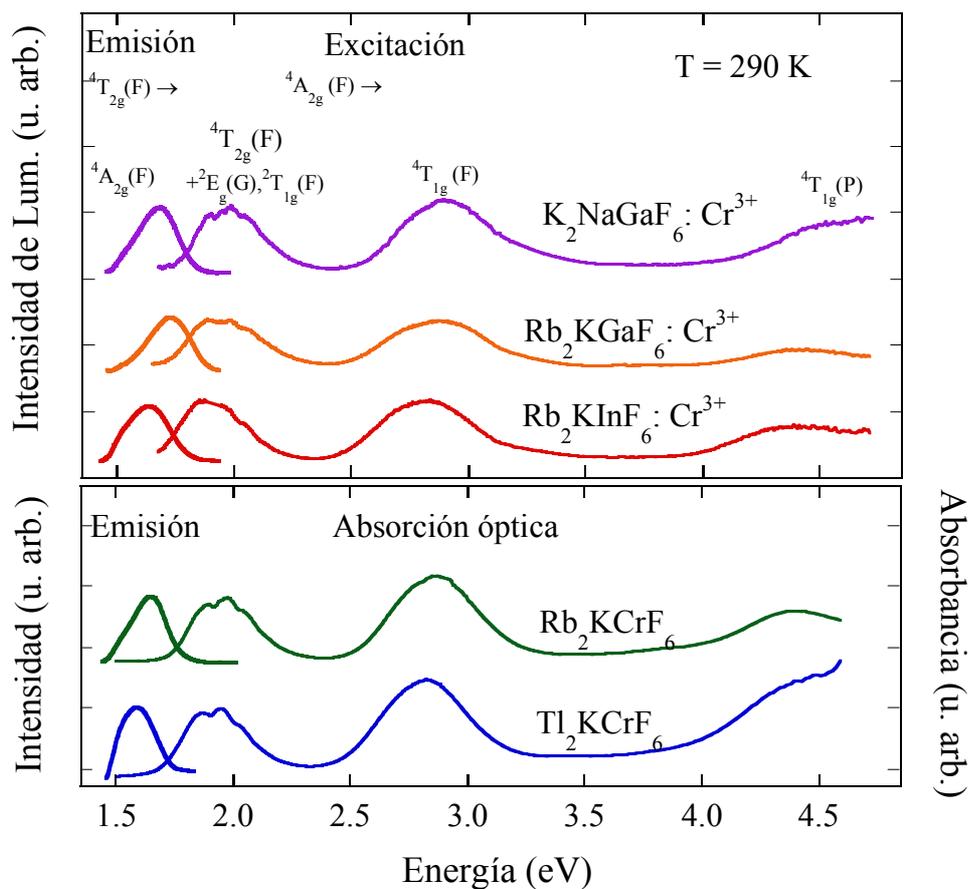
La selección de estos compuestos se ha realizado en virtud del campo cristalino proporcionado entorno al  $Cr^{3+}$  que es muy próximo al punto de cruzamiento de estados excitados y por la alta eficiencia del  $Cr^{3+}$  en fluoruros en la estructura cúbica de las elpasolitas. Estas características hacen que el estudio espectroscópico de los compuestos seleccionados tenga un doble interés, tanto desde el punto de vista del conocimiento microscópico detallado de los procesos luminiscentes y su variación con la composición y el volumen del material, como por la variedad de fenómenos luminiscentes que presentan, lo cual les hace atractivos para aplicaciones.

Un aspecto interesante de este trabajo es el estudio del desplazamiento de Stokes en las fluoritas impurificadas con  $Cr^{3+}$ . Este importante parámetro se ha estudiado de manera extensiva en el caso del  $Mn^{2+}$  en fluoruros y cloruros [LEVER, 1984; MARCO DE LUCAS, 1992, 1994a, 1994b, 1995b], en los que se observa como conclusión más importante que el desplazamiento de Stokes disminuye al disminuir la distancia metal-ligando. No obstante, en el caso del  $Cr^{3+}$  dicho estudio es difícil de llevar a cabo en complejos  $CrF_6^{3-}$  debido a la presencia de resonancias Fano en la primera banda de absorción, que involucra simultáneamente a los estados  $^4T_{2g}$ ,  $^2E_g$  y  $^2T_{1g}$ . La estructura de la resonancia Fano asociada a la mezcla de estos tres estados en la transición, complica considerablemente la modelización del desplazamiento de Stokes de la transición  $^4A_{2g} \leftrightarrow ^4T_{2g}$ ,  $^2E_g$ ,  $^2T_{1g}$  en función de la distancia  $Cr^{3+}-F^-$ . El estudio es más sencillo de realizar en los cloruros de  $Cr^{3+}$  puesto que el menor campo cristalino separa y diferencia claramente el estado excitado  $^4T_{2g}$  de los estados  $^2E_g$  y  $^2T_{1g}$  [WENGER, 2001] siendo el efecto de resonancia inapreciable.

Este trabajo ha requerido, la caracterización estructural de alguno de los compuestos puros de la serie, como el  $Rb_2KCrF_6$  y el  $Tl_2KCrF_6$  a través de técnicas de difracción de rayos X y de espectroscopia Raman con el fin de establecer firmemente correlaciones óptico-estructurales. Estos compuestos, junto al isomorfo  $K_2NaCrF_6$ , son la base para establecer correlaciones entre las propiedades ópticas y la estructura local entorno al  $Cr^{3+}$  en función de la distancia de enlace  $Cr^{3+}-F^-$  obtenida por difracción.

#### 4.2.2. Resultados espectroscópicos.

La figura 4.23 representa los espectros de emisión y los correspondientes espectros de excitación o absorción en condiciones ambiente de los compuestos impurificados  $K_2NaGaF_6: Cr^{3+}$ ,  $Rb_2KGaF_6: Cr^{3+}$  y  $Rb_2KInF_6: Cr^{3+}$  y de los compuestos puros  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$  investigados en este trabajo.



**Figura 4.23.** Espectros de luminiscencia y excitación de los compuestos impurificados  $K_2NaGaF_6: Cr^{3+}$ ,  $Rb_2KGaF_6: Cr^{3+}$  y  $Rb_2KInF_6: Cr^{3+}$  y de absorción de los compuestos puros de cromo  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$  a temperatura y presión ambiente.

La figura representa los espectros de emisión y absorción de los compuestos puros y los espectros de emisión y excitación correspondiente a la longitud de onda del máximo de la banda de luminiscencia de los compuestos impurificados; en este último caso se dan los espectros de excitación ya que la absorción es muy débil para detectarse con suficiente sensibilidad. Las transiciones responsables de cada banda están indicadas de acuerdo con la *irrep* del grupo  $O_h$  [GRIFFITH, 1961; FERGUSON, 1963]. Obsérvese la estructura triplete de la primera banda de absorción, debida a la resonancia Fano de los estados cuasi-degenerados  $^4T_{2g}$ ,  $^2E_g$  y  $^2T_{1g}$ .

La tabla 4.9 recoge los valores experimentales y los calculados (entre paréntesis) en el modelo de campo cristalino para los parámetros ajustados  $10Dq$ ,  $B$  y  $C$ . Junto a los compuestos investigados en la memoria, también se ha incluido el resto de cristales de la serie cuyos datos se han obtenido de la bibliografía.

	Emisión	Excitación: $^4A_{2g} \rightarrow$				B	10Dq	Ref.
	$^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$	$^4T_{2g}(F)$	$^2E(G)$	$^4T_{1g}(F)$	$^4T_{1g}(P)$			
$K_2NaAlF_6: Cr^{3+}$	1.67	2.01				2.01 [16210]	§	
$K_2NaCrF_6$		2.00			0.094 [760]	2.00 [16130]	†	
$K_2NaGaF_6: Cr^{3+}$	1.67	1.98 (1.98)	(2.33)	2.90 (2.92)	4.56 (4.54)	0.100 [805]	1.98 [15970]	*
$Rb_2KCrF_6$	1.65	1.98 (1.97)	(1.97)	2.88 (2.84)	4.40 (4.42)	0.091 [735]	1.97 [15890]	*
$K_2NaScF_6: Cr^{3+}$	1.64	1.97				1.97 [15890]	‡	
$Rb_2KGaF_6: Cr^{3+}$	1.68	1.96 (1.95)	(1.98)	2.84 (2.83)	4.40 (4.40)	0.092 [740]	1.95 [15730]	*
$Rb_2KInF_6: Cr^{3+}$	1.64	1.92 (1.92)	(2.25)	2.82 (2.83)	4.40 (4.44)	0.097 [780]	1.92 [15490]	*
$Tl_2KCrF_6$	1.66	1.92 (1.91)	(2.25)	2.82 (2.86)	4.46 (4.44)	0.104 [840]	1.91 [15405]	*

**Tabla 4.9.** Valores experimentales de la energía de emisión y de las bandas de absorción/excitación junto a los valores calculados (entre paréntesis). Las energías calculadas se han obtenido mediante el ajuste de  $B$  y  $10Dq$  (que se dan en eV y, entre corchetes, en  $cm^{-1}$ ) a los valores experimentales para un cociente  $C/B = 4.3$ .

Referencias: \*  $\rightarrow$  este trabajo, §  $\rightarrow$  [GREENOUGH, 1979], †  $\rightarrow$  [FERGUSON, 1971] y ‡  $\rightarrow$  [DOLAN, 1992]

### 4.2.3. Caracterización estructural.

Los cristales de la serie  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$  con  $A = K, Rb, Tl$ ;  $B = Na, K$ ;  $M = Ga, In, Cr$  han sido caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X en nuestro laboratorio con el fin de verificar su estructura cristalina, obtener los parámetros estructurales y analizar la calidad de las muestras que fueron crecidas en el Instituto de Química de la Materia Condensada de Burdeos (Francia) con anterioridad a 1992. De esta manera hemos obtenido un conjunto de parámetros estructurales para esta serie utilizando el mismo difractómetro e idéntica metodología de análisis. Aunque este procedimiento puede acarrear una cierta imprecisión en los valores absolutos de los parámetros de malla y distancias de enlace, es sin embargo muy sensible a cambios de dichos parámetros a lo largo de la serie.

El parámetro estructural más interesante desde el punto de vista de las correlaciones espectroscópicas es la posición atómica del flúor dentro de la malla,  $x_F$ , que proporciona junto al parámetro de malla,  $a$ , la distancia metal-flúor,  $R_{M-F} = a \cdot x_F$ . La obtención de  $x_F$  requiere un análisis de intensidad del diagrama de difracción de rayos X,  $I(\theta)$ , por un método tipo Rietveld [RIETVELD, 1969]. En particular, el refinamiento de la estructura a partir del difractograma  $I(\theta)$  obtenido en el laboratorio de Materiales del Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada (DCITIMAC) se ha realizado mediante el programa Fullprof [RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993]. Conviene destacar que esta técnica tiene una validez limitada debido a que la intensidad de las líneas está sujeta a variaciones con respecto al diagrama ideal que son difíciles de cuantificar. Así pues, si el efecto de orientación preferencial, textura, tamaño de grano, etc. no son tenidos en cuenta de manera adecuada, los análisis tipo Rietveld pueden dar lugar a resultados dispares y ahí estriba probablemente la causa de que muchos trabajos de la literatura en los que se utiliza el método de polvo proporcionen resultados contradictorios en los valores de la posición atómica del flúor.

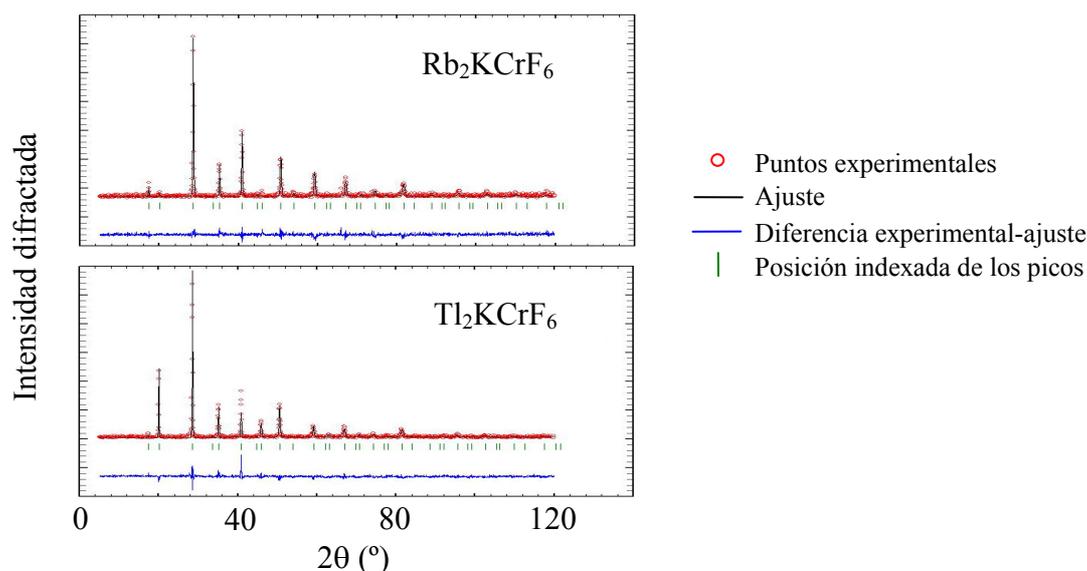
Los resultados obtenidos mediante nuestro análisis muestran desviaciones entorno a  $0.005 \text{ \AA}$  en el parámetro de malla y al 5 % en la posición del flúor con respecto los datos estructurales de aquellos cristales estudiados previamente por otros autores. En algunos casos dichos estudios se realizaron sobre monocristales, por lo que presentan

una precisión un orden de magnitud superior a la del método de polvo. Los valores de los parámetros estructurales se dan en la tabla 4.10.

	Presente estudio			Estudios previos			
	$a(\text{Å})$	$x_F$	$R_{M-F}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$x_F$	$R_{M-F}(\text{Å})$	Ref.
$K_2NaAlF_6$				8.093	0.222	1.80	[§]
$K_2NaCrF_6$				8.275	0.2293	1.897	[†]
$K_2NaGaF_6$	8.255	0.228	1.88	8.257	0.227	1.874	[*]
$K_2NaScF_6$				8.4717	0.2342	1.984	[‡]
$Rb_2KCrF_6$	8.825	0.215	1.89	8.827	0.213	1.88	[*]
$Rb_2KGaF_6$	8.820	0.214	1.89	8.817	0.214	1.89	[*]
$Rb_2KInF_6$	9.110	0.220	2.00	9.098	0.222	2.02	[*]
$Tl_2KCrF_6$	8.835	0.219	1.93				

**Tabla 4.10.** *Parámetros estructurales de la serie  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$  ( $A = K, Rb, Tl$ ;  $B = Na, K$ ;  $M = Al, Ga, Sc, In, Cr$ ), obtenidos mediante el análisis tipo Rietveld de los diagramas de difracción de Rayos X sobre polvo realizados en nuestro laboratorio y valores obtenidos por otros autores en la referencia indicada. Los parámetros estructurales coinciden dentro del margen de error con los publicados previamente. Referencias: \*  $\rightarrow$  [GUENGARD, 1994], §  $\rightarrow$  [SCHNEIDER, 1970], †  $\rightarrow$  [MASSA, 1986], ‡  $\rightarrow$  [REBER, 1989]*

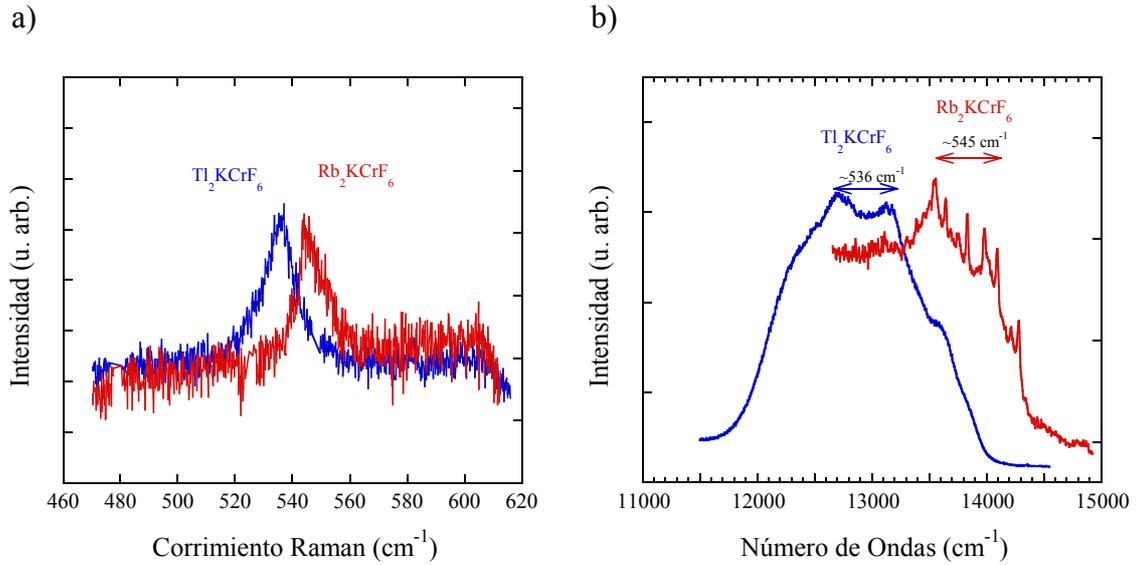
Se ha puesto particular interés en la caracterización estructural de los cristales puros de la serie:  $K_2NaCrF_6$ ,  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$  ya que son los únicos en los que la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  puede obtenerse por métodos de difracción de rayos X. En particular, el compuesto  $K_2NaCrF_6$  está bien caracterizado estructural y espectroscópicamente por W. Massa [MASSA, 1986] y Ferguson [FERGUSON, 1971], respectivamente. Los valores de los parámetros estructurales obtenidos en este trabajo a partir de las medidas de rayos X sobre polvo para  $Rb_2KCrF_6$  son  $a = 8.825 \pm 0.005 \text{ Å}$ ,  $x_F = 0.215 \pm 0.010$  y  $R_{Cr-F} = 1.89 \pm 0.010 \text{ Å}$ , que coinciden dentro del margen de error con los que proporciona la literatura [GUENGARD, 1994]. Del  $Tl_2KCrF_6$  no se dispone de datos, por lo que ha sido necesaria una caracterización completa del cristal para esta investigación. El parámetro de malla y la posición atómica del flúor se han obtenido a partir del análisis del difractograma de rayos X, que se muestra en la figura 4.24. Los valores obtenidos son  $a = 8.835 \pm 0.005 \text{ Å}$  y  $x_F = 0.219 \pm 0.010$  por lo que la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  que proporciona este método es de  $1.93 \pm 0.01 \text{ Å}$ .



**Figura 4.24.** Diagramas de difracción de rayos X sobre polvo de los compuestos  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$ . Los puntos son los datos experimentales y la línea negra el diagrama  $I(\theta)$  calculado mediante el ajuste con el programa Fullprof [RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993]. La línea azul representa la diferencia entre los valores experimentales y los calculados y las líneas verticales verdes la posición,  $2\theta$ , de los picos de difracción indexados por el programa.

Con el fin de realizar una caracterización más completa de la distancia de enlace  $Cr^{3+}-F^-$  hemos complementado las medidas de difracción de rayos X con medidas del modo de vibración respiratorio,  $a_{1g}$ , asociado al estiramiento del enlace  $Cr^{3+}-F^-$ . Hemos medido la energía de dicho modo a partir de los espectros Raman de estos compuestos y los espectros de alta resolución de la luminiscencia a baja temperatura (figura 4.25). Debido a la naturaleza del modo completamente simétrico,  $a_{1g}$ , existe una estrecha correlación entre la energía de vibración del modo,  $\hbar\omega_{a_{1g}}$ , y la distancia de enlace,  $R_{Cr-F}$ . Los valores obtenidos para  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$  son  $\hbar\omega_{a_{1g}} = 67.6$  meV ( $545$   $cm^{-1}$ ) y  $\hbar\omega_{a_{1g}} = 66.5$  meV ( $536$   $cm^{-1}$ ). Se ha comprobado que las frecuencias del modo  $a_{1g}$  cambian muy poco ( $\Delta\omega/\omega < 2\%$ ) con la temperatura en el intervalo  $10 - 300$  K [GUENGARD, 1994; BORDALLO, 2001].

Además de estos valores, disponemos de la energía del modo  $a_{1g}$  para el compuesto  $K_2NaCrF_6$ ,  $\hbar\omega_{a_{1g}} = 70.1$  meV ( $570$   $cm^{-1}$ ) obtenida a partir del espectro de luminiscencia de alta resolución a  $T = 77$  K [FERGUSON, 1971].



**Figura 4.25. (a)** Espectro Raman correspondiente al modo  $a_{1g}$  del complejo  $CrF_6^{3-}$  y **(b)** espectros de luminiscencia de alta resolución a  $T = 10 K$  de los compuestos  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$ . Obsérvese la energía del modo de vibración  $a_{1g}$ ,  $\hbar\omega = 67.6 eV$  ( $545 cm^{-1}$ ) y  $66.5 eV$  ( $536 cm^{-1}$ ), respectivamente.

La energía del modo  $a_{1g}$  es muy sensible a la distancia  $Cr^{3+}-F^-$ , por lo que es posible, a partir de estas energías de vibración, obtener una escala más sensible que la proporcionada por los rayos X para la determinación de la distancia  $Cr^{3+}-F^-$ . Con estas medidas se han podido revisar los valores experimentales medidos mediante difracción de Rayos X de la distancia cromo-flúor. El procedimiento seguido es el siguiente:

En primer lugar, partimos de la definición del parámetro de Grüneisen,  $\gamma$ , asociado a la vibración  $a_{1g}$ :

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} \quad (4.37)$$

En el caso de un sistema cúbico, la ecuación 4.37 se convierte en:

$$\gamma = -\frac{1}{3} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln a} \quad (4.38)$$

Integrando obtenemos:

$$\omega = k \cdot a^{-3\gamma} = K R_{M-F}^{-3\gamma} \quad (4.39)$$

El valor de  $\gamma$  se ha determinado para el  $K_2NaScF_6: Cr^{3+}$  a partir de medidas de alta presión y de la ecuación de estado del cristal [DOLAN, 1992; WOODS 1993], obteniéndose  $\gamma_{a_{1g}} = 1.2$ . Sin embargo, este parámetro de Grüneisen, que se corresponde a la red  $K_2NaScF_6$ , no se puede utilizar en los compuestos puros  $K_2NaCrF_6$ ,  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_6KCrF_6$ , puesto que el valor de  $R_{M-F}$  no es idéntico a  $R_{Cr-F}$  como consecuencia de la distinta fuerza de enlace M-F y  $Cr^{3+}-F^-$  [BARANDIARÁN, 1893; WOODS, 1993]. En este caso, el parámetro adecuado para estudiar la dependencia con el volumen de la vibración  $a_{1g}$  del octaedro  $CrF_6^{3-}$  es el parámetro de Grüneisen local del complejo,  $\gamma_{a_{1g},local}$ , definido a partir de la ecuación:

$$\gamma_{a_{1g},local} = -\frac{\partial \ln \omega_{a_{1g}}}{\partial \ln V_{CrF_6^{3-}}} = -\frac{1}{3} \frac{\partial \ln \omega_{a_{1g}}}{\partial \ln R_{Cr-F}} \quad (4.40)$$

$\gamma_{a_{1g},local}$  se ha determinado así mismo para el complejo  $CrF_6^{3-}$  en el compuesto  $K_2NaScF_6: Cr^{3+}$  mediante medidas a baja temperatura y alta presión, y cálculos de la ecuación de estado local del  $CrF_6^{3-}$ . El valor hallado es  $\gamma_{a_{1g},local} = 2.1$  [DOLAN, 1992; WOODS, 1993; SEIJO, 1993].

Una vez establecida la relación

$$\hbar\omega_{a_{1g}} = \hbar K R_{Cr-F}^{-3\gamma_{a_{1g},local}} \quad (4.41)$$

el cálculo de las distancias  $Cr^{3+}-F^-$  por este procedimiento requiere disponer de un punto preciso de referencia ( $\hbar\omega_{a_{1g}}$ ,  $R_{Cr-F}$ ). Debido a la mayor precisión proporcionada por la difracción en un monocristal para la determinación de posiciones atómicas, hemos empleado los resultados de W. Massa para el  $K_2NaCrF_6$ :  $R_{Cr-F} = 1.897 \pm 0.001 \text{ \AA}$  [MASSA, 1986] con la energía de vibración asociada  $\hbar\omega_{a_{1g}} = 70.1 \pm 0.2 \text{ meV}$  ( $570 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ). Es preciso destacar que aunque los valores de  $\hbar\omega_{a_{1g}}$  y  $R_{Cr-F}$  se han obtenido a

bajas temperaturas y a temperatura ambiente, respectivamente, este hecho no acarrea errores adicionales significativos ya que la variación  $\hbar\omega_{a_{1g}}(T = 300\text{ K}) - \hbar\omega_{a_{1g}}(80\text{ K}) < 5\text{ cm}^{-1}$  [GUENGARD, 1994; BORDALLO, 2001].

A partir de estos resultados se puede determinar la constante  $K' = \hbar K = 3.22 \cdot 10^4 \text{ \AA}^{-1/3\gamma}$  empleando un valor de  $\gamma_{a_{1g},local} = 2.1$  en la ec. 4.41 [DOLAN, 1992; WOODS, 1993; SEIJO, 1993]. Con los valores de  $K'$  y  $\gamma_{a_{1g},local}$  se pueden obtener las distancias  $R_{Cr-F}$  en función de las energías de vibración medidas experimentalmente. Los valores obtenidos por este procedimiento se dan en la tabla 4.11.

	$\hbar\omega_{a_{1g}} (\text{cm}^{-1})$	$R_{Cr-F} (\text{\AA})$	
		$a_{1g}$	XRD
$K_2NaCrF_6$	$570 \pm 2$	$1.897 \pm 0.001^*$	$1.897 \pm 0.001$
$Rb_2KCrF_6$	$545 \pm 2$	$1.911 \pm 0.005$	$1.89 \pm 0.01$
$Tl_2KCrF_6$	$536 \pm 2$	$1.920 \pm 0.005$	$1.93 \pm 0.01$

**Tabla 4.11.** Distancia de enlace  $Cr^{3+}-F$  para los compuestos de la serie  $A_2BCrF_6$  ( $A = K, Rb, Tl$ ;  $B = Na, K$ ), obtenidos a través de la ecuación 4.41 para la energía del modo de vibración  $a_{1g}$  correspondiente empleando un parámetro de Grüneisen  $\gamma_{a_{1g},local} = 2.1$  [DOLAN, 1992; WOODS, 1993; SEIJO, 1993]. También se dan las distancias obtenidas a partir del análisis tipo Rietveld del difractograma de rayos X sobre polvo. \*  $\rightarrow$  distancia  $Cr^{3+}-F^{3-}$  de referencia para el cálculo de  $K$  (ecuación 4.41).

Los valores de la distancia Cr-F obtenidos a partir de la energía del modo  $a_{1g}$  permiten corregir las posiciones atómicas del flúor en las elpasolitas puras de Cr a partir de los valores de los parámetros de malla de la elpasolita:  $x_F = 0.217$  para el  $Rb_2KCrF_6$  y  $x_F = 0.217$  también para  $Tl_2KCrF_6$ .

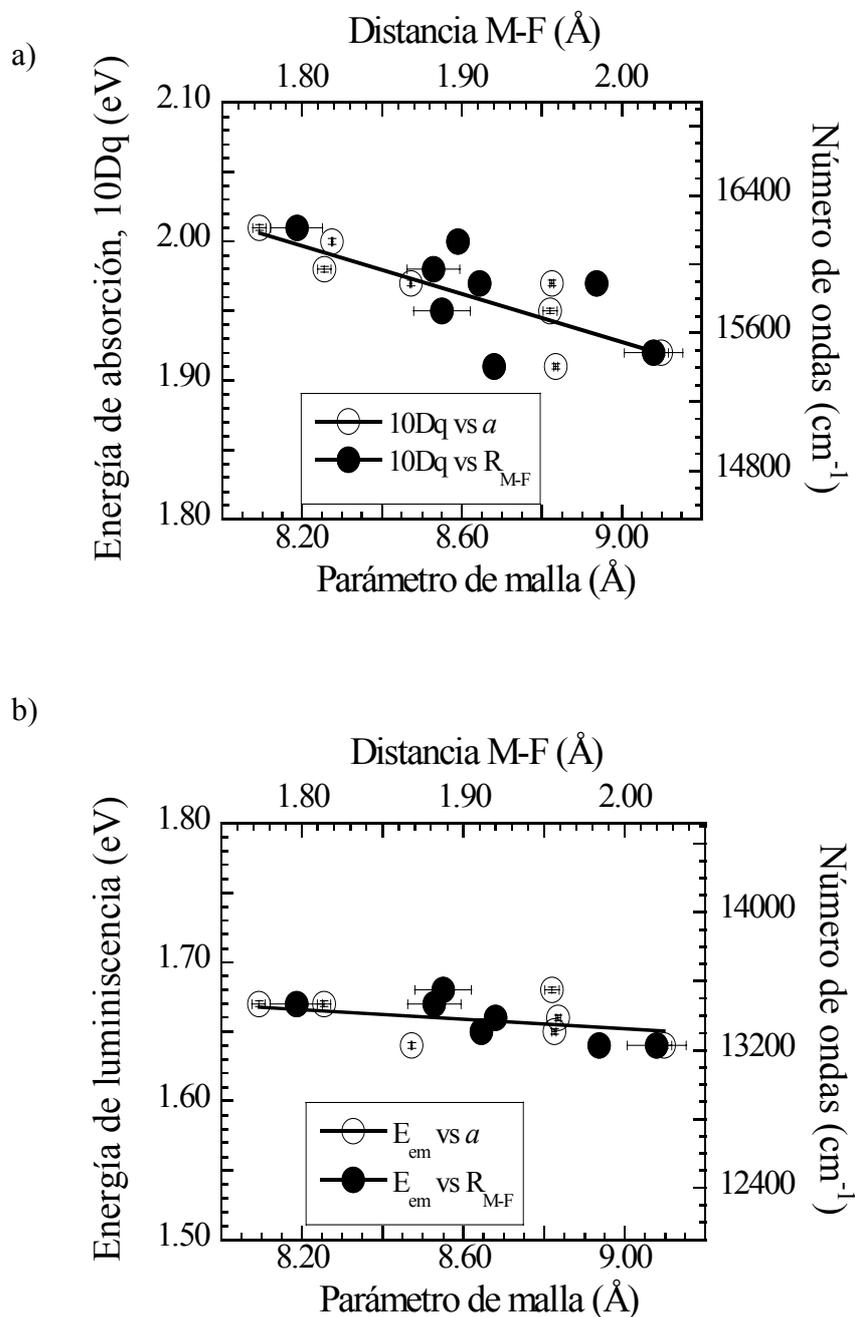
Los resultados obtenidos a partir del modo de respiratorio de vibración y los obtenidos a partir del refinamiento de los espectros de difracción de rayos X presentan cierta discrepancia, que refleja el error involucrado en el análisis de intensidad por el método de polvo. No obstante cabe señalar que los valores hallados mediante ambos métodos son coherentes.

#### 4.2.4. Correlaciones óptico-estructurales a lo largo de la serie.

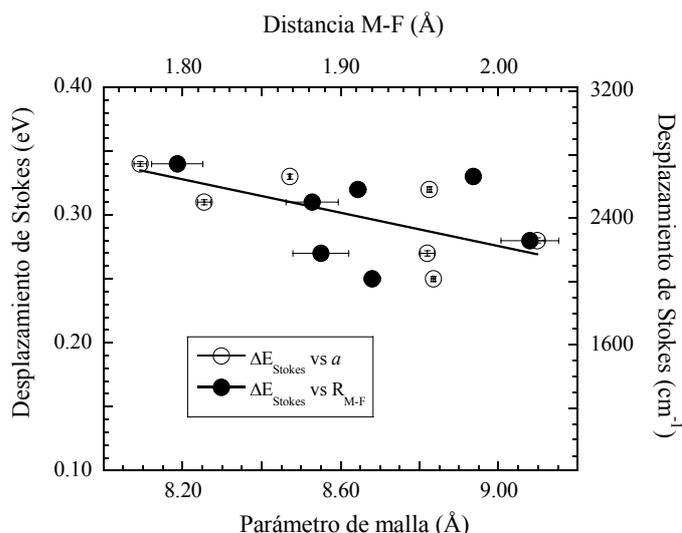
El principal objetivo de este trabajo es el establecimiento de correlaciones entre la estructura (local y cristalina) de estos compuestos y sus propiedades ópticas. En la figura 4.26 se representa la variación de la energía del máximo de la banda de emisión de estos sistemas en función del parámetro de malla y de la distancia de enlace M-F, así como la energía de la primera banda de absorción, que coincide con  $10Dq$ . El desplazamiento de Stokes asociado a la luminiscencia se representa en la figura 4.27.

En ambas figuras, la dispersión de datos es importante, de manera que no se puede observar una variación nítida de ninguno de los parámetros espectroscópicos con el parámetro de malla ni con la distancia M-F, aunque conviene destacar una tendencia de las bandas de absorción y emisión así como del desplazamiento de Stokes a disminuir al aumentar el parámetro de malla o la distancia  $R_{M-F}$ . Este resultado es el esperado para las bandas de absorción y emisión en virtud de la disminución del campo cristalino,  $10Dq$ , al aumentar las distancias interatómicas. La fuerte dispersión observada no es extraña puesto que el campo cristalino y por consiguiente los parámetros espectroscópicos dependen fundamentalmente de la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  y no de  $a$  ó  $R_{M-F}$ , aunque en el caso de los materiales impurificados cabe esperar que la distancia de enlace local  $Cr^{3+}-F^-$  sea proporcional o se escale con la distancia  $R_{M-F}$  o el parámetro de malla,  $a$ . La variación del parámetro de malla no es un buen parámetro para describir la variación de las energías de emisión o excitación ya que, según se observa en la tabla 4.10, la posición atómica del flúor varía a lo largo de la serie y, por consiguiente, la distancia M-F. Por otro lado, la distancia M-F tampoco va a ser representativa de la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  puesto que existe una relajación local al introducir el  $Cr^{3+}$  como impureza sustitucional de  $M^{3+}$  [BARANDIARÁN, 1983; WOODS, 1993]. Este hecho provoca que en general las distancias  $Cr^{3+}-F^-$  sean diferentes de las distancias M-F. Dicha relajación puede ser distinta para cada material y no la conocemos *a priori*, aunque es objeto de estudio de la presente memoria investigar el fenómeno a fin de proporcionar un método fiable y preciso de determinación de las distancias locales  $Cr^{3+}-F^-$  en sistemas tanto puros como impurificados a partir de técnicas espectroscópicas. La ventaja de este método con respecto a la técnica EXAFS radica, en la sensibilidad para determinar  $R_{Cr-F}$  y en la concentración de impurezas. La técnica EXAFS requiere

concentraciones mayores del 1 % molar, mientras la espectroscopia de excitación es sensible a concentraciones de impurezas inferiores al 0.01 % [HERNÁNDEZ, 2003].

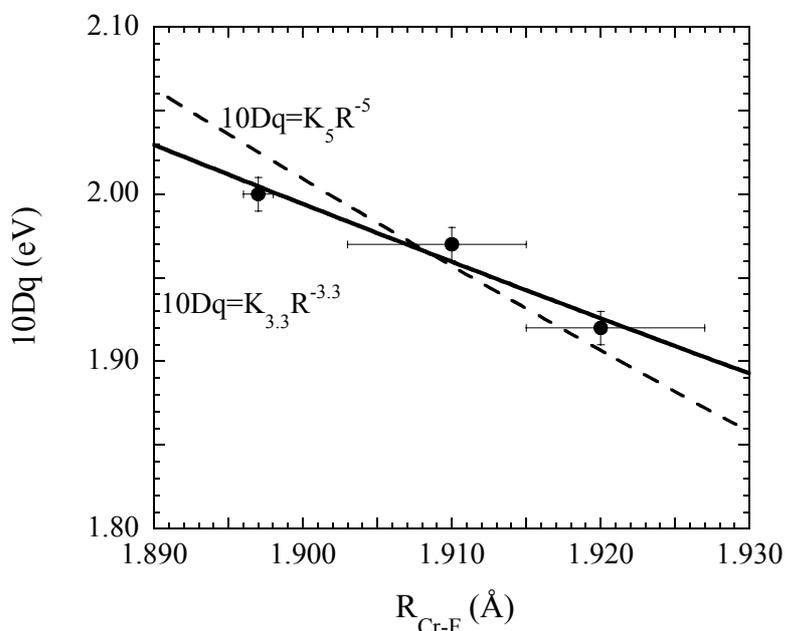


**Figura 4.26.** Energía del máximo de la banda de absorción,  $10Dq$  (a) y emisión, (b) en función del parámetro de malla,  $a$ , y la distancia M-F,  $R_{M-F}$ , para la serie de elpasolitas  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$  ( $A = K, Rb, Tl$ ;  $B = Na, K$ ;  $M = Al, Ga, Sc, In, Cr$ ).



**Figura 4.27.** Desplazamiento de Stokes en función del parámetro de malla,  $a$ , y la distancia M-F,  $R_{M-F}$ , para la serie de elpasolitas  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$  ( $A = K, Rb, Tl$ ;  $B = Na, K$ ;  $M = Al, Ga, Sc, In, Cr$ ).

Para conocer la dependencia del campo cristalino, o más concretamente, la energía del centroide de la primera banda de absorción/excitación con la distancia real  $R_{Cr-F}$  disponemos únicamente de los tres compuestos puros isoestructurales de la serie:  $K_2NaCrF_6$ ,  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$ , puesto que son los únicos cristales en los que conocemos la distancia  $R_{Cr-F}$  por métodos de difracción de rayos X y espectroscopia Raman.



**Figura 4.28.** Variación del parámetro de campo cristalino  $10Dq$  con la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  obtenida mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman en las fluoroelpasolitas puras  $K_2NaCrF_6$ ,  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$ . La línea continua representa el ajuste para una variación de la forma  $10Dq = K_{3.3}R^{-3.3}$  y la línea discontinua el ajuste a una dependencia  $10Dq = K_5R^{-5}$ . Los parámetros  $K_{3.3}$  y  $K_5$  valen:  $K_{3.3} = 16.89 \text{ eV } \text{Å}^{3.3}$  y  $K_5 = 49.75 \text{ eV } \text{Å}^5$ , respectivamente.

La figura 4.28 representa la variación de  $10Dq$  con la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  determinada por el método explicado en el apartado anterior. Los ajustes para una dependencia de  $10Dq$  con  $R_{Cr-F}$  de la forma  $10Dq \propto R_{Cr-F}^{-n}$  se incluyen en la figura. El ajuste lineal por mínimos cuadrados de  $\ln 10Dq$  frente a  $\ln R_{Cr-F}$  proporciona un exponente  $n = 3.3$ , significativamente diferente del valor  $n \sim 5$  estimado mediante cálculos de estructura electrónica [FRANCISCO, 1987; WOODS, 1993]. A efectos comparativos, la figura incluye ambas dependencias,  $n = 3.3$  y  $n = 5$ . Una de las posibles causas de la discrepancia observada entre el valor de  $n$  medido y el calculado la hemos atribuido, como veremos más adelante, a la presencia de la resonancia Fano en la primera banda de absorción.

Una vez obtenida la variación  $10Dq(R_{Cr-F}) = K \cdot R_{Cr-F}^{-n}$  con  $n = 3.3$  podemos calcular los valores de la verdadera distancia  $Cr^{3+}-F^-$  en los sistemas impurificados, escalando el valor de campo cristalino obtenido espectroscópicamente con la distancia  $R_{Cr-F}$  a partir de la ecuación:

$$10Dq(R_{Cr-F}) = 16.89 \cdot R_{Cr-F}^{-3.3} \Rightarrow R_{Cr-F}(\text{\AA}) = \left( \frac{10Dq(\text{eV})}{16.89} \right)^{-1/3.3} \quad (4.42)$$

En la figura 4.29 se puede observar la variación de la distancia real  $R_{Cr-F}$  determinada por métodos espectroscópicos a partir de la ecuación 4.42 (puntos negros), tal y como se obtiene experimentalmente del ajuste de los compuestos puros, y la determinada a partir de la ecuación:

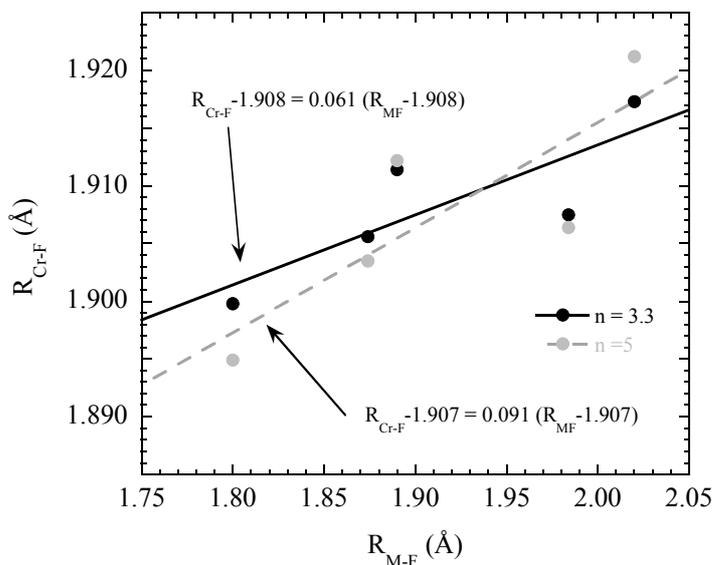
$$10Dq(R_{Cr-F}) = 49.75 \cdot R_{Cr-F}^{-5} \Rightarrow R_{Cr-F}(\text{\AA}) = \left( \frac{10Dq(\text{eV})}{49.75} \right)^{-1/5} \quad (4.43)$$

(puntos grises), que corresponde al exponente calculado por métodos Hartree-Fock para ciertos compuestos de la serie [WOODS, 1993].

La dependencia  $R_{Cr-F}(R_{M-F})$  indica claramente que la distancia real  $R_{Cr-F}$  depende ligeramente del exponente, aunque los valores  $R_{Cr-F}$  obtenidos con uno u otro exponente muy similares. En ambos casos, la variación obtenida refleja una compresión local

entorno a la impureza al remplazar el catión  $M^{3+}$  por  $Cr^{3+}$ , tal y como se deduce del ajuste a la ecuación:

$$R_{Cr-F} - R_0 = f(R_{M-F} - R_0) \quad (4.44)$$



**Figura 4.29.** Variación de la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  ( $R_{Cr-F}$ ) en función de la distancia  $M-F$  del cristal matriz en el que se ha introducido  $Cr^{3+}$  como impureza. El valor de  $R_{Cr-F}$  se ha obtenido a partir de las ecuaciones  $R_{Cr-F} = \left(\frac{10Dq}{K_n}\right)^{-1/n}$  de la figura 4.28 con  $n = 3.3$  (ec. 4.42, puntos negros) y  $n = 5$  (ec. 4.43, puntos grises). Los puntos se han ajustado a la recta  $R_{Cr-F} - R_0 = f(R_{M-F} - R_0)$  en cada caso.

La pendiente,  $f$ , de la ecuación 4.44 indica el tipo de relajación entorno a la impureza. Un valor  $f = 1$  significaría que la distancia  $R_{Cr-F}$  sería idéntica a la distancia del sitio cristalino  $R_{M-F}$ . Sin embargo, valores de  $f < 1$  reflejan una fuerte relajación de los ligandos hacia el  $Cr^{3+}$ . Un valor  $f = 0$  indicaría que la distancia  $Cr-F$  sería igual a  $R_0$  independientemente del tamaño del sitio en el que se aloje el ión  $Cr^{3+}$ . Los resultados obtenidos indican que las distancias  $Cr^{3+}-F^-$  son menores que las distancias  $M-F$  para todos los compuestos de la serie. Esta relajación,  $f$ , está entorno a un 6 % para una dependencia  $10Dq \propto R^{-3.3}$  y un 9 % si tomamos una dependencia  $10Dq \propto R^{-5}$ . Del ajuste lineal a la ecuación 4.44 obtenemos una distancia de equilibrio  $Cr^{3+}-F^-$  característica de estos sistemas,  $R_0$ . Los valores obtenidos para las dependencia  $n = 3.3$

y  $n = 5$  son  $R_0 = 1.908 \text{ \AA}$  y  $1.907 \text{ \AA}$ , respectivamente. Esta distancia (y en general todas las distancias  $R_{Cr-F}$  obtenidas para los compuestos) es próxima a la suma de radios iónicos, aunque ligeramente inferior. En efecto, dicha suma  $R_{Cr^{3+}} + R_{F^-} = 0.62 + 1.33 = 1.95 \text{ \AA}$ , por lo que podemos interpretar que los enlaces  $Cr^{3+}-F^-$  tienen un marcado carácter covalente.

Esta conclusión está de acuerdo con los factores de relajación obtenidos,  $f = 0.06$  y  $0.09$ , cuyos reducidos valores,  $f \ll 1$ , indican la rigidez del enlace  $Cr^{3+}-F^-$  en comparación con el enlace más iónico  $M^{3+}-F^-$ . Este hecho se debe probablemente a la contribución de los orbitales  $3d$  del  $Cr^{3+}$  y al carácter aislado de los octaedros  $CrF_6^{3-}$  en la red. Esta hipótesis se confirma a partir de los cálculos de estructura [WOODS, 1993] así como en experiencias de luminiscencia y EXAFS realizadas en fluoro- y cloro-perovskitas impurificadas con  $Mn^{2+}$ , cuyos valores de  $f$  para los complejos  $MnF_6^{4-}$  y  $MnCl_6^{4-}$  valen  $0.30$  y  $0.18$ , respectivamente [MARCO DE LUCAS, 1994a, 1995c]. En el último caso, la contribución del efecto del enlace covalente en la relajación de la red al introducir la impureza, se pone de relieve por la mayor relajación observada del enlace  $Mn^{2+}-Cl^-$  con respecto al caso  $Mn^{2+}-F^-$  [MARCO DE LUCAS, 1995c]

Además, el valor de la relajación obtenido para las elpasolitas es mayor que para las perovskitas, lo cual refleja probablemente el efecto de compartición de vértices en los octaedros  $MnF_6^{4-}$  en la estructura perovskita, en la que cada ligando comparte dos cationes vecinos, impidiendo por tanto que la relajación sea mayor: uno esperaría un factor  $f = 1$  para perovskitas si la fuerza del enlace  $M^{2+}-F^-$  fuera igual a la del  $Mn^{2+}-F^-$ .

Un aspecto relevante en la presente investigación es el hecho de haber encontrado una variación exponencial de  $10Dq$  con  $R_{Cr-F}$  con un exponente  $n = 3.3 < 5$ . La razón para esta diferencia con respecto al exponente  $n > 4.5 \sim 5$  encontrado a partir de cálculos de estructura electrónica y medidas en  $Mn^{2+}$  en fluoruros y distintos iones trivalentes  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ , etc. en óxidos [DRICKAMER 1973; FRANCISCO, 1987; WOODS, 1993; HERNÁNDEZ, 1999], la atribuimos a la existencia de la resonancia Fano en la primera banda de absorción, ligada a los estados  $^4T_{2g}$ ,  $^2E_g$  y  $^2T_{1g}$ . De acuerdo con el diagrama de Tanabe-Sugano (fig. 4.22), la energía del estado  $^4T_{2g}$  coincide con  $10Dq$ , mientras que la de los estados  $^2E_g$  y  $^2T_{1g}$  son independientes de  $10Dq$  ( $E \sim 20 B$ ). El valor de la

energía del máximo o del centroide de la primera banda de absorción empleado para la obtención de  $10Dq$  corresponde a una media ponderada de las tres bandas, asociadas a  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  que aparecen con intensidades similares en la primera banda del espectro de absorción óptica. Si los estados  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  están tan alejados que no se mezclan entre sí, no existe resonancia Fano tal y como ocurre en el caso del rubí o en las cloroelpasolitas de la serie  $CsNaMCl_6: Cr^{3+}$  ( $M = Sc, In, Y$ ), y la primer banda ancha del espectro de absorción óptica corresponde enteramente al estado  ${}^4T_{2g}$ . Los estados  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  son aparecen como líneas finas muy débiles al inicio del espectro. En este caso el máximo de la banda corresponde con la energía  ${}^4T_{2g}$  y en consecuencia su variación de energía es igual a la variación de  $10Dq$ .

La condición de cuasi-degeneración de los tres estados  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  en las fluoroelpasolitas de la serie  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$  provoca la aparición de la resonancia Fano y, por consiguiente, la aparición en el espectro de tres componentes de intensidades similares entorno a una misma energía, correspondientes a los tres estados. La energía del centroide viene dada, por tanto, por la expresión:

$$E_{\text{cent}} = \frac{I_{4T_{2g}} E_{4T_{2g}} + I_{2E_g} E_{2E_g} + I_{2T_{1g}} E_{2T_{1g}}}{I_{4T_{2g}} + I_{2E_g} + I_{2T_{1g}}} \quad (4.45)$$

Si estamos en el punto de cruzamiento de estados excitados (ESCO), o muy próximos a él, las energías  $E_{4T_{2g}} \simeq E_{2E_g} \simeq E_{2T_{1g}} = 10Dq$  y por tanto el centro de gravedad de la banda es  $10Dq$ .

Si estamos alejados del punto de ESCO, entonces no existe resonancia Fano:  $I_{4T_{2g}} = 1$ ,  $I_{2E_g} \simeq I_{2T_{1g}} \simeq 0$  y la primera banda de absorción es debida enteramente al estado  ${}^4T_{2g}$ , con una energía también igual a  $10Dq$ . Ahora bien, si no hay resonancia, la variación de energía del centroide con respecto a  $10Dq$  viene dada por:

$$\frac{\partial E_{\text{cent}}}{\partial 10Dq} = \frac{\partial E({}^4T_{2g})}{\partial 10Dq} = 1 \quad (4.46)$$

Pero en el caso de estar en el punto de ESCO, las tres intensidades son comparables y se tiene:

$$E_{\text{cent}} = \frac{I(E_{4T_{2g}} + E_{2E_g} + E_{2T_{1g}})}{3I} \approx \frac{1}{3}(E_{4T_{2g}} + E_{2E_g} + E_{2T_{1g}}) \quad (4.47)$$

Suponiendo que las componentes de la intensidad no varían mucho con  $10Dq$  entorno al punto de cruzamiento, cual es el caso del presente trabajo; esto es, suponiendo que la suma de las energías de los estados coincide en todo el rango explorado con la suma  $E_1 + E_2 + E_3$  (traza de la matriz  $d^3$  incluyendo la interacción espín-órbita), la variación del centroide con  $10Dq$  vendrá dada por:

$$\frac{\partial E_{\text{cent}}}{\partial 10Dq} = \frac{1}{3} \frac{\partial (E_{4T_{2g}} + E_{2E_g} + E_{2T_{1g}})}{\partial 10Dq} = \frac{1}{3} \frac{\partial E_{4T_{2g}}}{\partial 10Dq} = \frac{1}{3} \quad (4.48)$$

Es decir, la variación del centroide puede disminuir con respecto a la variación de  $10Dq$  un factor  $1/3$ . La consecuencia más importante de este resultado es que los exponentes  $n$  de la variación  $E_{\text{cent}} = K R^{-n}$  pueden proporcionar valores de  $n$  inferiores a 5, que son los que esperaríamos de la variación calculada de la energía del estado  $4T_{2g}$ .

No obstante, consideremos la base formada por los espinores  $\Gamma_i$  que resultan de la mezcla por interacción espín-órbita de  $4T_{2g}$ ,  $2E_g$  y  $2T_{1g}$ . Si el centroide se toma como el promedio de intensidad dado por la ecuación:

$$E_{\text{cent}} = \frac{I_1 E_1 + I_2 E_2 + I_3 E_3}{I_1 + I_2 + I_3} \quad (4.49)$$

para las intensidades  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  y las energías  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  correspondientes a los espinores  $\Gamma_i$  y suponiendo que toda la intensidad de la primera banda de absorción es proporcionada por la fuerza de oscilador del estado  $4T_{2g}$ , entonces  $E_{\text{cent}} = E(4T_{2g}) = 10Dq$ , y por tanto observaríamos una dependencia  $n \sim 5$  similar a la calculada para mediante los cálculos de estructura electrónica [WOODS, 1993].

Dado que la energía del centroide determinada experimentalmente entorno al máximo de la banda, o al centro de gravedad, es intermedia entre estas dos descripciones, cabe esperar un comportamiento  $E_{cent} = K R^{-n}$  con exponentes de  $n$  comprendidos entre 1.5 y 5. Los resultados de nuestro trabajo apoyan esta interpretación y por tanto concluimos que la observación de exponentes  $n$  distintos de 5 ( $n = 3.3$ ) se puede atribuir a la presencia de los estados  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  independientes de  $10Dq$  en la primera banda del espectro óptico de absorción como consecuencia de la resonancia Fano.

#### 4.5. Medidas bajo presión en el $Rb_2KCrF_6$ .

##### *4.2.5.1. Resultados espectroscópicos. Correlaciones óptico-estructurales.*

El compuesto puro de cromo  $Rb_2KCrF_6$  ha sido estudiado espectroscópicamente bajo presión hidrostática con el objeto de investigar la variación de la energía de las bandas de excitación y emisión en función del volumen del cristal. Esta experiencia complementa los estudios realizados en la serie de compuestos, en la que las variaciones de volumen están asociadas a cambios en la composición del material. Además, el aumento del campo cristalino con la presión, posibilita inducir el cruzamiento de los estados excitados  ${}^4T_{2g} - {}^2E_g$ , resultado nunca antes observado en un compuesto puro de  $Cr^{3+}$ .

El cristal  $Rb_2KCrF_6$  sufre una transición de fase a bajas presiones ( $P < 2$  GPa) a una estructura aún no determinada [GUENGARD 1990; FLEROV 1998]. La transición es abrupta y produce la rotura y fragmentación del cristal en la celda de presión. No obstante, a la vista de los espectros de excitación y emisión (figura 4.30), la nueva fase conserva la estructura local de octaedros  $CrF_6^{3-}$  sin afectar apreciablemente a los parámetros espectroscópicos.

Podemos estimar la reducción de volumen que tiene lugar en la transición de fase a partir de la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta v} \quad (4.50)$$

Junto con los datos de la tabla 3.5 (sección 3.3.3.2 de la memoria), la ec. 4.50 proporciona directamente la reducción del volumen molar,  $\Delta v$ , durante la transición. Teniendo en cuenta que  $\Delta S = 10.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  para la transición de fase del  $Rb_2KCrF_6$ , y tomando el mismo valor de  $\frac{dT_C}{dP}$  que para el compuesto  $Rb_2KFeF_6$ ,  $\frac{dT_C}{dP} = 131 \text{ K/GPa}$  [GUENGARD, 1994; FLEROV, 1998], la reducción de volumen en la transición es,

$$\Delta v = \Delta S \frac{dT}{dP} = 1.4 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Este valor indica una reducción relativa de volumen del 2%. El volumen molar se ha obtenido a partir de la masa molar del  $Rb_2KCrF_6$ , que es  $375.78 \text{ g/mol}$  y la densidad del compuesto a 2 GPa. Partiendo del parámetro de malla a presión ambiente,  $a(0) = 8.827 \text{ \AA}$  y la densidad a presión cero,  $\rho(P = 0) = 4.67 \text{ g/cm}^3$  estimamos la densidad a  $P = 2 \text{ GPa}$ , suponiendo que la variación del parámetro de malla con la presión es análoga a la dada por la ecuación de estado del  $K_2NaScF_6$ , calculada en la bibliografía [WOODS, 1993]. Esta aproximación se justifica por la similitud estructural entre  $K_2NaScF_6$  con el  $Rb_2KCrF_6$  y la proximidad en los valores de los parámetros de malla. La equiparación del valor de  $\frac{dT_C}{dP}$  para el  $Rb_2KCrF_6$  al valor del  $Rb_2KFeF_6$  es asimismo razonable puesto que  $Fe^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  presentan un tamaño y similar.

De acuerdo con la ecuación de estado del  $K_2NaScF_6$ , el parámetro de malla a la presión de transición,  $P_{trans} \sim 2 \text{ GPa}$ , se ha reducido aproximadamente un 1% ( $\Delta a/a = 0.01$ ) y por consiguiente  $\rho(P_{trans}) = \rho(0)/0.99^3 = 4.69 \text{ g/cm}^3$ .

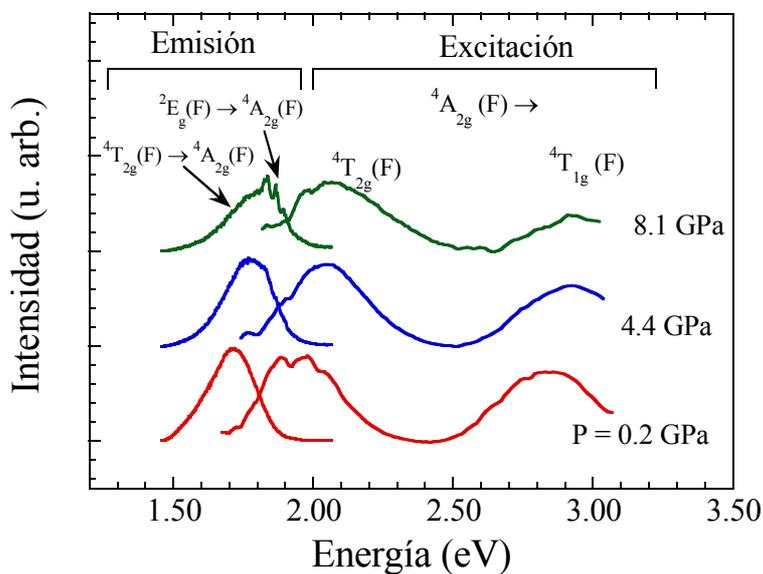
Con todo ello:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1.4 \text{ cm}^3 / \text{mol}}{375.78 \text{ g/mol}} \cdot 4.69 \text{ g/cm}^3 = 1.8 \cdot 10^{-2} \sim 2 \% \quad (4.51)$$

Este dato será necesario a la hora de obtener el parámetro de malla a presiones superiores a la presión de transición, puesto que además de la reducción del parámetro de malla debida a la presión (dada por la ecuación de estado), la transición de fase estructural acarrea una reducción adicional de volumen

La figura 4.30 muestra la variación de los espectros de excitación y emisión con la presión del compuesto  $Rb_2KCrF_6$ . De forma general, la experiencia de presión muestra i) un desplazamiento de las bandas hacia mayores energías al aumentar la presión, ii) una modificación de la estructura asociada a la resonancia Fano de la primera banda de absorción a medida que aumenta la presión (o nos alejamos del punto de ESCO) y iii) la aparición de líneas finas en el espectro de emisión a 8.1 GPa. Además, los resultados representados en la figura muestran visualmente cómo el desplazamiento de Stokes aumenta al aumentar la presión, resultado que confirma lo sugerido en las series de compuestos, aunque con una fuerte dispersión de datos (figura 4.27).

La variación de la forma de la banda de emisión es una consecuencia directa del cruzamiento de estados excitados para la configuración de equilibrio del estado excitado. No obstante, en este apartado centraremos nuestra discusión en el estudio de la variación de las bandas de excitación y emisión hasta 8.1 GPa, que se representan en la figura 4.31 y el desplazamiento de Stokes correspondiente (figura 4.32).



**Figura 4.30.** Espectros de emisión y excitación del cristal de  $Rb_2KCrF_6$  a temperatura ambiente en función de la presión. Las transiciones de cada banda de emisión y excitación se han asignado de acuerdo con la notación correspondiente al grupo  $O_h$ . Obsérvese la aparición de líneas finas en el espectro de emisión a 8.1 GPa.

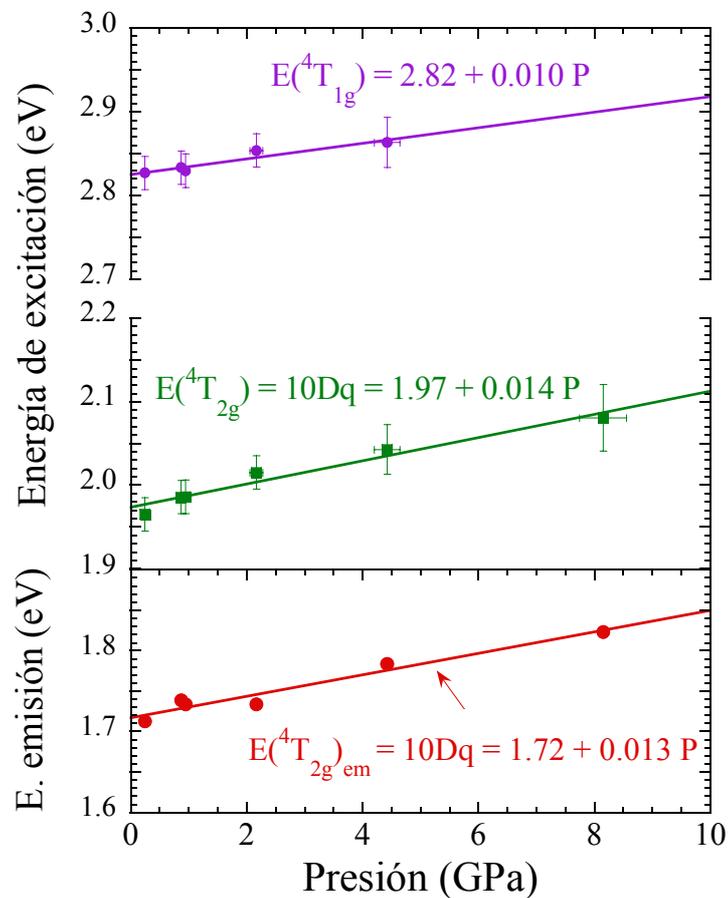
El aumento de energía de las bandas al aumentar la presión está de acuerdo con la variación de la estructura electrónica proporcionada por el diagrama de Tanabe-Sugano

(fig. 4.22) para un aumento de  $10Dq$ . La variación es lineal con la presión para las dos bandas, y las ecuaciones del ajuste lineal de mínimos cuadrados obtenidas valen (energía en eV y presión en GPa):

$$E_{\text{abs}}(^4T_{2g}) = 10Dq = 1.97 + 0.014 P \quad (4.52)$$

$$E_{\text{abs}}(^4T_{1g}) = 2.82 + 0.010 P \quad (4.53)$$

$$E_{\text{em}}(^4T_{2g}) = 1.72 + 0.013 P \quad (4.54)$$



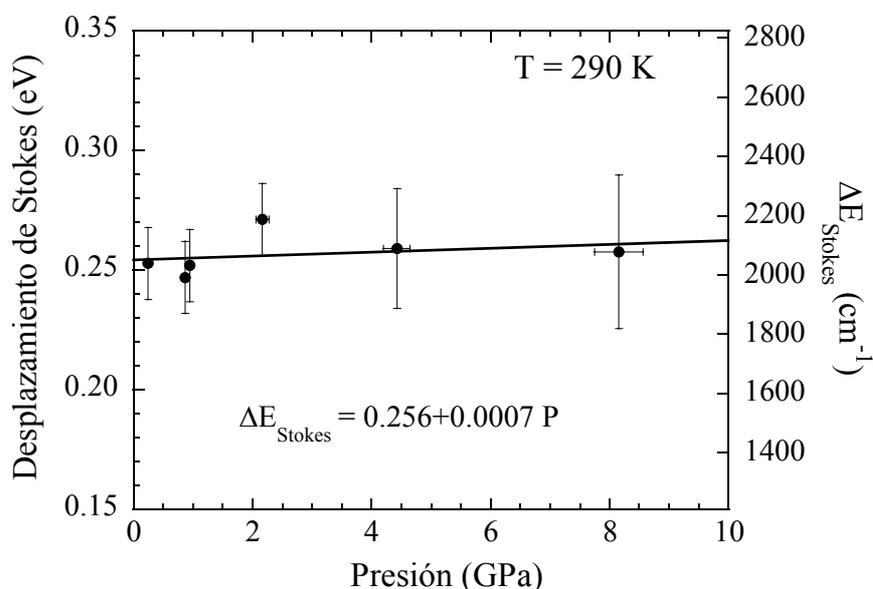
**Figura 4.31.** Variación con la presión de las energías de la primera y segunda banda de excitación y la correspondiente de la banda ancha de emisión del cristal de  $Rb_2KCrF_6$  a temperatura ambiente.

En la figura, y más claramente en las expresiones de los ajustes, se aprecia cómo la variación de  $10Dq$  es mayor que la variación de la segunda banda de excitación aunque en el diagrama de Tanabe-Sugano son aproximadamente paralelas (figura 4.22). El

estado  ${}^4T_{1g}$  presenta una resonancia Fano con el estado  ${}^2T_{2g}$ , lo que puede justificar este fenómeno, al igual que el hecho experimental observado en la primera banda. La variación de  $10Dq$  con  $R_{Cr-F}$  es en ambos casos menor que el esperado sobre la base de una dependencia del tipo  $10Dq \propto R^{-n}$  con  $n \sim 3.3$  en lugar de  $n \sim 4.5$  ó  $5$  [FRANCISCO, 1987; WOODS, 1993].

Podemos concluir que el desplazamiento de Stokes varía muy poco con la presión (figura 4.32). No obstante, el ajuste lineal sugiere una ligera tendencia a aumentar con la

presión,  $\left(\frac{\partial \Delta E_{Stokes}}{\partial P}\right) = 0.7 \text{ meV/GPa}$  a pesar de la gran dispersión de los datos experimentales



**Figura 4.32.** Variación del desplazamiento de Stokes,  $\Delta E_{Stokes} = E_{exc} - E_{em}$ , con la presión en  $Rb_2KCrF_6$  a temperatura ambiente.

Este resultado es contrario a lo observado en otros complejos de transición como, por ejemplo  $MnF_6^{4-}$  y  $MnCl_6^{4-}$  en los que se puso de manifiesto que el desplazamiento de Stokes disminuye con la distancia Mn-X ( $X = F, Cl$ ) o con la presión, favoreciendo la luminiscencia de estos sistemas [MARCO DE LUCAS, 1994a; MARCO DE LUCAS, 1995b, 1995c]. Además, este mismo comportamiento se ha encontrado en los complejos  $CrCl_6^{3-}$  en cloroelpasolitas  $CsNaMCl_6: Cr^{3+}$  ( $M = Sc, Y, In$ ) [WENGER, 2001], que muestran la misma tendencia (tabla 4.12) que los complejos de  $Mn^{2+}$  pero contraria a

los complejos  $CrF_6^{3-}$ . Obsérvese que la disminución de la distancia M-Cl desde 2.56 Å hasta 2.49 Å acarrea una disminución del desplazamiento de Stokes de 0.33 eV a 0.21 eV, de acuerdo con la tendencia observada en  $Mn^{2+}$  y de manera contraria a lo observado en los complejos  $CrF_6^{3-}$  tanto en medidas de presión como a lo largo de la serie química  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$ .

Compuesto	$R_{M-Cl}$ (Å)	10Dq (eV)	$E_{em}$ (eV)	$\Delta E_{Stokes}$ (eV)
$Cs_2NaScCl_6: Cr^{3+}$	2.49	1.59	1.38	0.211
$Cs_2NaInCl_6: Cr^{3+}$	2.51	1.61	1.36	0.249
$Cs_2NaYCl_6: Cr^{3+}$	2.56	1.57	1.24	0.327

**Tabla 4.12.** Valores de la distancia M-Cl, campo cristalino, 10Dq, energía de emisión,  $E_{em}$ , y desplazamiento de Stokes,  $\Delta E_{Stokes}$ , para los compuestos de la serie  $Cs_2NaMCl_6: Cr^{3+}$ ,  $M = Sc, In, Y$  [WENGER, 2001].

La interpretación de las variaciones del desplazamiento de Stokes observadas tanto en  $Rb_2KCrF_6$  como a lo largo de la serie química  $A_2BMF_6: Cr^{3+}$  ( $A = K, Rb, Tl$ ;  $B = Na, K$ ;  $M = Ga, Cr, Sc, In$ ) la hemos realizado mediante un modelo basado en el acoplamiento lineal electrón-fonón. En este modelo, el desplazamiento de Stokes para un sistema acoplado linealmente a los modos de vibración completamente simétrico,  $a_{1g}$ , y Jahn Teller,  $e_g$ , es de la forma [HENDERSON, 1989]:

$$\Delta E_{Stokes} = 2S_{a_{1g}} \hbar\omega_{a_{1g}} + 2S_{e_g} \hbar\omega_{e_g} \quad (4.55)$$

donde  $S_{a_{1g}}$  y  $S_{e_g}$  son los factores de Huang-Rhys de los modos correspondientes y  $\omega_{a_{1g}}$  y  $\omega_{e_g}$  sus frecuencias respectivas.

Por simplicidad, hemos supuesto que las frecuencias son las mismas en el estado fundamental y excitado, lo cual es una buena aproximación para estos sistemas, en los que la relación  $\omega_{exc}/\omega_{fund}$  es aproximadamente 0.90 y 0.97 para los modos  $a_{1g}$  y  $e_g$ , respectivamente [WOOD, 1963; FERGUSON, 1971]. El parámetro de Huang-Rhys está

relacionado con la constante de acoplamiento lineal  $A_i = \frac{\partial E}{\partial Q_i}$ ,  $i = a_{1g}, e_g$

[HENDERSON, 1989], mediante la ecuación:

$$S_i = \frac{A_i^2}{2\hbar m \omega_i^3} \quad (4.56)$$

Por ello, el desplazamiento de Stokes se puede expresar, como vimos en el capítulo 2:

$$\Delta E_{\text{Stokes}} = \frac{A_{a_{1g}}^2}{m \omega_{a_{1g}}^2} + \frac{A_{e_g}^2}{m \omega_{e_g}^2} \quad (4.57)$$

La derivada de  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  con respecto a la coordenada normal correspondiente al modo respiratorio  $a_{1g}$  se puede calcular en función de la derivada con respecto a la distancia local  $R_{Cr-F}$  sabiendo que para este modo  $O_h$ :

$$Q_{a_{1g}} = \frac{6}{\sqrt{6}}(R_{Cr-F} - R_0) = \sqrt{6}(R_{Cr-F} - R_0) \quad (4.58)$$

$$\frac{\partial}{\partial Q_{a_{1g}}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial}{\partial R_{Cr-F}} \quad (4.59)$$

Si suponemos una variación de la primera banda de absorción,  $E = 10Dq$ , dada por  $10Dq(R_{Cr-F}) = K \cdot R_{Cr-F}^{-n}$ :

$$A_{a_{1g}} = \frac{\partial E}{\partial Q_{a_{1g}}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\partial 10Dq}{\partial R_{Cr-F}} = -\frac{n}{\sqrt{6}} K R_{Cr-F}^{-(n+1)} \quad (4.60)$$

donde  $K$  es la constante de proporcionalidad entre  $10Dq$  y  $R^{-n}$  y haciendo uso del parámetro de Grüneisen local para el octaedro  $CrF_6^{3-}$ :

$$\gamma_{\text{loc}} = -\frac{1}{3} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln R_{Cr-F}} \quad (4.61)$$

se obtiene, por integración:

$$\omega = k R_{Cr-F}^{-3\gamma_{loc}} \quad (4.62)$$

Por lo que la contribución del modo  $a_{1g}$  al desplazamiento de Stokes será:

$$\Delta E_{a_{1g}} = \frac{A_{a_{1g}}^2}{m\omega_{a_{1g}}^2} = \frac{n^2}{6m} \left( \frac{K}{k_{a_{1g}}} \right)^2 R_{Cr-F}^{-2(n+1)+6\gamma_{a_{1g},loc}} \quad (4.63)$$

La contribución del modo  $e_g$  al desplazamiento de Stokes proporciona una dependencia similar con  $R_{Cr-F}$ :

$$\Delta E_{e_g} \propto R_{Cr-F}^{-2(n_e+1)+6\gamma_{e_g,loc}} \propto R_{Cr-F}^{-2[n_e+1-3\gamma_{e_g,loc}]} \quad (4.64)$$

De acuerdo con este modelo, el desplazamiento de Stokes, aumentará o disminuirá al disminuir  $R_{Cr-F}$  dependiendo de si el exponente  $n$  ó  $n_e$  es mayor o menor que  $3\gamma_{loc} - 1$ , respectivamente.

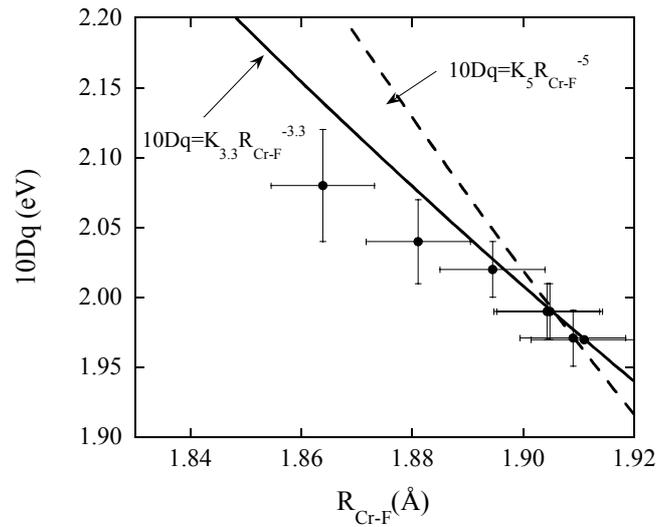
Los parámetros de Grüneisen para las vibraciones  $a_{1g}$  y  $e_g$  en  $K_2NaScF_6: Cr^{3+}$  valen 1.2 y 1.4, respectivamente [DOLAN, 1992; WOODS, 1993]. Ahora bien, estos valores están relacionados con las variaciones del volumen del cristal  $K_2NaScF_6$ , o del parámetro de malla de la elpasolita  $y$ , tal y como hemos visto anteriormente, los parámetros de Grüneisen locales han de escalarse a la distancia local  $Cr^{3+}-F^-$ . De acuerdo con ello, los parámetros  $\gamma_{loc}$  valen 2.1 y 2.5 [FRANCISCO, 1987; DOLAN, 1992; WOODS, 1993] para los modos  $a_{1g}$  y  $e_g$ , respectivamente. Por consiguiente, si suponemos que los valores de  $\gamma_{loc}$  para el  $Rb_2KCrF_6$  van a ser similares a los encontrados en el  $K_2NaScF_6: Cr^{3+}$ , entonces obtenemos un valor de  $3\gamma_{loc} - 1 \sim 5.3$  para el modo  $a_{1g}$ . Este valor es mayor que el exponente  $n$  tanto para el caso encontrado experimentalmente a lo largo de la serie  $n = 3.3$ , como el calculado  $n \sim 5$ . La situación es aún más extrema en el caso del modo  $e_g$ , y por tanto el presente modelo explica las

observaciones experimentales ya que  $\Delta E_{\text{Stokes}} = \alpha R_{\text{Cr-F}}^{-n_1} + \beta R_{\text{Cr-F}}^{-n_2}$  con  $\alpha, \beta, n_1$  y  $n_2 > 0$ , es decir,  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  aumenta al disminuir  $R_{\text{Cr-F}}$  para ambas contribuciones,  $a_{1g}$  y  $e_g$ .

Ahora bien, es preciso subrayar que estos exponentes cambiarían de signo si los exponentes  $n \gtrsim 5$ , hecho que acontece en los compuestos  $CrCl_6^{3-}$  así como en los complejos de  $Mn^{2+}$ :  $MnCl_6^{4-}$  y  $MnF_6^{4-}$ , en los que  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  disminuye al disminuir  $R_{\text{Cr-F}}$  o aumentar la presión [MARCO DE LUCAS, 1994a, 1994b, 1995b, 1995c; WENGER, 2001].

Las variaciones de las bandas de excitación con la presión proporcionan información sobre la dependencia de  $10Dq$  con la distancia  $Cr^{3+}-F^-$ ,  $R_{\text{Cr-F}}$ . Para ello es necesario conocer la variación de  $R_{\text{Cr-F}}$  con la presión. Dicha variación se ha calculado para el compuesto  $K_2NaScF_6: Cr^{3+}$  [WOODS, 1993] proporcionando la ecuación de estado del complejo  $CrF_6^{3-}$  a partir de la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  a presión ambiente,  $R_{\text{Cr-F}}(P = 0 \text{ GPa}) = 1.92 \text{ \AA}$  [WOODS, 1993]. Este valor es próximo a la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  medida en este trabajo para el  $Rb_2KCrF_6$ ,  $R_{\text{Cr-F}} = 1.911 \text{ \AA}$ . Este hecho nos ha conducido a suponer que la variación de la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  con la presión para el  $Rb_2KCrF_6$  es análoga a la del  $K_2NaScF_6: Cr^{3+}$ . No obstante, debemos incluir el efecto de la transición de fase estructural que tiene lugar alrededor de  $P \sim 2 \text{ GPa}$  [GUENGARD, 1994; FLEROV, 1998] aunque no disponemos de datos de la ecuación de estado de la fase de alta presión. Consideraremos, que la ecuación de estado local es válida en ambas fases ya que se sigue manteniendo la estructura del complejo y no hay variaciones significativas de los parámetros espectroscópicos.

A partir de la ecuación de estado local para los octaedros  $CrF_6^{3-}$ , podemos escalar los valores de  $10Dq$  obtenidos en las experiencias de presión con la distancia  $Cr^{3+}-F^-$ . La representación de  $10Dq$  en función de estos valores se da en la figura 4.33. En ella se muestran los ajustes previamente obtenidos de  $10Dq = K_n \cdot R_{\text{Cr-F}}^{-n}$ ,  $n = 3.3$  y  $n \sim 5$ . Obsérvese que los datos obtenidos en función de la presión son coherentes con las variaciones de  $10Dq$  obtenidas a lo largo de la serie,  $n = 3.3$ , suponiendo que la ecuación de estado local para el complejo  $CrF_6^{3-}$  en  $Rb_2KCrF_6$  es análoga a la calculada en [WOODS, 1993].



**Figura 4.33.** Variación de  $10Dq$  con la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  obtenida a partir de las medidas de presión empleando la misma ecuación de estado local para el complejo  $CrF_6^{3-}$  que en  $K_2NaScF_6: Cr^{3+}$  [WOODS, 1993]. La línea continua representa la variación  $10Dq \propto R_{Cr-F}^{-3.3}$  y la línea discontinua corresponde a la variación observada para  $10Dq \propto R_{Cr-F}^{-5}$ .

Un aspecto relevante del trabajo lo encontramos al tratar de correlacionar la variación de la estructura local entorno al  $Cr^{3+}$  (distancia  $Cr^{3+}-F^-$ ) obtenida mediante métodos espectroscópicos con la variación del parámetro de malla proporcionado por la ecuación de estado.

Para ello, emplearemos una ecuación de estado tipo Murnaghan [MURNAGHAN, 1938] para el parámetro de malla:

$$a = a_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/3B'} \quad (4.65)$$

En esta ecuación,  $a_0$  es el parámetro de malla del  $Rb_2KCrF_6$  a presión ambiente,  $a_0 = 8.825 \text{ \AA}$ , y podemos obtener el módulo de compresión y su derivada:  $B_0 = 54 \text{ GPa}$  y  $B' = 4.4$ , a partir del ajuste de la ecuación de estado calculada para el compuesto  $K_2NaScF_6$  [WOODS, 1993] a la ecuación 4.65. Por otra parte, debido a la ausencia de datos sobre la transición de fase del  $Rb_2KCrF_6$  a  $P \sim 2 \text{ GPa}$ , supondremos que la ecuación de estado

obtenida para el  $Rb_2KCrF_6$  es válida en tanto en la fase de alta presión como en la de baja presión y que la transición de fase acarrea únicamente una reducción adicional del volumen del 2 %, lo que conlleva una reducción del parámetro de malla,  $\Delta a/a = \frac{1}{3} \Delta V/V \approx -0.7\%$ . Los resultados experimentales sugieren que la distancia  $Cr^{3+}-F^-$  apenas se ve afectada por esta reducción, por lo que supondremos que a  $P \sim 2$  GPa se produce un colapso de los cationes  $Rb^+$  y  $K^+$  hacia los octaedros  $CrF_6^{3-}$  que no afecta significativamente a la fuerza del enlace  $Cr^{3+}-F^-$  ni a la distancia  $R_{Cr-F}(P_{trans})$ . En consecuencia, la transición de fase acarrea una variación brusca de la coordenada posicional del flúor,  $x_F$ :

$$\Delta x_F(P_{trans}) = -\frac{\Delta a}{a} x_F = 0.007 x_F(P_{trans}) \quad (4.66)$$

es decir, la coordenada posicional se incrementa un 0.7 %.

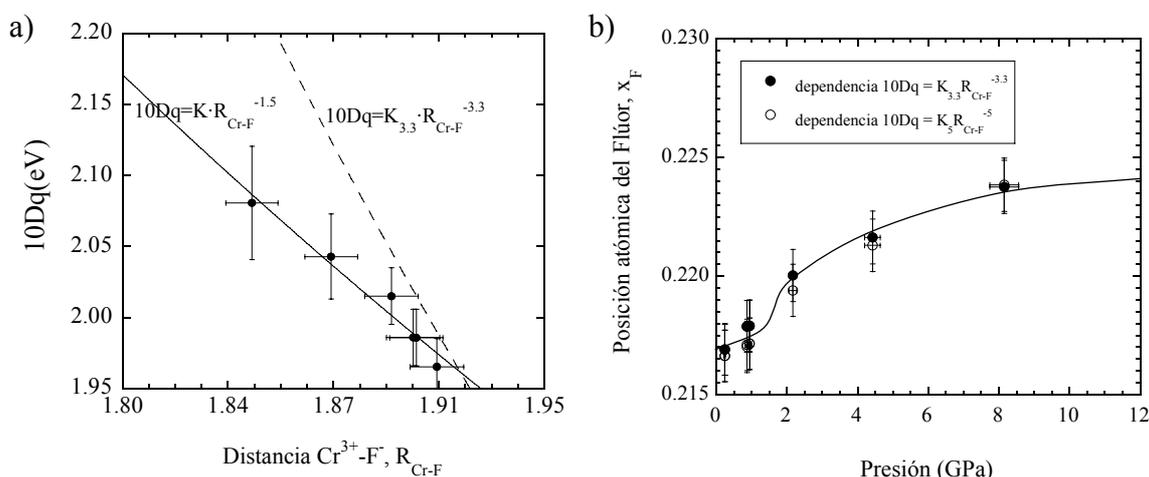
En una primera aproximación, supondremos que la coordenada posicional del ión  $F^-$ ,  $x_F$ , no depende de la presión a excepción de la variación del 0.7 % debida a la transición de fase. La distancia  $R_{Cr-F} = a \cdot x_F$  en función de la presión, vendría dada por:

$$R_{Cr-F} = a_0 x_F \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/3B'} \quad (4.67)$$

donde  $a_0 = 8.825 \text{ \AA}$ , y debemos tener en cuenta las aproximaciones anteriores respecto a la descripción de la evolución del parámetro de malla y la coordenada posicional con la presión: validez de la ecuación de estado 4.65 con  $B = 54$  y  $B' = 4.4$  en ambas fases y reducción adicional del volumen,  $\Delta V/V = 2\%$  a  $P = 2$  GPa, acompañada de una discontinuidad en  $x_F$  de un 0.7 % de su valor:  $x_F(P < 2) = x_{F0} = 0.217 \rightarrow x_F(P > 2) = 1.007 \cdot x_{F0} = 0.219$ , que mantiene la evolución de la distancia  $R_{Cr-F}$  amortiguada respecto al colapso del parámetro de malla.

La figura 4.34.a representa la variación del valor del campo cristalino  $10Dq$  obtenido a partir de la primera banda de excitación con la distancia  $R_{Cr-F}$  obtenida a partir de la

ecuación 4.67. Obsérvese que la variación experimental  $10Dq = K_n \cdot R_{Cr-F}^{-n}$  corresponde a un valor de  $n = 1.5$  y no  $n = 3.3$ , como se obtuvo a partir de las correlaciones estructurales en los compuestos puros de la serie  $K_2NaCrF_6$ ,  $Rb_2KCrF_6$  y  $Tl_2KCrF_6$ . En efecto, un exponente  $n = 1.5$  no es realista, y esta variación anómala la atribuimos a una inadecuada caracterización estructural al suponer que  $x_F$  es constante y no varía con la presión. Si admitimos que la variación real con la presión de  $10Dq$  con  $R_{Cr-F}$  tiene un exponente  $n = 3.3$  (equivalencia entre presión química y presión hidrostática) entonces es posible deducir la variación del parámetro  $x_F$  con la presión en la fluoroelpasolita  $Rb_2KCrF_6$ , tal y como se representa en la figura 4.34.b, junto al resultado obtenido sobre una hipótesis para la variación de  $10Dq$  con  $n \sim 5$ , calculada [FRANCISCO, 1987; WOODS, 1993].



**Figura 4.34.** (a) Variación del valor experimental  $10Dq$  obtenido a partir de las medidas de presión sobre el compuesto  $Rb_2KCrF_6$  en función de la distancia  $Cr^{3+}-F^-$ ,  $R_{Cr-F}$ , dada por la ecuación 4.67 (ver texto). La línea continua representa la variación obtenida por el ajuste de mínimos cuadrados,  $10Dq \propto R^{-1.5}$  y la línea discontinua corresponde a la variación  $10Dq \propto R^{-3.3}$  encontrada a lo largo de la serie. (b) Variación de la posición atómica del flúor,  $x_F = R_{Cr-F}(P)/a(P)$ , para el compuesto  $Rb_2KCrF_6$  obtenida a partir de los datos espectroscópicos y empleando la ecuación de estado 4.65, con  $B_0 = 54$  GPa,  $B' = 4.4$ , idénticos a los del  $K_2NaScF_6$  [WOODS, 1993], más una reducción adicional  $\Delta a/a = 0.7\%$  a  $P = 2$  GPa debido a la transición de fase. Los círculos negros se han obtenido a partir de la dependencia  $10Dq(P) \propto R_{Cr-F}(P)^{-3.3}$  y los círculos blancos corresponden a una variación teórica de  $10Dq(P) \propto R_{Cr-F}(P)^{-5}$ .

Los datos representados en la figura 4.34.b muestran que, tanto para una dependencia  $10Dq \propto R_{Cr-F}^{-3.3}$  como para  $10Dq \propto R_{Cr-F}^{-5}$ ,  $x_F$  aumenta con la presión. Obsérvese que

en las inmediaciones de la presión de transición se produce un cambio en la pendiente de la variación  $x_F(P)$ , asociada al cambio brusco en el punto de la transición. El incremento de la coordenada posicional a lo largo de todo el rango de presiones refleja el hecho de que la distancia  $R_{Cr-F}$  muestra una dependencia menor con la presión que el parámetro de malla,  $a$ . La interpretación adecuada de este fenómeno es que el octaedro  $CrF_6^{3-}$  no se reduce homotéticamente con el resto de la red, sino que presenta cierta rigidez asociada a la mayor fuerza del enlace  $Cr^{3+}-F^-$  que los enlaces  $Rb^+-F^-$  y  $K^+-F^-$ : el octaedro  $CrF_6^{3-}$  es más duro y se ve menos afectado que el resto de poliedros de coordinación al reducir el volumen del cristal.

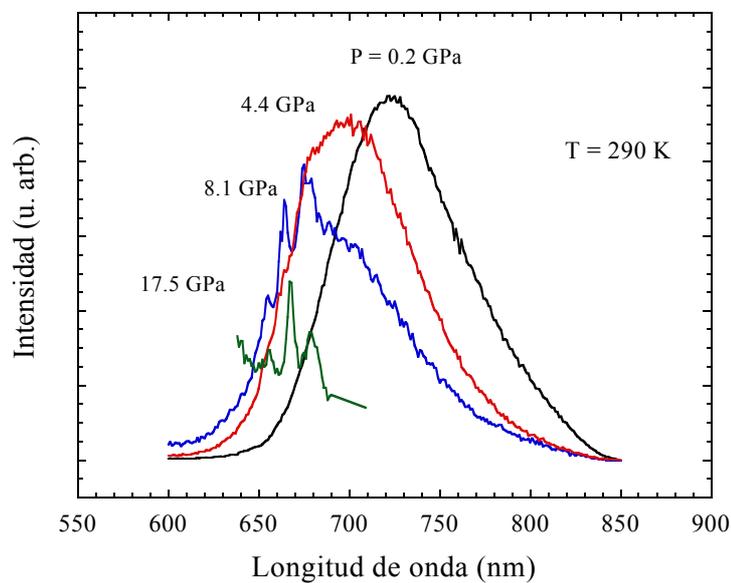
P (GPa)	10Dq (eV)	$R_{Cr-F}$ (Å)	$a$ (Å)	$x_F$ (n = 3.3)	$x_F$ (n ~ 5)
0.2	1.97	1.909	8.811	0.217	0.217
0.85	1.99	1.904	8.773	0.218	0.217
0.92	1.99	1.905	8.779	0.218	0.217
2.2	2.02	1.896	8.719	0.220	0.219
4.4	2.04	1.883	8.515	0.222	0.221
8.2	2.08	1.864	8.387	0.224	0.224

**Tabla 4.13.** Datos estructurales del cristal  $Rb_2KCrF_6$  en función de la presión: campo cristalino, 10Dq; distancia  $Cr^{3+}-F^-$ ,  $R_{Cr-F}$ , obtenida a partir de una ecuación de estado local para los octaedros  $CrF_6^{3-}$  análoga a la calculada en  $K_2NaScF_6: Cr^{3+}$  [WOODS, 1993], parámetro de malla de la elpasolita,  $a$ , obtenido a partir de la ecuación de estado 4.65, análoga a la calculada para el  $K_2NaScF_6$  y coordenada posicional del flúor,  $x_F$ , en virtud de la dependencia de  $10Dq = K_n \cdot R_{Cr-F}^{-n}$ , para  $n = 3.3$  y  $n \sim 5$ . Para el cálculo de  $R_{Cr-F}(P)$  y  $a(P)$  se ha empleado la hipótesis de equivalencia de la ecuación de estado para ambas fases, y una reducción de volumen adicional a  $P = 2$  GPa,  $\Delta a/a = 0.007$ .

Este resultado es importante debido a la dificultad de realizar un seguimiento adecuado de la variación de las coordenadas internas de los átomos con la presión. Las medidas de rayos X bajo presión realizadas recientemente sobre los compuestos  $LiSrAlF_3$  y  $LiCaAlF_6$  constituyen un ejemplo ilustrativo de este comportamiento. Además del grupo de espacio, los autores proporcionan la ecuación de estado del cristal, pero ninguna información acerca de la variación de la distancia  $Al^{3+}-F^-$  con la presión [GRZECHNIK, 2004].

## 4.2.5.2 Cruzamiento de estados excitados.

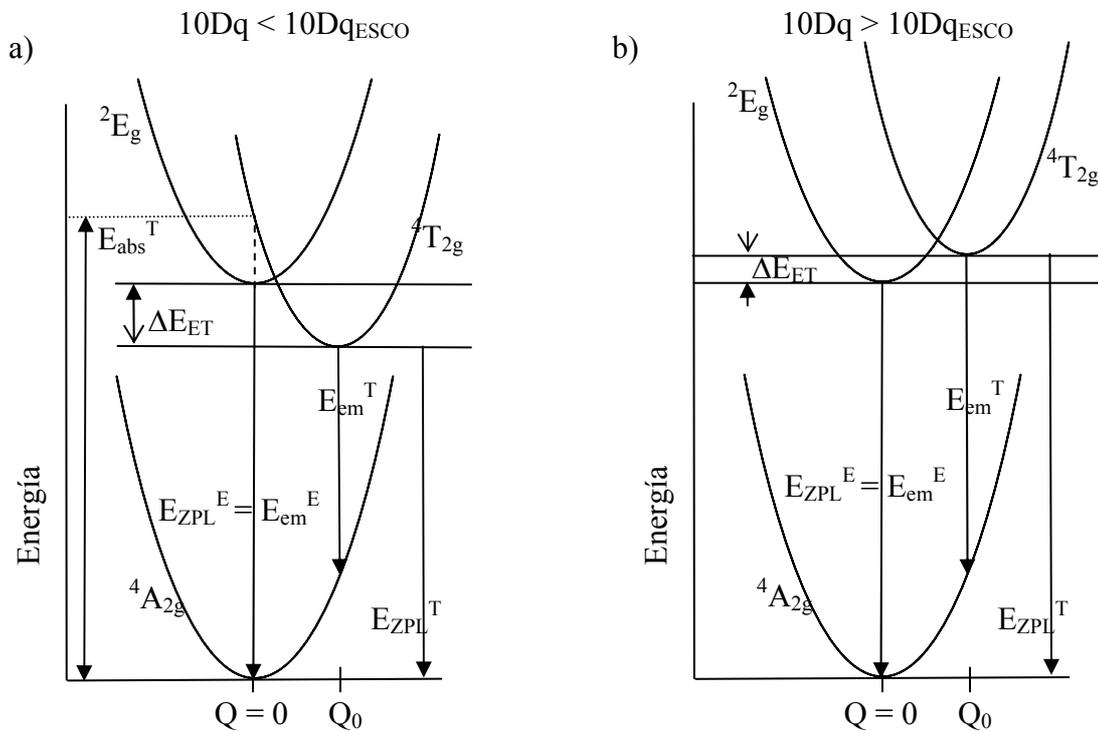
Las medidas espectroscópicas de la emisión en función de la presión en  $Rb_2KCrF_6$  muestran un cambio radical de la forma del espectro a partir de 5 GPa figura 4.30. La luminiscencia de banda ancha a  $P = 0$  se transforma progresivamente en una emisión en forma de líneas finas a 17.5 GPa a temperatura ambiente. La banda ancha se corresponde con la transición  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  ( $E = 1.72$  eV a  $P = 0$ ) y las líneas finas, con la transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  ( $E = 1.857$  eV a  $P = 17.5$  GPa) y sus réplicas Stokes y anti-Stokes con el modo impar de vibración  $t_{2u}$ , con  $\hbar\omega_{t_{2u}} = 30$  meV ( $240$   $cm^{-1}$ ) [DOLAN, 1986].



**Figura 4.35.** Variación del espectro de luminiscencia del compuesto  $Rb_2KCrF_6$  a temperatura ambiente con la presión.  $\lambda_{exc}(P < 4 \text{ GPa}) = 488 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc}(P \geq 4 \text{ GPa}) = 514 \text{ nm}$ . Obsérvese cómo la forma del espectro cambia de una única banda ancha  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  a tres líneas finas  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  ( $\pm \hbar\omega_u$ ). Los espectros correspondientes a presiones más altas están ampliados en escala.

La dependencia de la banda  ${}^4T_{2g}$  con  $10Dq$ ,  $E({}^4T_{2g}) = 10Dq$ , es responsable de que la transición electrónica correspondiente  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  dé lugar a bandas anchas ya que el acoplamiento electrón-vibración  $A_T = \frac{\partial E({}^4T_{2g})}{\partial Q} = \frac{\partial 10Dq}{\partial Q} \propto \frac{\partial 10Dq}{\partial R_{Cr-F}}$  para el modo  $a_{1g}$  es mayor que cero y muy grande. El estado  ${}^2E_g$  depende muy poco de  $10Dq$  (figura 4.22)

lo que da lugar a acoplamiento electrón-fonón muy débiles,  $A_E \sim 0$ , por lo que la luminiscencia se produce en forma de líneas finas.

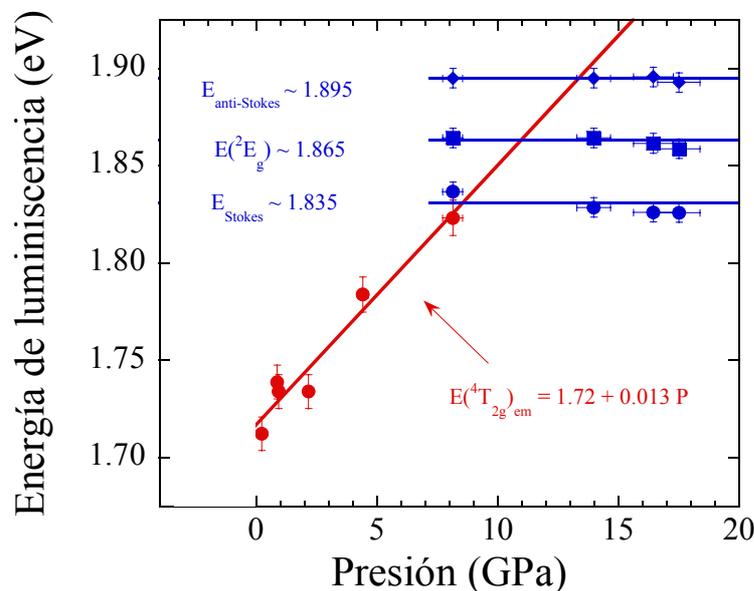


**Figura 4.36.** Diagrama configuracional para el  $Rb_2KCrF_6$  antes (a) y después (b) del punto de cruce de los estados excitados  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^2E_g$  (ESCO). En la geometría del estado fundamental,  $Q = 0$ , el estado  ${}^4T_{2g}$  está próximo o por encima del estado  ${}^2E_g$ . Sin embargo, la situación cambia para la geometría de equilibrio del estado  ${}^4T_{2g}$ ,  $Q = Q_0$ , en el que puede darse todavía  $E_{em}({}^4T_{2g}) < E_{em}({}^2E_g)$ . El ESCO tiene lugar cuando las parábolas están a la misma altura,  $\Delta E_{ET} = E_{ZPL}^E - E_{ZPL}^T = 0$ .

Desde un punto de vista microscópico, el cruce de estados excitados (ESCO) se produce cuando la energía del estado excitado  ${}^4T_{2g}$  es mayor que la del estado  ${}^2E_g$  y el doblete pasa a ser el primer estado excitado. Según el diagrama de Tanabe Sugano (fig. 4.22), este cruce ocurre a campos cristalinos de aproximadamente  $22B$  ( $10Dq \sim 22B$ ) [SUGANO, 1970]. En realidad, el punto de cruce está definido termodinámicamente por el valor de  $10Dq$  que proporciona una situación en la que el estado excitado de menor energía corresponde a  ${}^2E_g$ , esto es, el mínimo de energía de la curva configuracional para  ${}^2E_g$  es inferior que el  ${}^4T_{2g}$  o, equivalentemente, la línea de cero fonón del estado  ${}^2E_g$  es inferior a la del estado  ${}^4T_{2g}$ :

$$E_{ZPL}(^2E_g) < E_{ZPL}(^4T_{2g}) \quad (4.68)$$

Obsérvese que esta situación no ha de corresponderse necesariamente con el hecho de  $E(^2E_g) < E(^4T_{2g})$  en los espectros de absorción o emisión, tal y como se ilustra en la figura 4.36. En la figura 4.36.a se pone claramente de manifiesto que  $E_{abs}(^4T_{2g}) > E_{abs}(^2E_g) = E_{ZPL}(^2E_g)$  a pesar de que lo contrario acontece para  $E_{ZPL}$ ; el mínimo de energía corresponde al estado  $^4T_{2g}$ , no habiéndose producido el cruzamiento de estados excitados. La figura 4.36.b corresponde a una situación en la que el cruzamiento se ha producido, cumpliéndose la condición 4.68, pero  $E_{em}(^4T_{2g}) < E_{em}(^2E_g) = E_{ZPL}(^2E_g)$ .



**Figura 4.37** Variación de la energía del máximo de la banda de luminiscencia del compuesto  $Rb_2KCrF_6$  con la presión. En rojo se representa la posición de la banda ancha  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$  y en azul la línea  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$  y sus réplicas Stokes y anti-Stokes. Las líneas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.

En la gráfica 4.37 se muestra la variación de la energía correspondiente al máximo de la banda de la transición  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$ , que se puede ajustar linealmente según la ecuación:

$$E(^4T_{2g}) = 10Dq(P) = 1.72 + 0.013 P \quad (\text{eV, GPa}) \quad (4.69)$$

y la posición de las líneas finas, que apenas varían con la presión:

$$E_{ZPL}(^2E_g) - \hbar\omega_{t_{2u}} \sim 1.835 \quad (4.70)$$

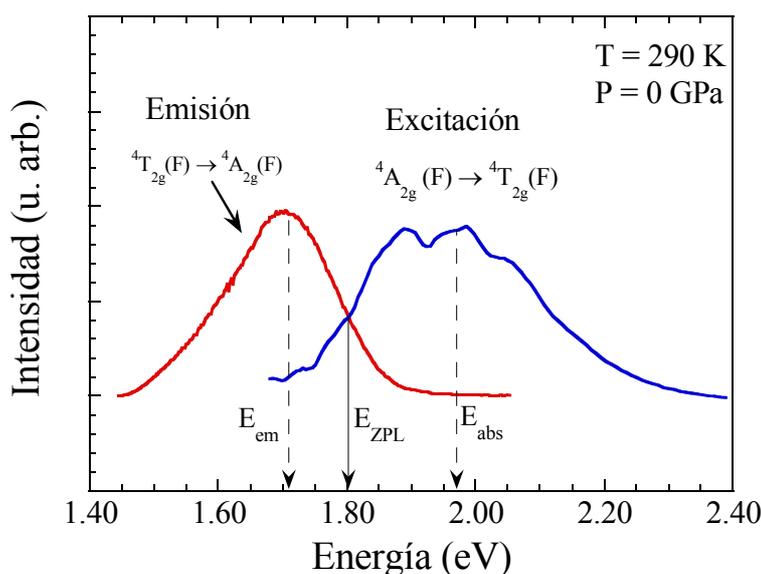
$$E_{ZPL}(^2E_g) \sim 1.865 \quad (4.71)$$

$$E_{ZPL}(^2E_g) + \hbar\omega_{t_{2u}} \sim 1.895 \quad (4.72)$$

En el punto de ESCO, las líneas de cero fonón  $E_{ZPL}(^4T_{2g})$  y  $E_{ZPL}(^2E_g)$  tienen la misma energía y para valores de  $10Dq > 10Dq_{ESCO}$ , el primer estado excitado pasa a ser el estado  $^2E_g$  en lugar del  $^4T_{2g}$  (figura 4.36). A partir de entonces la emisión a muy bajas temperaturas se produce únicamente desde el estado  $^2E_g$ , hecho observado en las primeras experiencias de cruzamiento de niveles en fluoroelpasolitas impurificadas con  $Cr^{3+}$  [DOLAN, 1986] y  $KZnF_3: Cr^{3+}$  [FREIRE, 1994]. No obstante, a temperatura ambiente es preciso tener en cuenta la población térmica de cada uno de los estados, y la probabilidad de transición para poder determinar las características del espectro de luminiscencia. La figura 4.35 muestra que a temperaturas  $T \sim 290$  K y presiones  $P > 5$  GPa la emisión todavía se produce mayoritariamente desde el estado  $^4T_{2g}$ . La posición de la línea de cero fonón de la transición  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$  a temperatura y presión ambiente la podemos estimar a partir del solapamiento entre las bandas de absorción y emisión a presión ambiente de la figura 4.38. El valor encontrado para el compuesto  $Rb_2KCrF_6$  es  $E_{ZPL}(0) = 1.80$  eV. Suponiendo que su variación con la presión es igual a la variación del máximo de la banda, ecuación 4.69:

$$E_{ZPL}^T(P) = 1.80 + 0.013 P \quad (4.73)$$

En consecuencia, podemos estimar el valor del campo cristalino al que ocurre el ESCO a partir de la ecuación 4.73 y admitiendo que la línea de cero fonón para el estado  $^2E_g$ , no varía con la presión, ec. 4.71. El cruce se produce para una presión  $P_{ESCO} = 5$  GPa. Esta estimación es coherente con los resultados de la figura 4.35 en donde se pone de manifiesto que la presencia de líneas finas junto a la banda ancha tiene lugar a presiones superiores a 4 GPa. La prevalencia de la emisión ancha frente a la de líneas finas radican en la mayor probabilidad de transición  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$  que la correspondiente  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$ .

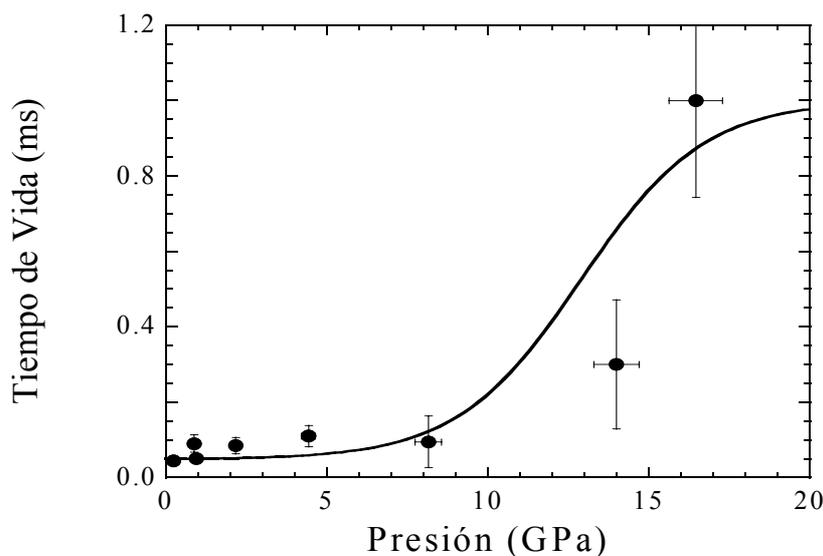


**Figura 4.38.** Estimación de la energía de cero fonón de la transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  del  $Rb_2KCrF_6$  a presión y temperatura ambiente a partir de la intersección de los espectros de emisión y excitación.

De la pequeña variación de energía de las líneas correspondientes a las transiciones de  ${}^2E_g$ ,  ${}^2E_g \pm \hbar\omega_u \rightarrow {}^4A_{2g}$  (ecuaciones 4.70-72) podemos concluir que la energía del modo  $t_{2u}$ ,  $\hbar\omega_u = 0.3\text{ eV}$  ( $240\text{ cm}^{-1}$ ) varía muy poco en el rango 8 – 20 GPa. La variación correspondiente de los modos de *stretching*,  $a_{1g}$ ,  $e_g$ , es sensiblemente mayor [WOODS, 1993], lo que pone de manifiesto la menor dependencia de los modos de *bending* con respecto a los de *stretching* a cambios de volumen del cristal o, equivalentemente, de la distancia de enlace  $Cr^{3+}-F^-$ .

La evolución del tiempo de vida luminiscente en el compuesto  $Rb_2KCrF_6$  con la presión a temperatura ambiente se representa en la figura 4.39. Un hecho destacable de estas experiencias es la fuerte variación que se observa en el tiempo de vida con la presión entorno al punto de ESCO. El valor de  $\tau$  aumenta de  $\tau = 45\ \mu\text{s}$  a presión ambiente a  $\tau = 1\text{ ms}$  a  $P = 16.5\text{ GPa}$ . Dicho aumento está ligado al cambio de estado excitado de menor energía al pasar de un estado  ${}^4T_{2g}$  (transición rápida  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ) al  ${}^2E_g$  (transición lenta  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ ): mientras la transición  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  está permitida por el mecanismo dipolar eléctrico a través del acoplamiento con modos impares entre estados de la misma

multiplicidad de espín, no ocurre lo mismo con la transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ , que involucra un cambio de espín de  $1/2$  a  $3/2$ . Este hecho es el principal responsable de que las probabilidades de transición radiativa sean mayores (tiempo de vida menores) a bajas presiones en las que el estado excitado de baja energía es  ${}^4T_{2g}$ , que a altas presiones (tiempo de vida mayores) en las que el estado excitado de baja energía es  ${}^2E_g$ .



**Figura 4.39.** Variación del tiempo de vida luminiscente del compuesto  $Rb_2KCrF_6$  con la presión. El tiempo de vida aumenta casi dos órdenes de magnitud en el rango de presiones 0 – 20 GPa. La línea representa la variación del tiempo de vida de acuerdo con la ecuación 4.78 (ver texto).

La discusión de la evolución del tiempo de vida con la presión para estos estados está relacionada con la discusión teórica sobre la mezcla de estados debido a la interacción espín-órbita llevada a cabo en el apartado 2.3 de la presente memoria. En dicho capítulo consideramos que la interacción espín-órbita,  $H_{SO} = \sum_i \xi_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ , mezcla de manera significativa los estados  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  entorno al punto de ESCO, en virtud de las matrices de interacción entre los espinores  $\Gamma_i$  pertenecientes al grupo doble correspondiente. Este hecho afecta, tal y como veíamos, a la probabilidad de transición  $\Gamma_i \rightarrow {}^4A_{2g}$ . En el capítulo 2, sección 2.3.3, encontrábamos también que para temperaturas suficientemente altas en comparación con la interacción espín-órbita,  $k_B T \gg \xi_i$ , la descripción termodinámica clásica, en la que no se considera la mezcla de

niveles, produce resultados equivalentes dentro del margen de error. En la figura 2.6 observamos que para una incertidumbre del 25 % en el tiempo de vida del estado  ${}^2E_g$ , las dos descripciones discutidas se pueden considerar semejantes para una temperatura  $T \sim 300$  K y una interacción espín órbita  $\xi \sim 150$   $cm^{-1}$ . La ventaja de no considerar la interacción espín-órbita explícitamente tiene ventajas a la hora de situar los parámetros espectroscópicos derivados del análisis del tiempo de vida  $\tau(P)$  en el diagrama de Tanabe-Sugano y por tanto facilita las correlaciones con el campo cristalino,  $10Dq$ , y la distancia de enlace Cr-F entorno al punto de cruzamiento (ESCO).

Para el ión  $Cr^{3+}$  libre, la constante de interacción espín-órbita  $\xi = 215$   $cm^{-1}$  [GRIFFITH, 1961] aunque la literatura provee para estos sistemas, un valor de partida menor,  $\xi = 170$   $cm^{-1}$  [PUEYO, 1977; FERGUSON, 1971]. En cualquiera de estos casos, sería necesaria *a priori* una descripción en base al modelo cuántico. Ahora bien, dado que el estado excitado involucrado del  $Cr^{3+}$  es un estado  ${}^4T_{2g}$ , tendremos un valor reducido de la interacción espín-órbita a consecuencia del efecto Ham [HAM, 1965]. El efecto Jahn-Teller dinámico que tiene lugar debido al acoplamiento  $T \otimes e$  provoca una disminución efectiva de la interacción espín-órbita que hace que la constante de interacción efectiva sea inferior al valor inicial  $\xi_i = 170$   $cm^{-1}$  (sección 2.5.5.1 de esta memoria). En efecto, el hamiltoniano de interacción espín-órbita dentro del multiplete  ${}^4T_{2g}$  viene dado por [RODRÍGUEZ, 1991; WENGER, 2001]:

$$H_{SO} = -\lambda \vec{\Lambda} \cdot \vec{S} + \kappa (\vec{\Lambda} \cdot \vec{S})^2 + \vartheta (\Lambda_x^2 S_x^2 + \Lambda_y^2 S_y^2 + \Lambda_z^2 S_z^2) \quad (4.74)$$

donde  $\vec{S}$  es el espín total,  $\vec{\Lambda}$  es el momento angular orbital efectivo del estado  ${}^4T_{2g}$  y  $\lambda$ ,  $\kappa$  y  $\vartheta$  son las constantes efectivas de acoplamiento espín-órbita cuya magnitud se ve reducida debido al efecto Ham. Considerando para el  $Rb_2KCrF_6$  una reducción análoga a la encontrada en el compuesto  $CsNaScCl_6: Cr^{3+}$ , el hamiltoniano efectivo 4.74 implica unos los parámetros de espín órbita del orden de  $\lambda \sim 10$   $cm^{-1}$  [WENGER, 2001]. Por consiguiente, cabe esperar que la descripción termodinámica simple de los estados sin considerar la mezcla sea equivalente a la descripción cuántica.

En esta aproximación, la probabilidad de transición inicial a presión cero es la probabilidad de la transición  ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ,  $\tau^{-1}(P = 0)$ , con  $\tau(0) = 48$   $\mu s$ . Una vez

realizado el cruzamiento a altas presiones ( $P \gg P_{ESCO}$ ), la banda ancha desaparece transformándose en una luminiscencia de líneas finas por lo que estaremos observando la probabilidad de transición  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ ,  $\tau^{-1}(P = 16.7 \text{ GPa})$ , con  $\tau(16.7 \text{ GPa}) = 1 \text{ ms}$ . Por otro lado, al aumentar la presión, los estados cambian su energía (figura 4.37, ecuaciones 4.69-72) y por consiguiente, su diferencia de energías (figura 4.36). La diferencia de energías entre los mínimos del estado excitado, diferencia entre las líneas de cero fonón respectivas, vale:

$$\Delta E(P) = E_{ZPL}^T(P) - E_{ZPL}^E(P) = 0.013 P - 0.065 \quad (4.75)$$

$\Delta E(P) < 0$  representa la región de cristalino bajo y  $\Delta E(P) > 0$  campo cristalino alto.

Este cambio de energías acarrea una variación en la población térmica de los estados excitados. La población relativa de cada estado vendrá dada por el factor de Boltzmann.

$$\frac{N_{{}^4T_{2g}}}{N_{{}^2E_g}} = \frac{g_T}{g_E} e^{-\frac{\Delta E(P)}{k_B T}} \quad (4.76)$$

siendo  $g_T$  y  $g_E$  las degeneraciones de los estados  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^2E_g$ , respectivamente.

Dentro de este esquema, el tiempo de vida luminiscente vendrá dado como un promedio térmico de las dos contribuciones, teniendo en cuenta que el estado  ${}^2E_g$  tiene degeneración  $g_E = 4$  y el estado  ${}^4T_{2g}$  degeneración  $g_T = 12$ :

$$\tau^{-1}(P) = \frac{g_T \tau_T^{-1} + g_E \tau_E^{-1} \cdot e^{-\frac{\Delta E(P)}{kT}}}{g_T + g_E \cdot e^{-\frac{\Delta E(P)}{kT}}} \quad (4.77)$$

Obsérvese que esta ecuación depende de las probabilidades de transición radiativa de los estados  ${}^4T_{2g}$  y  ${}^2E_g$  puros, y de la diferencia de energías  $\Delta E(P)$  que hemos determinado a partir de los espectros de emisión y excitación en función de la presión. La curva de la figura 4.39 representa la ecuación (4.77) empleando los valores adecuados de  $\tau_T^{-1}$ ,  $\tau_E^{-1}$ ,  $g_T$ ,  $g_E$  y  $\Delta E(P)$ :

$$\tau^{-1}(P) = \frac{3 \cdot 2 \cdot 10^4 + 1 \cdot 10^3 e^{\frac{0.013P - 0.065}{k_B \cdot 290}}}{3 + e^{\frac{0.013P - 0.065}{k_B \cdot 290}}}, \text{ en s}^{-1} \text{ para P en GPa} \quad (4.78)$$

La variación  $\tau(P)$  obtenida a partir de la ecuación 4.78 explica los resultados experimentales del tiempo de vida en todo el rango de presiones a través del punto de cruzamiento (ESCO), poniendo de manifiesto la coherencia entre los valores dinámicos en función del tiempo, los espectroscópicos de variación de la energía y los estructurales en base a la estructura local entorno al  $Cr^{3+}$ . En conclusión, los modelos de complejo y acoplamiento electrón-fonón empleados describen fidedignamente los resultados experimentales y en consecuencia son de suma utilidad para predecir el comportamiento luminiscente del  $Cr^{3+}$  en las regiones de altos y bajos campos cristalinos.

**Referencias:**

- ANDREWS, L.J., Lempicki, A. McCollum, B.C., Giunta, C.J., Bartram, R.H. y Dolan, J.F. (1986), *Phys. Rev. B*, **34**, 2735.
- ATKINS, P.W. (1983), *Molecular quantum mechanics*, 2<sup>a</sup> ed., New York: Oxford University Press.
- BARANDIARÁN, Z. y Pueyo, L. (1983), *J. Chem. Phys.*, **79**, 1926.
- BARTRAM, R.H., Charpie, J.C., Andrews, L.J. y Lempicki, A. (1986), *Phys. Rev. B*, **34**, 2741.
- BORDALLO, H.N., Henning, R.W., Sosman, L.P., Da Fonseca, R.J.M., Dias Tavares, A., Hanif, K.M. y Strouse, F. (2001), *J. Chem. Phys.*, **115**, 4300.
- BROWM, G.C. (1964), *J. Appl. Phys.*, **35**, 3062.
- BURNS, R.G. (1993), *Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge topics in mineral Physics and Chemistry*, 5, 2<sup>a</sup> ed., Cambridge: Cambridge University Press.
- CHASE, L.L y Payne, S.A. (1990), *Optics & Photonics News*, **August**, 17.
- DOLAN, J.F., Kappers, L.A. y Bartram, R.H. (1986), *Phys. Rev. B*, **33**, 7339.
- DOLAN, J.F., Rinzler, A., Kappers, L.A. y Bartram, R. (1992), *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 905.
- DRICKAMER, H.G. y Frank C.W. (1973), *Electronic transitions and the high pressure chemistry and physics of solids*, Londres, Chapman & Hall.
- FANO, U. (1961), *Phys. Rev.*, **124**, 1866.
- FERGUSON, J., Guggenheim, J.J. y Wood, D.L. (1970), *J. Chem. Phys.*, **54**, 504.
- FERGUSON, J. (1970), *Prog. R. Inorg. Chem.*, **12**, 159.
- FLEROV, I.N., Gorev, M.V., Aleksandrov, K.S., Tressaud, A., Granec J. y Couzi, M. (1998), *Mat. Sci. and Eng.*, **R24**, 81.
- FRANCISCO, E., Flórez, M., Barandiarán, Z., Fernández Rodrigo, G., Luaña, V., Recio, J.M., Bermejo, L. Seijo, L. y Pueyo, L. (1987), *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.*, **16**, 221.
- FREIRE, P.T.C., Pilla, O. y Lemos, V. (1994), *Phys. Rev.*, **B49**, 9232.
- GREENOUGH, P. y Paulusz, A.G. (1979), *J. Chem. Phys.*, **70**, 1967.
- GRIFFITH, J.S. (1961), *The theory of transition metal ions*, Cambridge: Cambridge University Press.
- GRZECHNIK, A., Dmitriev, V., Weber, H.P., Gesland, J.Y. y Van Smaalen, S. (2004), *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 1033.
- GUENGARD, H. (1994), *Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorées.*, Tesis doctoral, Universidad de Burdeos, 1.
- HAM, F.S. (1965), *Phys. Rev.*, **138**, A1727.
- HENDERSON, B. e Imbusch, G.F. (1989), *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford: Clarendon Press.
- HERNÁNDEZ, D., Rodríguez, F. Moreno, M. y Güdel, H.U. (1999), *Physica B*, **265**, 186.
- HERNÁNDEZ, I. y Rodríguez, F. (2003), *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 2183.
- HOLZAPFEL, W.B. e Isaacs, N.S. (1997), *High-pressure techniques in Chemistry and Physics*, Nueva York: Oxford University Press.
- JIA, W., Shang, Y.S., Tang, R.M y Zao, Z.Y. (1984), *J. Lumin.*, **31/32**, 272.
- LEVER, A.B.P. (1984), *Inorganic electronic spectroscopy. Studies in physical and theoretical Chemistry*, 33, 2<sup>a</sup> ed., Nueva York: Elsevier.
- MAIMAN, T.H. (1960), *Nature*, **187**, 493.

- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F. y Moreno, M. (1994a), *Phys. Rev. B*, **50**, 5
- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F., Güdel, H. U. y Ferrer, N. (1994b), *J. Lumin.*, **60/61**, 581
- MARCO DE LUCAS, M.C., Dance, J.M., Rodríguez, F., Tressaud, A., Moreno, M. y Grannec, J. (1995a), *Rad. Eff. Def. in Sol.*, **135**, 19.
- MARCO DE LUCAS, M. C. Rodríguez, F., Prieto, C., Verdaguer, M., Moreno, M. y Güdel, H. U. (1995b), *Rad. Eff. Def. in Sol.*, **135**, 95.
- MARCO DE LUCAS, M. C. Rodríguez, F., Prieto, C., Verdaguer, M., y Güdel, H. U. (1995c), *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 995.
- MASSA, W. (1986), *Revue de Chimie Minerale*, **23**, 508.
- MORRISON, C.A. (1992), *Crystal Fields for transition-metal ions in laser host materials*, New York: Springer-Verlag.
- MURNAGHAN, F.D. (1937), *Am. J. Math.*, **49**, 235.
- ORGEL, L.E. (1957), *Nature*, **170**, 1348.
- PAYNE, S. A., Chase, L.L, Wilke, G.D. (1989), *J. Lumin.*, **44**, 167.
- PUEYO, L. y Richardson, J.W. (1977), *J. Chem. Phys.*, **67**, 3583.
- REBER C. (1989), *Inorg. Chem.*, **28**, 3249.
- RIETVELD, H.M. (1969), *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65.
- RODRÍGUEZ, F. Riesen, H. y Güdel, H.U. (1991), *J. Lumin.*, **50**, 101.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (1993), *Physica B*, **192**, 55.
- SCHNEIDER, S. (1970), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **376**, 268.
- SEIJO, L., Barandiarán, Z. y Petersson, L.M., (1993), *J. Chem. Phys.*, **98**, 4041.
- SUGANO, S., TANABE, Y. y KAMIMURA, H. (1970), *Multiplets of transition-metal ions in crystals*, Nueva York: Academic Press.
- WENGER, O.S. y Güdel, H.U. (2001), *J. Chem. Phys.*, **114**, 5832.
- WOOD, D.L., Ferguson, J. Knox, K. y Dillon J.F., Jr. (1963), *J. Chem. Phys.*, **39**, 890.
- WOODS, A.M., Sinkovits, R.S., Charpie, J.C., Huang, W.L., Bartram, R.H. y Rossi, A.R. (1993), *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 543.



## Capítulo 4

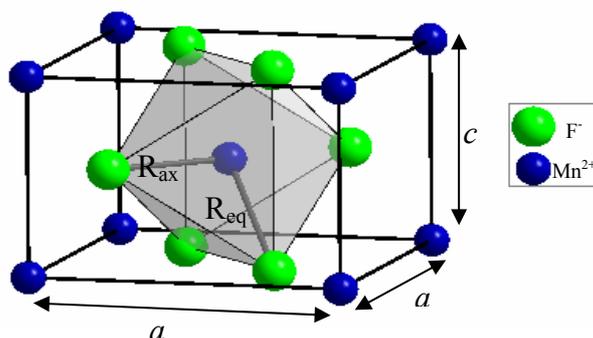
### Resultados 3.

#### 4.3. MnF<sub>2</sub> bajo presión y molido.

Tras el estudio presentado en esta memoria, relativo a los compuestos MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) impurificados con Mn<sup>2+</sup>, resulta un paso natural aumentar la concentración de impurezas, con el fin de aumentar el número de centros luminiscentes y tratar así de encontrar un material con mejores prestaciones luminiscentes. En este apartado vamos a acometer el estudio de un caso extremo, el compuesto puro de Mn<sup>2+</sup>: MnF<sub>2</sub>.

El difluoruro de manganeso es un material que cristaliza en la fase tipo rutilo (grupo de espacio  $P4_2/mnm$ ,  $a = 4.873 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.310 \text{ \AA}$ ) en condiciones normales. Por tanto, la geometría de coordinación local del Mn<sup>2+</sup>, a diferencia de las estudiadas en los compuestos tipo fluorita, no es cubal sino octaédrica con una simetría próxima a O<sub>h</sub>. Las distancias de enlace Mn-F son  $R_{ax} = 2.10 \text{ \AA}$  y  $R_{eq} = 2.13 \text{ \AA}$  [BAUR, 1986; DUFEK, 1993], netamente inferiores al valor  $R_{Mn-F} = 2.36 \text{ \AA}$  encontrado en las fluorita CaF<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>, [MARCO DE LUCAS, 1996].

**Fig. 4.40.** Estructura cristalina del  $\text{MnF}_2$  en condiciones ambiente. La estructura, tipo rutilo, es tetragonal: grupo  $P4_2/mnm$  con  $a = 4.873 \text{ \AA}$  y  $c = 3.310 \text{ \AA}$ . El ión  $\text{Mn}^{2+}$  tiene una estructura local cuasi-octaédrica con los iones  $F^-$ .



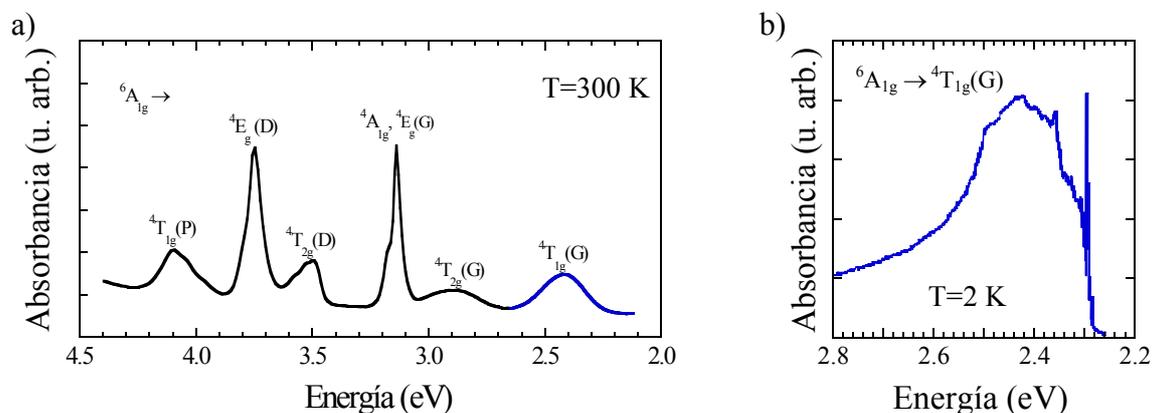
El  $\text{MnF}_2$  presenta una eficiencia fotoluminiscente  $\eta \sim 1$  a baja temperatura. El espectro de emisión está formado por una banda intensa de luminiscencia naranja, centrada entorno a  $582 \text{ nm}$  ( $2.13 \text{ eV}$ ). Sin embargo, el cristal no es luminiscente a temperatura ambiente,  $\eta(300 \text{ K}) = 0$ . La pérdida de luminiscencia al aumentar la temperatura no se debe a un aumento de los procesos no radiativos en el seno de los complejos aislados  $\text{MnF}_6^{4-}$ : el volumen molar de este compuesto es  $v = 23.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , que es inferior al volumen crítico,  $v_{\text{crit}} = 29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , que habíamos encontrado para la luminiscencia en compuestos  $\text{MF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$ . En sistemas concentrados de  $\text{Mn}^{2+}$  como el  $\text{MnF}_2$ , la desactivación de la luminiscencia es debida a los fenómenos de transferencia de excitación debidos al intercambio entre complejos de manganeso y su captura en trampas de desexcitación no radiativas, que se acentúa al aumentar la temperatura [IMBUSCH, 1978; HENDERSON, 1989].

El objetivo del trabajo que aquí se presenta es investigar los mecanismos de transferencia de excitación y atrapamiento excitónico en trampas radiativas y no radiativas y su posible control con el fin de modificar las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos puros de manganeso y, en general, en los compuestos concentrados de materiales de transición, en todo el rango de temperaturas.

#### 4.3.1. Propiedades ópticas del $\text{MnF}_2$ a presión ambiente. Dependencia con la temperatura. (Resultados previos).

La figura 4.41.a. presenta el espectro de absorción del  $\text{MnF}_2$  a temperatura ambiente. En la figura 4.41.b. se observa la primera banda de absorción centrada en  $2.43 \text{ eV}$ , tal y como se observa en [STOUT, 1959; LOUDON, 1966; SELL, 1967; GREENE 1968] a una temperatura de  $2 \text{ K}$  y cuya estructura bien resuelta está así mismo dada en la figura

2.21. En el espectro de alta resolución se observan dos líneas débiles puras excitónicas E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> y las correspondientes líneas mucho más intensas de acoplamiento excitón-magnón,  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , separadas 55 cm<sup>-1</sup>, así como sus réplicas fonónicas (sección 2.8.4) [LOUDON, 1966; MACFARLANE, 1973].

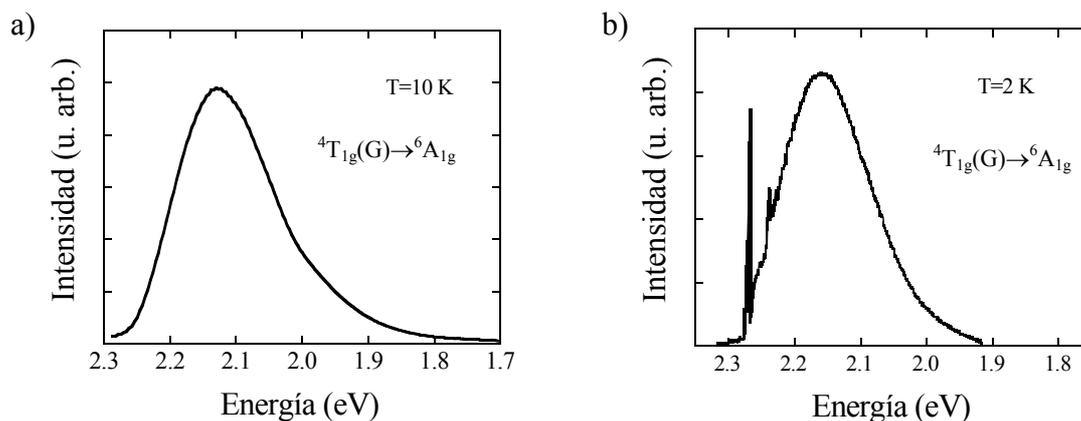


**Figura 4.41.** (a) Espectro de absorción del MnF<sub>2</sub> monocristalino en condiciones ambiente. Los estados se han etiquetado conforme a la notación del grupo  $O_h$ , de acuerdo con la distribución de estados que se da en el diagrama de Tanabe-Sugano para un ión  $d^5$  en un campo cristalino octaédrico:  $B = 0.102$  eV,  $C = 0.391$  eV,  $10Dq = 0.93$  eV [LOW, 1964]. (b) Detalle de la primera banda de absorción a  $T = 2$  K en la que se aprecia la estructura fina excitónica, magnónica y vibrónica. Ver, además, figura 2.21 en la sección 2.8.4 del capítulo 2 de la memoria. Tomado de [GREENE, 1968; HENDERSON, 1989].

La luminiscencia a 10 K obtenida de una muestra en polvo se representa en la figura 4.42.a, y presenta una única banda centrada en 2.13 eV (582 nm). La banda observada no presenta estructura fina debido al ensanchamiento inhomogéneo motivado por la presencia de tensiones internas en los granos microcristalinos. En la figura 4.42.b se da, por comparación, la luminiscencia observada a 2 K en un monocristal de MnF<sub>2</sub> [GREENE, 1968] en la que se aprecia la estructura fina asociada a acoplamientos excitón-fonón y excitón-magnón. No obstante, la forma de la banda y su posición es similar en ambos casos.

Los espectros 4.41 y 4.42 se pueden entender en base a un modelo de campo cristalino para el complejo MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup>. Las bandas representadas están etiquetadas de acuerdo con las transiciones de campo cristalino para el ión  $d^5$  Mn<sup>2+</sup> en la geometría octaédrica en la que se encuentra inmerso en el MnF<sub>2</sub> rutilo (en realidad, se trata de una geometría cuasi-

octaédrica, como se ilustra en la figura 4.40). Las posiciones de las bandas observadas y las calculadas a partir de los parámetros de Racah  $B = 0.102$  eV ( $820$  cm<sup>-1</sup>),  $C = 0.391$  eV ( $3150$  cm<sup>-1</sup>), del campo cristalino  $10Dq = 0.93$  eV ( $7500$  cm<sup>-1</sup>), y el parámetro de corrección de Trees:  $\alpha = 9.4$  meV ( $76$  cm<sup>-1</sup>) [LOW, 1964; HUSH, 1968] se recogen en la tabla 4.14.

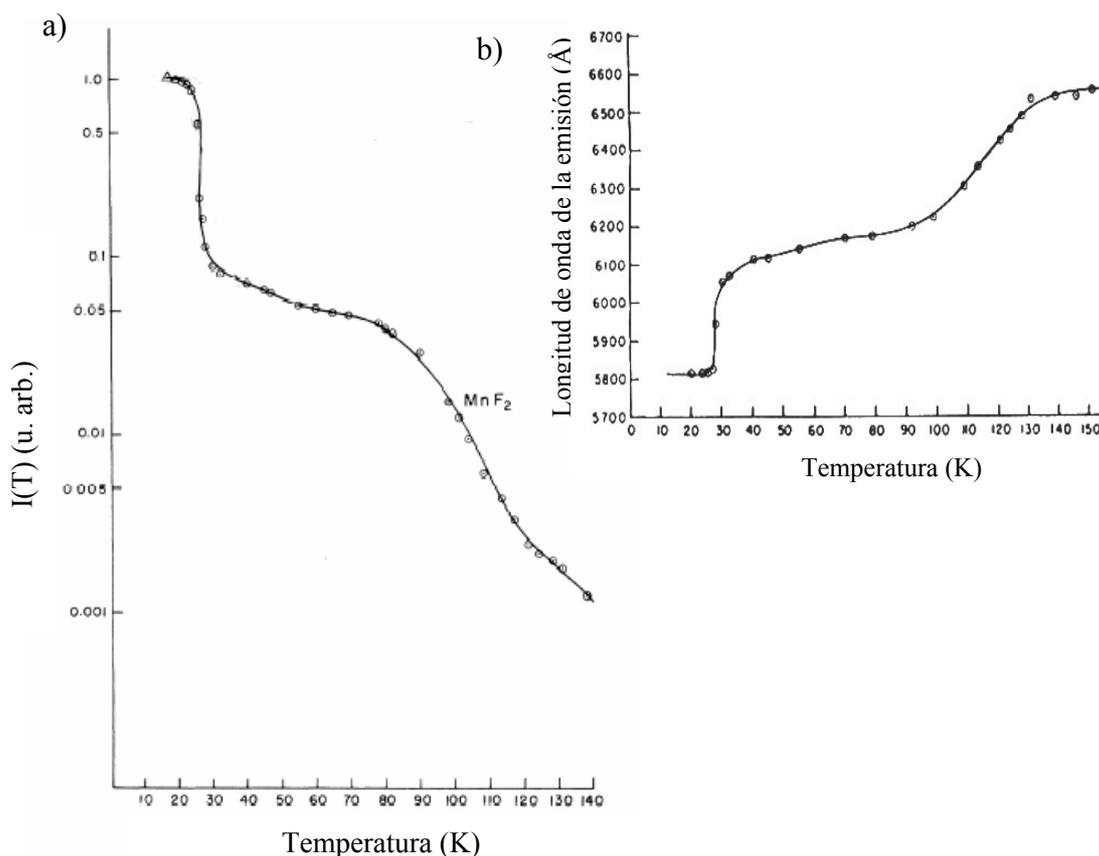


**Figura 4.42.** (a) Espectro de luminiscencia del MnF<sub>2</sub> a  $T = 10$  K obtenido en una muestra en polvo. (b) Espectro de luminiscencia a  $T = 2$  K obtenido en un monocristal de MnF<sub>2</sub> y en la que se aprecia la estructura fina. Tomado de [GREENE, 1968].

Transición:	Energía de las bandas a $T = 290$ K	
	Experimental (eV)	Calculada (eV)
${}^6A_{1g} \rightarrow$		
${}^4T_{1g}({}^4G)$	2.41	2.42
${}^4T_{2g}({}^4G)$	2.90	2.92
${}^4A_{1g}({}^4G)$	3.15	3.15
${}^4E_g({}^4G)$	3.17	3.17
${}^4T_{2g}({}^4D)$	3.52	3.54
${}^4E_g({}^4D)$	3.75	3.73
${}^4T_{1g}({}^4P)$	4.10	4.09

**Tabla 4.14.** Energía experimental y calculada de las bandas de absorción óptica del MnF<sub>2</sub> (figura 4.41). Los parámetros de Racah ajustados son  $B = 0.102$  eV ( $820$  cm<sup>-1</sup>),  $C = 0.391$  eV ( $3150$  cm<sup>-1</sup>),  $10Dq = 0.93$  eV ( $7500$  cm<sup>-1</sup>), y el parámetros de Trees:  $\alpha = 9.4$  meV ( $76$  cm<sup>-1</sup>) [LOW, 1964; HUSH, 1968].

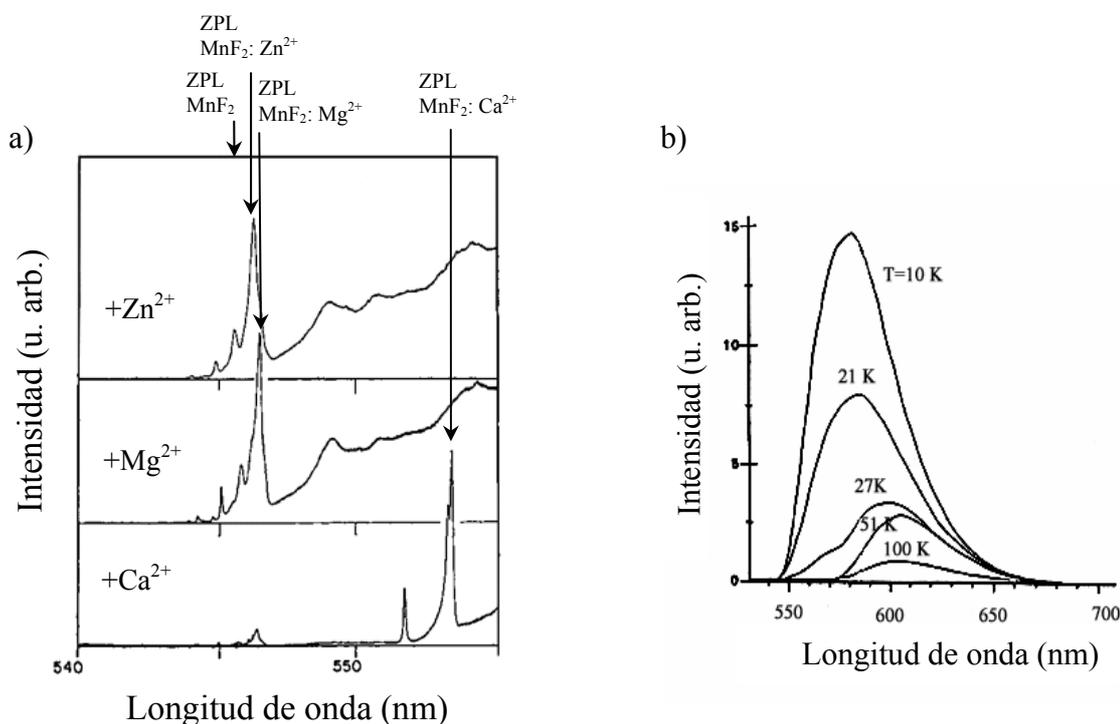
La intensidad de luminiscencia,  $I(T)$ , disminuye al aumentar la temperatura (figura 4.43.a) de manera que la luminiscencia prácticamente desaparece por encima de 140 K. La curva  $I(T)$  observada es análoga a la del tiempo de vida  $\tau(T)$  [HOLLOWAY, 1963; DI BARTOLO, 1973; TSUBOI, 1991]. La variación  $I(T)$  mostrada en la figura 4.43.a presenta una serie de regímenes que se manifiestan en sucesivos escalones asociados a la desactivación de trampas de excitación de  $\text{Mn}^{2+}$  de diferente profundidad. En este esquema de múltiples trampas, la luminiscencia está gobernada por la concentración y población relativa de las trampas activadas, cuyas poblaciones están interrelacionadas. Las trampas tienen una energía de activación característica,  $E_a$ , y están asociadas a  $\text{Mn}^{2+}$  perturbados por distintos iones. Según vimos en el capítulo 2 (sección 2.8.5.), la variación de  $I(T)$  ó  $\tau(T)$  proporciona las energías de activación de las trampas, cuyo valor es importante a la hora de correlacionar la estructura local del  $\text{Mn}^{2+}$  con los espectros ópticos.



**Figura 4.43. (a)** Variación de la intensidad de la banda de emisión,  $I(T)$  [HOLLOWAY, 1963] y **(b)** longitud de onda del máximo de la banda [HOLLOWAY, 1963] con la temperatura en el rango de 10 a 140 K. Obsérvese la correlación entre la pérdida de intensidad y el corrimiento hacia mayores longitudes de onda (menores energías) de la banda de luminiscencia.

La variación  $I(T)$  lleva asociado un desplazamiento de la banda de emisión hacia menores energías (mayores longitudes de onda) consistente con el hecho de que la emisión luminiscente se produce desde trampas de excitación cada vez más profundas al aumentar la temperatura (figura 4.43.b). En efecto, las trampas más profundas, capaces de retener la excitación a más altas temperaturas, son aquellas con mayor  $E_a$ , por tanto sus emisión presentará menor energía  $E_{em}^{(trampa)} \sim E_{Mn} - E_a$ , en contraposición con las trampas poco profundas,  $E_{em}^{(trampa)} \sim E_{Mn}$ , que únicamente retienen la excitación (permitiendo la recombinación radiativa) en intervalos de temperatura  $T \sim E_a/k_B$ .

Se han identificado y caracterizado trampas de MnF<sub>2</sub> por diferentes métodos, tal y como recoge la literatura. A partir de la impurificación selectiva de monocristales y el análisis de la estructura fina de la línea de cero fonón (figura 4.44.a) se han identificado trampas de Mn<sup>2+</sup> perturbadas por iones Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, y Zn<sup>2+</sup> [GREENE, 1968]. La energía de activación de estas trampas y el tiempo de vida asociado se han determinado espectroscópicamente [GREENE, 1968] y los resultados se resumen en la tabla 4.15.



**Figura 4.44. (a)** Variación del espectro de luminiscencia entorno a las líneas de cero fonón en diferentes compuestos de MnF<sub>2</sub> monocristalino impurificados selectivamente con iones Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> ( $T = 2$  K) [GREENE, 1968]. **(b)** Variación del espectro de emisión en monocristales de MnF<sub>2</sub> de alta pureza con la temperatura en el rango de 10 a 100 K [RODRÍGUEZ, 1985].

La dependencia de la intensidad de luminiscencia con la temperatura en muestras de alta pureza e impurificaciones intencionadas con oxígeno, también ha servido para identificar una trampa de excitación con una de energía de activación mayor que hasta las entonces identificadas (figura, 4.44.b). Dicha trampa está asociada a complejos de Mn<sup>2+</sup> perturbados por oxígeno o grupos OH<sup>-</sup> incorporados en la primera esfera de coordinación [RODRÍGUEZ, 1985]. La emisión de esta trampa está situada entorno a 2.05 eV (605 nm) y su energía de activación es de 0.13 eV, 1200 cm<sup>-1</sup> (tabla 4.15). En realidad, no se trata de un complejo MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup> perturbado por oxígeno, sino que la trampa se asignó a un complejo hexaédrico en el que un ligando F<sup>-</sup> se ha sustituido por O<sup>2-</sup> (ó un ión OH<sup>-</sup>): complejo MnOF<sub>5</sub><sup>5-</sup> ó Mn(OH)F<sub>5</sub><sup>4-</sup>. Esta conclusión se basa en el alto valor de la profundidad de la trampa,  $\Delta E = 0.15$  eV, que no puede explicarse por perturbaciones de iones O<sup>2-</sup> u OH<sup>-</sup> en posición aniónica de segundos o terceros vecinos. Además, la disminución de energía del estado luminiscente por la presencia de oxígeno no puede atribuirse a una disminución de 10Dq, pues la sustitución de un ligando F<sup>-</sup> por un ión O<sup>2-</sup> incrementaría el campo cristalino aproximadamente  $\Delta 10Dq(F^- \rightarrow O^{2-}) = + 0.02$  eV/O<sup>2-</sup> [LAWSON, 1966; LEVER, 1984]. El fenómeno del desplazamiento de la banda de luminiscencia 0.15 eV hacia menores energías se debe al desdoblamiento del estado luminiscente <sup>4</sup>T<sub>1g</sub> en dos estados debido al campo cristalino axial de simetría cuasi C<sub>4v</sub> producido por el ligando O<sup>2-</sup> / OH<sup>-</sup>: estados <sup>4</sup>E y <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, conforme a las *irreps* del grupo C<sub>4v</sub> [ATKINS, 1986]. Este tipo de desdoblamiento axial se ha determinado por medidas de polarización en el compuesto de MnCl<sub>2</sub>.2(H<sub>2</sub>O) (complejo MnCl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>2-</sup>) y su valor es  $\Delta E = 0.04$  eV [LAWSON, 1966; LEVER, 1984] lo que está de acuerdo con el campo axial esperado para el complejo propuesto, habida cuenta de que el campo cristalino de los complejos MnCl<sub>6</sub><sup>4-</sup> y MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup> son del mismo orden (0.77 y 0.90 eV, respectivamente [HUSH, 1968; HERNÁNDEZ, 2003].

Otro fenómeno luminiscente cooperativo relacionado con el intercambio y que también afecta a la probabilidad de desexcitación a baja temperatura es el decaimiento biexcitónico que se ha observado asimismo en el MnF<sub>2</sub> [WILSON, 1978]. Este fenómeno, que ha adquirido recientemente relevancia al proporcionar la transformación de un fotón ultra-violeta en dos fotones visibles, no afecta a los mecanismos de desexcitación simples del Mn<sup>2+</sup> y, en consecuencia, no será tratado en esta memoria.

Trampa:	E <sub>a</sub> (eV / cm <sup>-1</sup> )	Ref.
MnF <sub>6</sub> <sup>4-</sup> perturbado por Zn <sup>2+</sup>	0.008 / 65	*
MnF <sub>6</sub> <sup>4-</sup> perturbado por Mg <sup>2+</sup>	0.010 / 80	*
MnF <sub>6</sub> <sup>4-</sup> perturbado por Ca <sup>2+</sup>	0.038 / 306	*
Complejo MnOF <sub>5</sub> <sup>5-</sup> / Mn(OH)F <sub>5</sub> <sup>4-</sup>	0.13 / 1200	#

**Tabla 4.15.** Energías de activación de las distintas trampas de excitación de Mn<sup>2+</sup> perturbado por iones Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> segundos vecinos y por O<sup>2-</sup> (ó por OH) en la primera esfera de coordinación, caracterizadas en monocristales de MnF<sub>2</sub>. Referencias: \* → [GREENE, 1968], # → [RODRÍGUEZ, 1985].

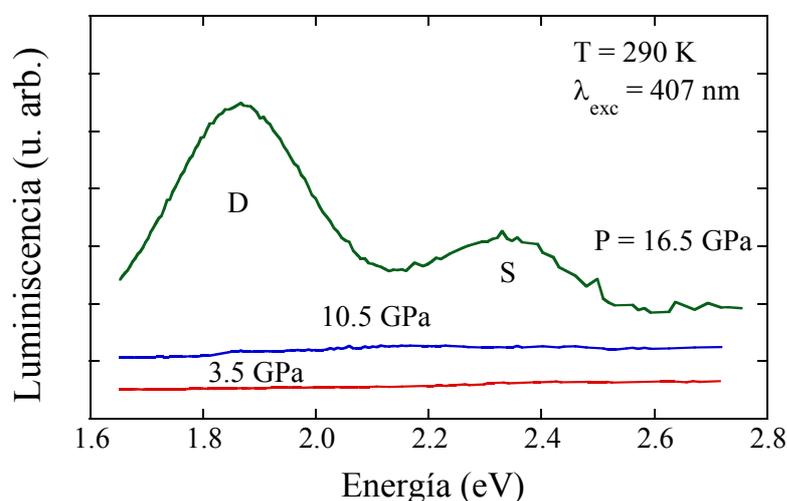
#### 4.3.2. Estudio de las propiedades luminiscentes del MnF<sub>2</sub> a altas presiones.

Uno de los atractivos que presenta el estudio bajo presión del MnF<sub>2</sub> radica en que el cristal experimenta una serie de transiciones de fase desde la estructura tipo rutilo a la estructura tipo fluorita distorsionada y tipo cotunita a mayores presiones (figura 3.11) [TONKOV, 1992]. Esta secuencia de transiciones de fase involucra un cambio de geometría de coordinación del Mn<sup>2+</sup>, cuyo número de coordinación cambia de 6 en la fase tipo rutilo a 8 y 9, en las fases tipo fluorita distorsionada y cotunita, respectivamente. Estas nuevas fases originan también cambios significativos en las distancias de enlace Mn<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup> y ángulos Mn<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-Mn<sup>2+</sup> afectando con ello a las propiedades luminiscentes del Mn<sup>2+</sup>. Su estudio, por tanto, puede revelar nuevos fenómenos luminiscentes asociados a dichos cambios estructurales.

##### 4.3.2.1 Resultados espectroscópicos.

Las experiencias bajo presión hidrostática se han realizado primeramente en un monocristal de MnF<sub>2</sub> de alta pureza. Los resultados espectroscópicos se muestran en la figura 4.45. El MnF<sub>2</sub> no es luminiscente en condiciones ambiente de presión y temperatura (0 GPa, 290 K). Al aumentar la presión, el cristal no presenta luminiscencia a temperatura ambiente incluso al transitar desde la fase tipo rutilo a la fase tipo fluorita distorsionada a P<sub>tr</sub> = 3.7 GPa [TONKOV, 1992]. Sin embargo, al aumentar la presión por encima de 16 GPa, el cristal empieza a emitir al ser excitado con la línea de 407 nm

del láser de Kr<sup>+</sup>. La intensidad de fotoluminiscencia aumenta progresivamente y su espectro está formado por dos bandas claramente resueltas, nunca antes observadas en un cristal puro de MnF<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Este resultado constituye la primera experiencia realizada en MnF<sub>2</sub> a presiones mayores que la presión de transición a la fase cotunita,  $P > 13$  GPa [TONKOV, 1992]. La primera banda del espectro de emisión, que denominaremos banda D (*deep*), está situada en 1.87 eV (668 nm) mientras que la segunda, de menor intensidad, se encuentra en 2.34 eV (530 nm) y la denominaremos banda S (*shallow*). La luminiscencia desaparece al reducir la presión por debajo de  $P \sim 13$  GPa, presión a la que tienen lugar la transición de fase desde la estructura tipo cotunita a la estructura tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> [TONKOV, 1992].



**Figura 4.45.** Variación del espectro de luminiscencia del MnF<sub>2</sub> monocristalino con la presión a temperatura ambiente. Obsérvese que la luminiscencia aparece a temperatura ambiente a presiones  $P > 13$  GPa en la fase tipo cotunita. El espectro consta de dos bandas (D y S) situadas a 1.87 eV y 2.34 eV, respectivamente, a 16.5 GPa. El cristal no es luminiscente a presión ambiente ni en las fases de baja presión.

Este resultado es interesante ya que implica una ruptura significativa en los mecanismos de transferencia de la excitación de manera que en la fase tipo cotunita ésta pueda ser retenida por los centros luminiscentes y ser emitida en forma radiativa antes de que los procesos de desexcitación no-radiativa eliminen la luminiscencia. El origen de la banda S es probablemente la luminiscencia intrínseca del MnF<sub>2</sub> junto con las trampas de pequeña energía de activación, cuyos estados de energía están muy próximos al estado de excitón puro. La banda D se origina probablemente en trampas de mayor energía de activación (centros más perturbados) que bien son excitadas directamente por el láser o

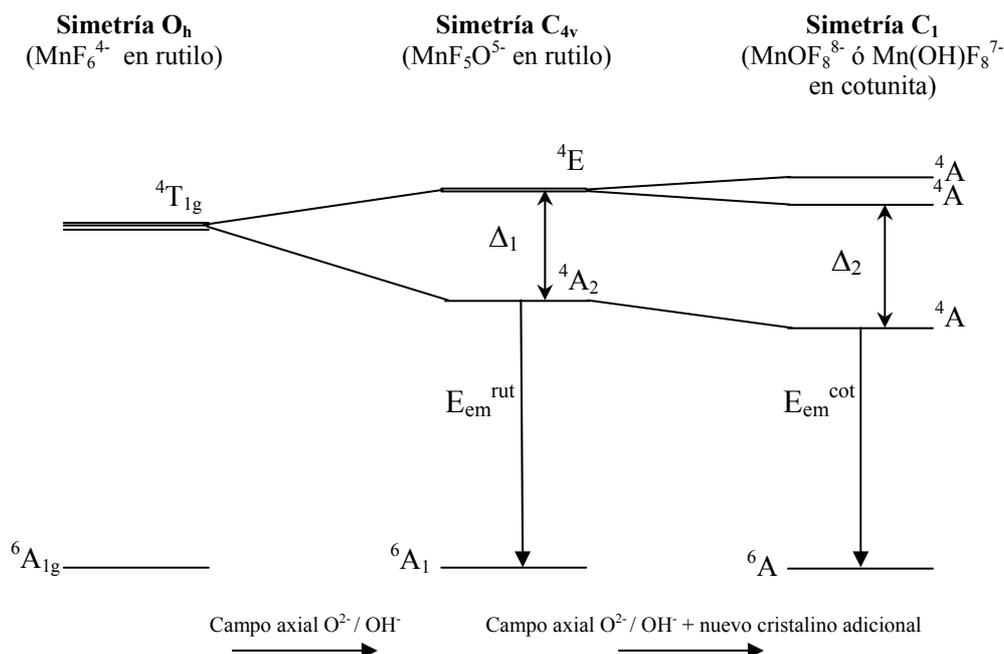
bien son transferidas desde los centros con menor energía de activación. Estas dos hipótesis se basan además de la energía de transición, en las medidas del tiempo de vida asociado a cada banda.

Para explicar porqué, en esta hipótesis, los centros responsables de la banda S (luminiscencia intrínseca y trampas de excitación poco profundas) presentan una luminiscencia entorno a 2.34 eV (530 nm) en la fase cotunita a  $P = 16$  GPa y  $T = 290$  K mientras que en la fase rutilo a  $T = 10$  K aparecían a 2.13 eV (582 nm), hay que tener en consideración los cambios en el campo cristalino y la estructura electrónica debidos a cambios de coordinación local inducidos por las transiciones de fase estructurales. La secuencia de transiciones de fases inducidas por presión del  $\text{MnF}_2$  acarrea cambios bruscos de simetría local: partiendo de un complejo con coordinación cuasi-octaédrica en la fase tipo rutilo,  $\text{MnF}_6^{4-}$ , se pasa al complejo cuasi-cubal  $\text{MnF}_8^{6-}$ , asociado a la fase tipo fluorita distorsionada y, ulteriormente, al complejo de coordinación 9 que aparece en la fase cotunita,  $\text{MnF}_9^{7-}$ . Estos cambios estructurales producen variaciones en el campo cristalino debido al aumento del número de coordinación del  $\text{Mn}^{2+}$  y variación de las distancias de enlace Mn-F. Ambos efectos compiten a la hora de determinar el campo cristalino en el sitio del  $\text{Mn}^{2+}$  en las fases de alta presión puesto que, por un lado, el aumento del número de coordinación produce un incremento del campo cristalino, pero por otro lado, las distancias de enlace pueden aumentar en las transiciones de fase debido al aumento del número de coordinación del  $\text{Mn}^{2+}$ , lo que disminuiría el campo cristalino. En estos sistemas, predomina el efecto del incremento de las distancias, por lo que el campo cristalino disminuye netamente en las transiciones de fase favoreciéndose así una luminiscencia del  $\text{Mn}^{2+}$  desplazada hacia mayores energías (corrimiento hacia el azul). Este hecho está apoyado por los resultados anteriores en fluoritas, aunque en condiciones ambiente el ión  $\text{Mn}^{2+}$  en el  $\text{MnF}_2$  aparece rodeado por seis iones  $\text{F}^-$  y en las fluoritas  $\text{MF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) presenta coordinación ocho, el campo cristalino de éstas es menor que el de  $\text{MnF}_2$ :  $10Dq(\text{CaF}_2) \sim 0.5$  eV,  $10Dq(\text{MnF}_2) \sim 0.9$  eV (ver secciones 4.1.1 y 4.3.1 de esta memoria, respectivamente) debido a que las distancias  $\text{Mn}^{2+}\text{-F}^-$ ,  $R_{\text{ax}} = 2.10$  Å y  $R_{\text{eq}} = 2.13$  Å [BAUR, 1989; DUFEK, 1993] del compuesto  $\text{MnF}_2$  son menores que las distancias en las fluoritas,  $R_{\text{Mn-F}}(\text{CaF}_2) \sim 2.36$  Å [MARCO DE LUCAS, 1996]. Por consiguiente, la luminiscencia a baja temperatura de las fluoritas,  $E_{\text{em}}(\text{CaF}_2: \text{Mn}^{2+}, T = 10 \text{ K}) = 2.53$  eV (490 nm) (sección 4.1.1), es más verde que la del  $\text{MnF}_2$   $E_{\text{em}}(\text{MnF}_2, T = 10 \text{ K}) = 2.13$  eV (582

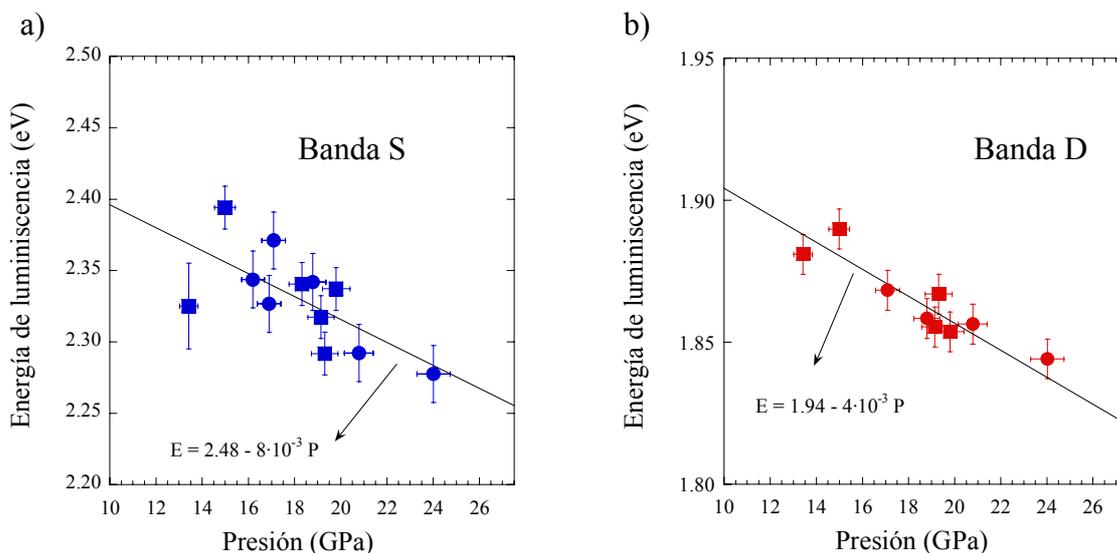
nm) (sección 4.3.1). El efecto de la temperatura va en la misma dirección, puesto que al aumentar la temperatura las distancias promedio se incrementan (dilatación) y también la ocupación térmica de los niveles vibrónicos superiores (sección 2.6 de la memoria).

Conviene recordar que el cambio de poliedro de coordinación provoca también cambios en el primer estado electrónico,  ${}^4T_{1g}$ , responsable de la luminiscencia. Como veíamos en el caso de las fluoritas impurificadas con  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  (M = Ca, Sr, Ba), estudiadas en la sección 4.1 de esta memoria, el estado con simetría octaédrica (grupo  $O_h$ )  ${}^4T_{1g}$  se desdobla en la simetría  $C_s$  en un estado  $A'$  y dos estados  $A''$  (sección 4.1.3.3, figura 4.14). No obstante, cabe esperar que si la temperatura es suficientemente alta en comparación con la magnitud del desdoblamiento, la energía de emisión del complejo  $\text{MnF}_9^{7-}$  no sufra variaciones significativas debidas a este efecto con respecto al caso del complejo  $\text{MnF}_6^{4-}$ .

El papel del campo axial [LAWSON, 1966] resulta crucial para explicar la asignación de la luminiscencia de la banda D ( $E = 1.87$  eV a  $P = 16$  GPa y  $T = 290$  K) a las trampas de excitación responsables de la luminiscencia entorno a 2.05 eV (605 nm) del  $\text{MnF}_2$  a  $P = 0$  y  $T = 100$  K [RODRÍGUEZ, 1985]. Como veíamos, estas trampas se asociaban a la sustitución de un ligando  $F^-$  por un  $O^{2-}$  ó por un  $OH^-$  (complejos de simetría cuasi  $C_{4v}$ ,  $\text{MnOF}_5^{5-}$  ó  $\text{Mn(OH)F}_5^{4-}$ ). Dicha sustitución implica la existencia de un importante campo axial (representado en la figura 4.46 por  $\Delta_1$ ) en la geometría local de coordinación del  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{MnF}_2$  que separa el estado excitado  ${}^4T_{1g}$  en un estado  ${}^4E$  y un estado  ${}^4A_2$  de mayor y menor energía, respectivamente. El hipotético complejo  $\text{MnOF}_8^{8-}$  ó  $\text{Mn(OH)F}_8^{7-}$  que resulta tras la transición a la fase tipo cotunita supone la presencia de dicho campo axial más un campo cristalino adicional debido a la reducción de simetría en el poliedro: la simetría del  $\text{Mn}^{2+}$  cambia de un grupo de simetría (cuasi)  $C_{4v}$  a un grupo  $C_1$  ó (cuasi)  $C_s$ , dependiendo de la posición del ión  $O^{2-} / OH^-$  en el poliedro de coordinación. Si el desdoblamiento total ( $\Delta_2$  en la figura) es muy importante, cabe esperar una luminiscencia del  $\text{Mn}^{2+}$  desplazada hacia menores energías ( $E \sim 1.87$  eV) que los complejos  $\text{MnF}_9^{7-}$  menos perturbados ( $E \sim 2.34$  eV) en la fase tipo cotunita a temperatura ambiente, o que en los propios complejos perturbados  $\text{MnOF}_5^{5-}$  ó  $\text{Mn(OH)F}_5^{4-}$  de la fase tipo rutilo  $E_{em} = 2.13$  eV a  $T = 10$  K.

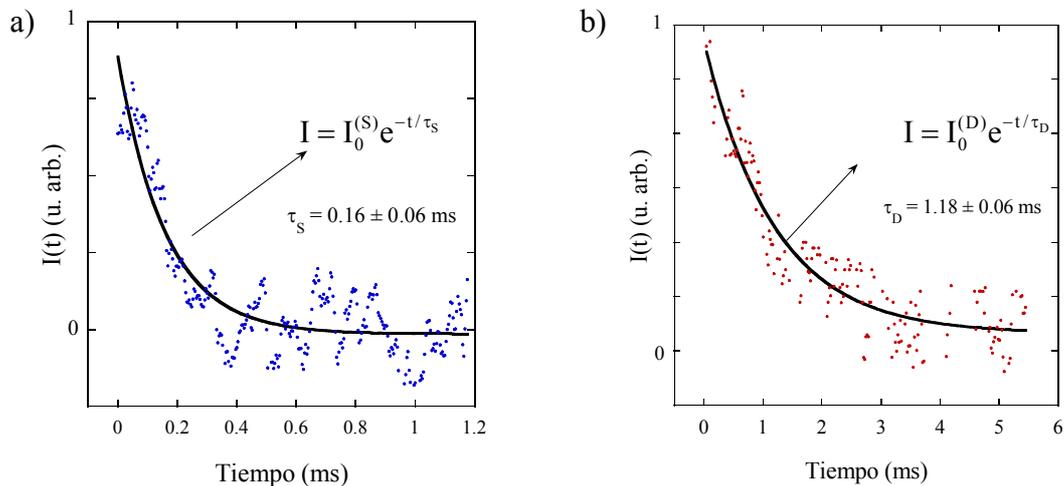


**Figura 4.46.** Esquema del desdoblamiento de los estados electrónicos del complejo  $MnF_6^{4-}$  al disminuir su simetría por efecto de la sustitución de un ligando  $F^-$  por un ligando  $O^{2-}$  ó por un ligando  $OH^-$  y debido al cambio de poliedro de coordinación que tiene lugar en la transición de fase a la estructura tipo cotunita (coordinación 9). Obsérvese que el centro de gravedad no cambia, pero la emisión de la fase cotunita,  $E_{em}^{cot}$ , es menos energética que la emisión en la fase rutilo,  $E_{em}^{rut}$ , si  $k_B T \ll \Delta_2$ .



**Figura 4.47.** Variación de la energía del máximo de la banda de luminiscencia del  $MnF_2$  con la presión en el rango 13 - 20 GPa ( $\lambda_{exc} = 407$  nm): **(a)** banda de mayor energía (banda S) y **(b)** banda de menor energía (banda D). Los cuadrados y los círculos representan la variación al aumentar y disminuir la presión, respectivamente. Obsérvese que la luminiscencia desaparece para presiones  $P < 13$  GPa.

La variación con la presión de la energía de cada una de las bandas de luminiscencia que conforman el espectro de emisión del  $\text{MnF}_2$  a temperatura ambiente y alta presión hidrostática se representa en la figura 4.47. En ella se puede observar cómo al aumentar la presión ambas luminiscencias se desplazan hacia menores energías. Este hecho está de acuerdo con la variación esperada sobre la base del diagrama de Tanabe-Sugano para un aumento de  $10Dq$  al aumentar la presión (figuras 4.1.b). No obstante, cabe destacar que la dependencia con la presión de la banda D ( $E = 1.87$  eV a  $P = 16.5$  GPa) es la mitad que la variación de la banda S ( $E = 2.34$  eV a  $P = 16.5$  GPa), tal y como se ilustra en la figura 4.47. Este fenómeno es consistente con la hipótesis de que la luminiscencia asociada a la banda D proviene de un  $\text{Mn}^{2+}$  más perturbado que la luminiscencia de la denominada banda S. En efecto, en el esquema de estados desdoblados por la simetría local representado en la figura 4.46, el aumento de campo cristalino al aumentar la presión produce un desplazamiento de la banda hacia menores energías. No obstante, las componentes axiales anisótropas tenderán a reducirse por efecto de la compartición del poliedro de coordinación dando lugar a una disminución del desdoblamiento axial ( $\Delta_2$  figura 4.46) desplazando en este caso la banda hacia mayores energías. Esta componente adicional sería la responsable del menor desplazamiento de la banda D con respecto a la banda S.



**Figura 4.48.** (a) Variación de la intensidad de luminiscencia de la banda S del  $\text{MnF}_2$  con el tiempo. (b) Variación de la intensidad de la banda D con el tiempo. En ambos casos la variación  $I(t)$  se ha ajustado a una exponencial del tipo  $I(t) = I(0) \cdot e^{-t/\tau}$ . Obsérvese que el tiempo de vida,  $\tau$ , de la banda de mayor energía (S) es casi un orden de magnitud menor que el de la banda de menor energía (D). La experiencia se realizó sobre  $\text{MnF}_2$  monocristalino a temperatura ambiente y una presión  $P = 16.5$  GPa,  $\lambda_{exc} = 407$  nm.

El tiempo de vida luminiscente es muy diferente en ambas bandas, lo cual corrobora el origen diferente de estas emisiones ligadas a distintos centros de Mn<sup>2+</sup>. Mientras que a P = 16.5 GPa y T = 290 K,  $\tau = 0.16$  ms para la banda S, el tiempo de vida de la banda D es casi un orden de magnitud superior,  $\tau = 1.18$  ms (figura 4.48). En un modelo en el que la trampa que emite a menor energía es una trampa más perturbada, la diferencia entre los tiempos de vida y las intensidades observadas sugiere que todavía existe una interacción de superintercambio que da lugar a una migración efectiva, aunque poco importante entre las distintas trampas del MnF<sub>2</sub>. En efecto, la trampa más perturbada asociada a la luminiscencia D presenta mayor energía de activación y, por consiguiente, es capaz de retener la luminiscencia más tiempo que la trampa poco profunda responsable de la luminiscencia S. Si no existiera aún migración de la excitación, la trampa más perturbada, que presenta distorsiones mayores, proporcionaría un tiempo de vida menor que la menos distorsionada y la luminiscencia D sería más rápida que la luminiscencia S.

La observación de la luminiscencia en MnF<sub>2</sub> a temperatura ambiente representa una novedad en las propiedades ópticas de materiales concentrados de iones de transición, en los que la luminiscencia suele estar bloqueada a temperatura ambiente debido a la migración de excitación a centros de atrapamiento excitónico no radiativos. Este resultado implica que, a presiones entorno a 13 GPa, se ha producido una disminución significativa de la probabilidad de transferencia de excitación que da lugar a la migración y consiguiente desactivación de la luminiscencia. La importancia de este resultado radica en que es posible inducir luminiscencia en sistemas concentrados de iones de transición mediante transformaciones estructurales adecuadas, que en el presente caso están provocadas por la aplicación de altas presiones. En particular, los resultados de este trabajo demuestran que la fase tipo cotunita es una fase en la que la desexcitación a temperatura ambiente todavía se produce desde iones luminiscentes de Mn<sup>2+</sup> en sistemas concentrados

#### 4.3.2.2. *Discusión.*

La probabilidad de transferencia viene dada cuánticamente por [BRUNOLD, 1999]:

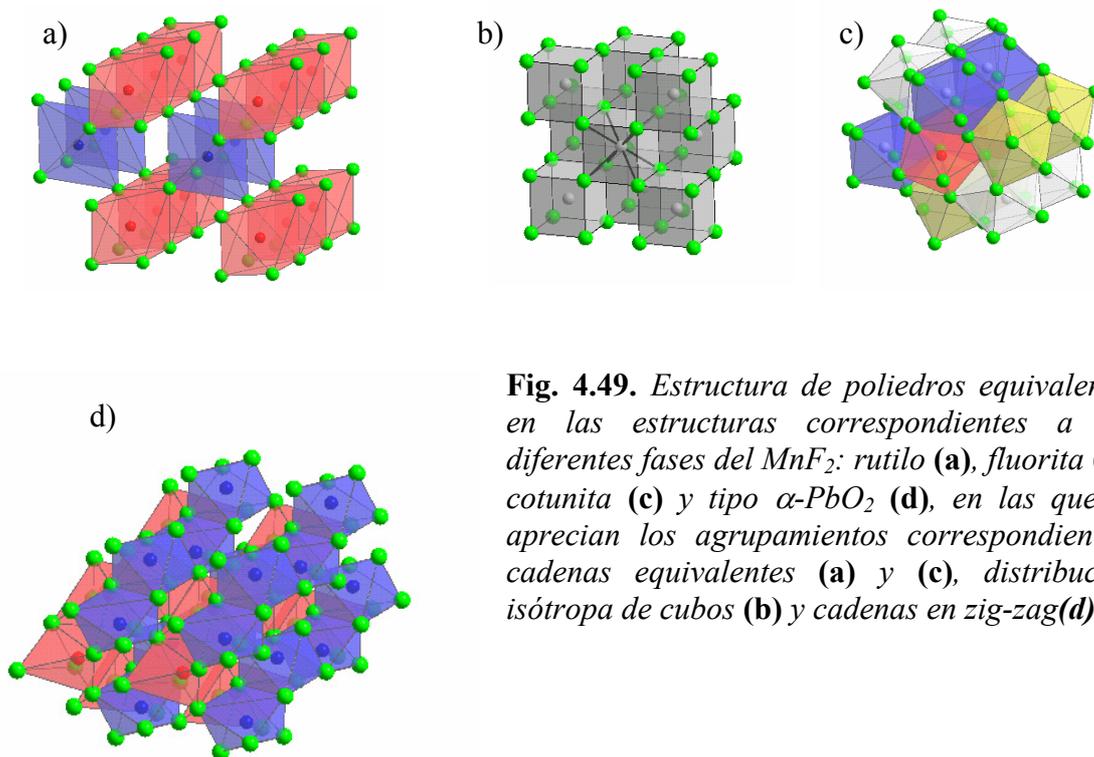
$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle D, A^* | H | D^*, A \rangle \right|^2 \int_E g_D(E) g_A(E) dE \quad (4.79)$$

El significado de cada una de las variables y funciones de esta expresión se ha explicado en el capítulo 2 (sección 2.8.2). La pérdida de eficiencia de transferencia excitónica puede ser debida bien al desacople entre los estados del ión donador (D) y el aceptor (A), lo que minimiza la integral de solapamiento espectral de los iones, o bien al término de intercambio entre los estados fundamental y excitado de los iones involucrados. La presión y las consiguientes transiciones de fase pueden influir significativamente sobre ambos términos. Así por ejemplo, un cambio drástico del campo cristalino en la transición de fase podría dar lugar a una separación suficientemente grande entre la energía de absorción del  $\text{Mn}^{2+}$  y la emisión de las distintas trampas involucradas, reduciendo notablemente la integral de solapamiento de la ec 4.79. Por otra parte, los cambios bruscos en la geometría de coordinación que tienen lugar debido a las transiciones de fase modifican o dificultan los caminos de transferencia Mn-Mn, afectando a la interacción responsable de la transferencia de excitación.

En el caso concreto del  $\text{MnF}_2$  en el que el mecanismo de transferencia es el superintercambio Mn-F-Mn [ANDERSON, 1963; FERGUSON, 1966; IMBUSCH, 1978; TANABE, 1982], y éste se realiza a través de ligandos  $\text{F}^-$  comunes, los cambios en la geometría de los caminos de transferencia con la presión y en particular con las transiciones de fase estructural provocarán importantes variaciones en el superintercambio. En general, el parámetro que describe la interacción de superintercambio entre iones  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $J$ , suele ser máxima para ángulos de enlace Mn-F-Mn de  $180^\circ$ , pues varía como el coseno cuadrado del ángulo de superintercambio Mn-F-Mn,  $J \propto \cos^2 \varphi_{\text{superint}}$  [AGUADO, 2005]. En la fase tipo rutilo, la transferencia de excitación se produce para un ángulo promedio  $\langle \varphi \rangle$  de  $128^\circ$ , en la aproximación de que un complejo puede transferir su excitación a cualquiera de los complejos vecinos con igual probabilidad por encima de la temperatura de Néel y sin tener en cuenta el solapamiento espectral. En las fases de alta presión el número de coordinación aumenta, de manera que en la fase tipo fluorita distorsionada, la magnitud del ángulo Mn-F-Mn promedio disminuye a alrededor de  $110^\circ$  (ver figura 4.49, sección 3 del capítulo 3 y [WYCOFF, 1965]). En la fase cotunita, el ángulo se hace todavía menor y se aproxima a  $90^\circ$ , lo que conduce a valores de  $J$  mínimos por motivos estructurales geométricos. En

la fase tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$ , correspondiente a la fase de baja presión del  $\text{MnF}_2$  tras reducir la presión (*downstroke*) [TONKOV, 1992], los ángulos de enlace Mn-F-Mn vuelven a abrirse, entorno a los  $115^\circ$  de valor promedio [AZZARIA, 1961; WYCOFF, 1965], favoreciéndose de esta manera el superintercambio y por consiguiente la migración de la excitación hasta centros de atrapamiento excitónico no luminiscentes.

Desde el punto de vista del solapamiento espectral, el solapamiento será máximo en estructuras isótropas, para las geometrías de coordinación equivalentes para todos los iones  $\text{Mn}^{2+}$ . Sin embargo, en estructuras anisótropas con diferentes sitios para el  $\text{Mn}^{2+}$ , los giros relativos entre poliedros impiden que la migración se realice fácilmente en ciertas polarizaciones. Por consiguiente, en el cómputo global, la probabilidad de transferencia en el caso anisótropo disminuye con respecto al caso isótropo.



**Fig. 4.49.** Estructura de poliedros equivalentes en las estructuras correspondientes a las diferentes fases del  $\text{MnF}_2$ : rutilo (a), fluorita (b), cotunita (c) y tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  (d), en las que se aprecian los agrupamientos correspondientes: cadenas equivalentes (a) y (c), distribución isótropa de cubos (b) y cadenas en zig-zag(d).

En el caso de la fase tipo fluorita (figura 4.49.b), el solapamiento espectral es máximo, puesto que todos los hexaedros de coordinación del manganeso son equivalentes, por consiguiente en la fase tipo fluorita distorsionada del  $\text{MnF}_2$  a alta presión, aunque no estemos en este límite, el solapamiento espectral será significativo. Al pasar a una estructura cotunita (4.49.c), en la que se tienen cadenas de poliedros orientados de la

misma forma, y girados entre sí para cada cadena, el solapamiento espectral entre cadenas será menor y la excitación quedará preferentemente confinada en las cadenas de poliedros equivalentes. Este aspecto favorece la luminiscencia de alta temperatura, ya que resulta más sencillo aislar la excitación, o interrumpir el proceso de transferencia y migración en una dimensión (1D) que en caminos bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D). Un ejemplo de este comportamiento lo constituye el trabajo de Knochenmuss y Güdel sobre el compuesto  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ , con estructura 1D en cadenas  $\dots\text{-MnCl}_3\text{-MnCl}_3\text{-}\dots$  [KNOCHENMUSS, 1987]. La fase cotunita (fig. 4.49.c) y la fase rutilo (fig. 4.49.a) son similares en la medida que ambas presentan cadenas de poliedros equivalentes, aunque en la fase rutilo sólo hay dos tipos de cadenas (asociadas a las distintas orientaciones de los poliedros que resultan de los dos sitios diferentes del ión  $\text{Mn}^{2+}$ ) mientras que en la cotunita hay tres tipos de cadenas (asociados a las distintas orientaciones de los poliedros  $\text{MnF}_9^{7-}$ ). La fase  $\alpha\text{-PbO}_2$  constituye también una fase formada por dos tipos de cadenas de poliedros equivalentes dispuestos en zig-zag (figura 4.49.d).

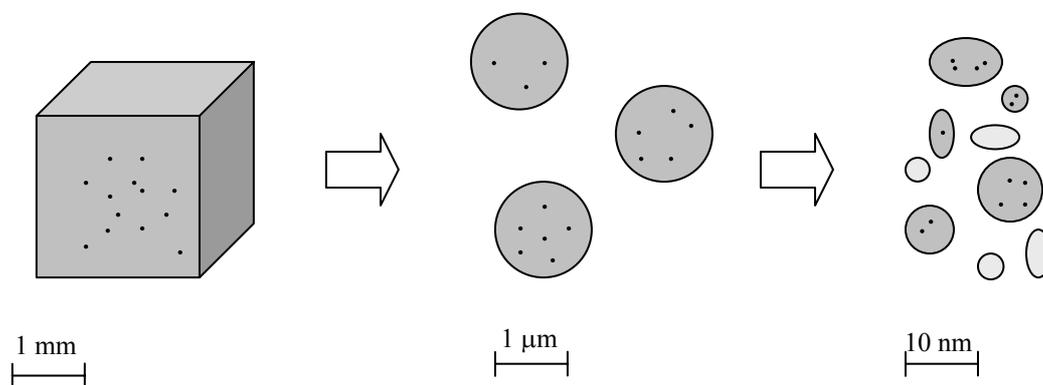
En conclusión, podemos decir que en la fase cotunita concurren dos factores estructurales que se oponen a la migración de la excitación, junto con el hecho de que el poliedro de coordinación está más distorsionado que en las fases rutilo y fluorita, lo cual aumenta la fuerza de oscilador de la transición asociada a los estados  ${}^6\text{A}_1 \leftrightarrow {}^4\text{T}_1$  (en realidad el estado  ${}^4\text{T}_{1g}$  aparece desdoblado en la simetría  $\text{C}_s$  ó  $\text{C}_1$  de los complejos de alta presión). La confluencia de estos factores explica la intensa luminiscencia observada en  $\text{MnF}_2$  a temperatura ambiente. En las fases fluorita y  $\alpha\text{-PbO}_2$ , sin embargo, no se dan las mismas circunstancias estructurales por lo que los mecanismos de transferencia de la excitación son suficientemente activos para competir con los procesos radiativos y producir, en última instancia, una desactivación de la luminiscencia a temperatura ambiente.

#### 4.3.3. Influencia del tamaño del grano: $\text{MnF}_2$ molido.

En este apartado presentamos los resultados de la investigación destinada a conocer los efectos del tamaño de grano en las propiedades luminiscentes del  $\text{MnF}_2$ . En particular, nos centraremos en muestras de  $\text{MnF}_2$  con tamaño de grano nanométrico ya que a esta

escala, además de los efectos mesoscópicos ligados a la limitación de tamaño, nos encontramos importantes efectos asociados con el contenido de impurezas en el grano y las tensiones puestas en juego durante el proceso de molienda.

La idea es someter el  $\text{MnF}_2$  a un proceso de molido mecánico como estrategia para aumentar la eficiencia luminiscente. Desde un punto de vista físico, la presencia de trampas no luminiscentes es la causa de la ausencia de luminiscencia a temperatura ambiente en el  $\text{MnF}_2$  a través de la migración de la excitación. Estas trampas son, en general, impurezas en las cuales tienen lugar procesos de desexcitación multifonónicos. De hecho, la presencia de iones  $\text{Mn}^{3+}$  no debe descartarse como trampa de desexcitación no-radiativa muy eficiente [RODRÍGUEZ, 2005]. Por consiguiente, una muestra pura de  $\text{MnF}_2$  en la que todos los iones  $\text{Mn}^{2+}$  fueran idénticos o con perturbaciones pequeñas que den lugar a trampas poco profundas, es decir, sin la presencia de trampas de excitación no-radiativas salvo las intrínsecas como  $\text{Mn}^{3+}$ , favorecería la luminiscencia de  $\text{Mn}^{2+}$  a altas temperaturas. En general, las formas de purificar una muestra por métodos químicos son muy costosas y aunque pueden creerse cristales nominalmente puros, la presencia de impurezas en el cristal ( $c \lesssim 1$  ppm) es inevitable. Sin embargo, la reducción de tamaño a escala nanométrica ofrece un método eficaz de conseguir muestras estadísticamente puras. Para ello, consideraremos una muestra que tiene una concentración  $c$  de impurezas. Podemos conseguir muestras de gran pureza si el material de partida se pulveriza en granos con un tamaño tal que la probabilidad de que haya partículas “puras” (nominalmente sin impurezas) sea significativa.



**Figura 4.50.** Representación esquemática del proceso de producción de partículas mediante la molienda a escalas nanométricas. Las partículas de color gris claro representan partículas nominalmente puras.

Desde un punto de vista estadístico, la probabilidad de encontrar una partícula con  $n$  impurezas en una muestra pulverizada en granos de  $N$  moléculas viene dada por:

$$P(n) = (1-c)^{N-n} c^n \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (4.80)$$

La distribución  $P(n)$  es una distribución binomial que proporciona el número de partículas de tamaño  $L \sim (N \cdot V_{\text{malla}}/Z)^{1/3}$  con un número  $n$  de impurezas.  $c$  es la concentración de impurezas en tanto por uno y  $Z$  el número de moléculas en la malla.

La probabilidad de tener una partícula “pura” (nominalmente sin impurezas) es, por consiguiente:

$$P(0) = (1-c)^N \quad (4.81)$$

Una conclusión importante es que la probabilidad de tener partículas libres de impurezas (nominalmente puras) aumenta exponencialmente al disminuir  $N$  o, equivalentemente, al disminuir el tamaño de la partícula,  $L$ .

A partir de la fórmula 4.80 es posible calcular el número  $N$  de moléculas por grano para que el porcentaje de partículas sin impurezas tenga un valor dado:

$$N = \frac{\ln P(0)}{\ln(1-c)} \quad (4.82)$$

La figura 4.51.a muestra el número de moléculas promedio,  $N$ , de cada partícula en función de la concentración de impurezas,  $c$ , que proporciona un 30 % de las partículas libre de impurezas.

La cantidad de moléculas por partícula depende del radio del grano,  $R$ , como

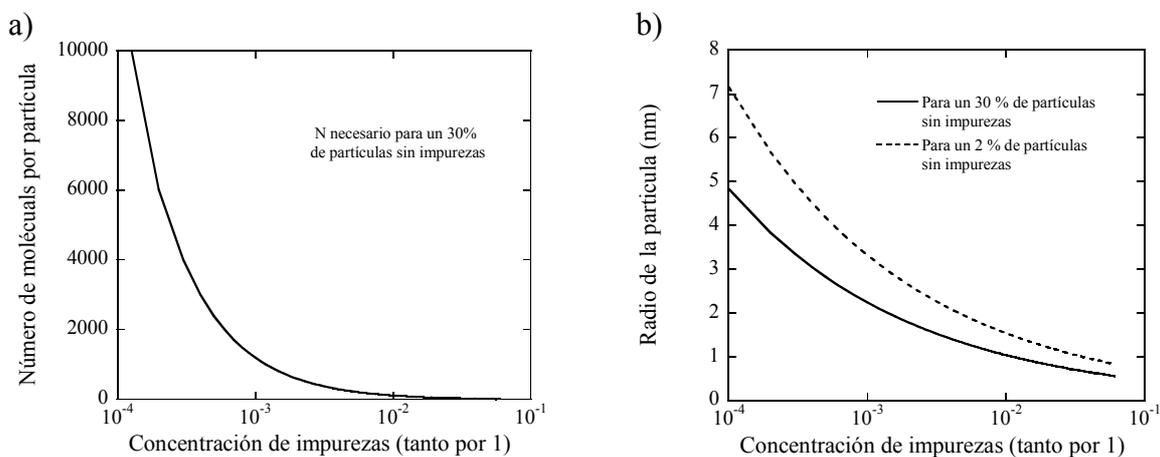
$$N = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\rho}{M} \quad (4.83)$$

donde  $M$  es la masa molecular y  $\rho$  es la densidad.

Por consiguiente podemos calcular el radio necesario para tener una proporción dada de partículas libres de impurezas, tal y como se muestra en la figura 4.51.b Disminuyendo el radio de las partículas se consigue que el número de moléculas por partícula disminuya y que aumente, por tanto, el número de partículas nominalmente puras para una concentración dada de impurezas.

En realidad no todas las partículas tienen el mismo radio, sino que en general se tendrá una distribución de tamaños, por lo que el número de partículas libre de impurezas vendrá determinado por la convolución de la distribución de tamaños por la distribución binomial de las partículas con y sin impurezas.

Como caso práctico, podemos concluir que en un material de partida con una pureza del 99% ( $c = 10^{-2}$ ), el tamaño de grano necesario para conseguir un 30 % de los granos nominalmente puros sería de 1 nm. Este tamaño se incrementaría a 2 nm si la pureza del material fuera del 99.9 %.



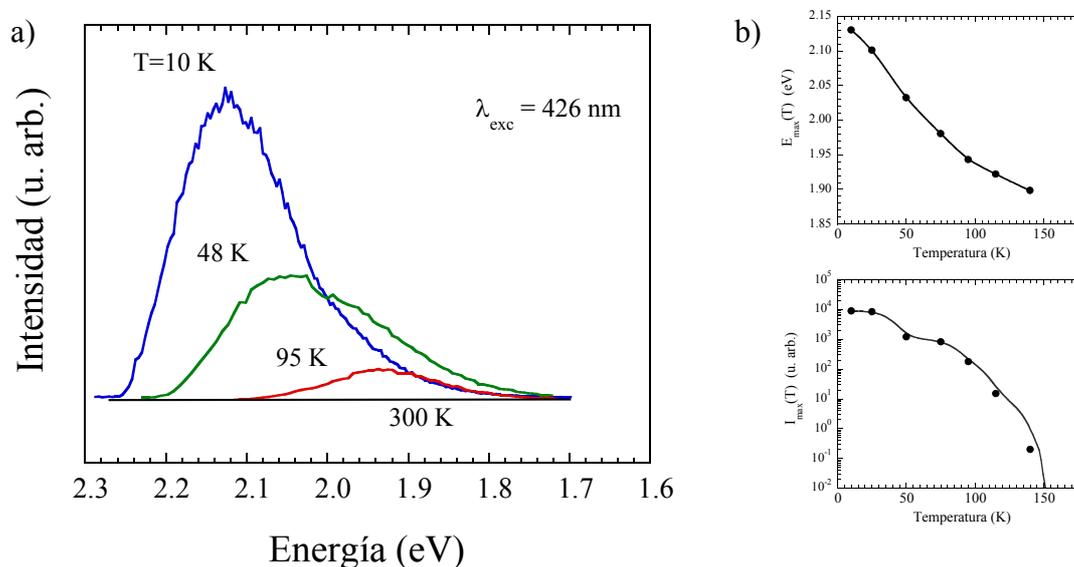
**Figura 4.51. (a)** Representación del número de moléculas por grano,  $N$ , para conseguir un 30 % de partículas sin impurezas en función de la concentración de impurezas de la muestra de partida (ec. 4.83). **(b)** Radio de la partícula correspondiente a un 30 % y un 2 % de partículas sin impurezas en función de la concentración de impurezas de partida. El radio de la partícula se ha obtenido a partir de  $N$  y el volumen de malla del

$\text{MnF}_2$  mediante la expresión  $R = \left[ \frac{3}{4\pi} V_{\text{malla}} \cdot \frac{1}{2} N \right]^{1/3}$ . El factor  $1/2$  proviene del hecho de que en la estructura rutilo, el número de moléculas por malla unidad es  $Z = 2$ .

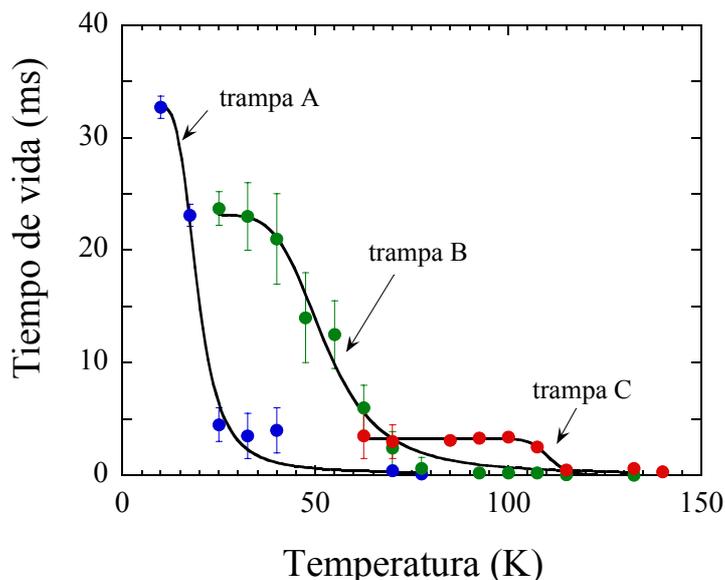
## 4.3.3.1. Material de partida.

La caracterización estructural del MnF<sub>2</sub> en polvo con una pureza del 99% que se ha utilizado como material de partida para la molienda, muestra tanto los parámetros de malla  $a = 4.871 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.310 \pm 0.005 \text{ \AA}$ , como la posición atómica del flúor,  $x_F = (1 \pm u, 1 \pm u, 0)$ ,  $(0.5 \pm u, 0.5 \mp u, 0.5)$ ,  $u = 0.31 \pm 0.01$  que proporciona la literatura [TONKOV, 1992; DUFEK, 1993]. Así mismo, las medidas de luminiscencia reproducen los comportamientos descritos anteriormente (figura 4.43) [HOLLOWAY, 1963; DI BARTOLO, 1987]. En particular, la evolución de la banda de emisión espectros al aumentar la temperatura se caracteriza por un desplazamiento hacia menores energías,  $\Delta E \sim 0.22 \text{ eV}$  y una disminución de la intensidad de luminiscencia que desaparece por encima de 140 K (figura 4.52).

Paralelamente, el tiempo de vida muestra una variación con la temperatura consistente con la variación de intensidad, lo que refleja la existencia de procesos de activación térmica y desactivación análogos a la pérdida de intensidad de luminiscencia (figura 4.53).



**Figura 4.52.** (a) Espectros de luminiscencia de una muestra de MnF<sub>2</sub> en polvo a diferentes temperaturas ( $\lambda_{exc} = 426 \text{ nm}$ ). Obsérvese el desplazamiento del máximo de la banda de  $0.22 \text{ eV}$  hacia menores energías en el intervalo  $10 - 150 \text{ K}$  y la pérdida de luminiscencia al aumentar la temperatura (b). Estos fenómenos son característicos tanto del MnF<sub>2</sub> en polvo como monocristalino (figura 4.43).

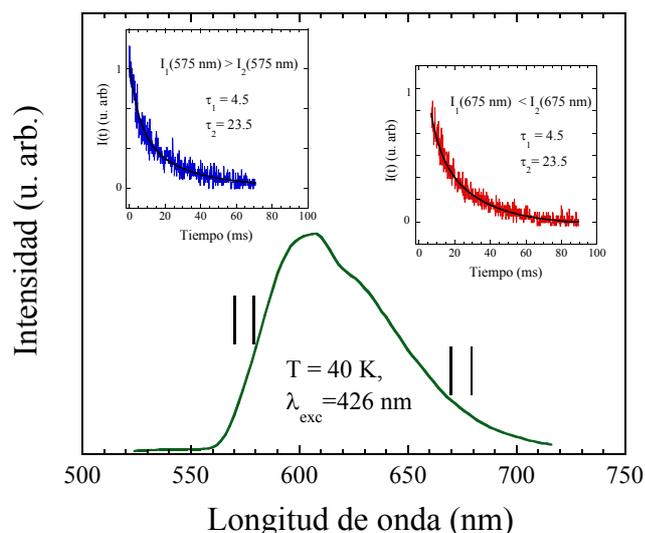


**Figura 4.53.** Variación del tiempo de vida de luminiscencia del MnF<sub>2</sub> en polvo con la temperatura. Los valores de  $\tau$  representados corresponden a los ajustes de la variación de la intensidad a ambos lados de la banda, obtenida tras un pulso de excitación en  $\lambda = 426$  nm ajustada la ecuación  $I(t) = I_1 e^{-\tau_1/t} + I_2 e^{-\tau_2/t}$  (ec. 4.84). Estos resultados se corresponden con un modelo a tres trampas efectivas, A, B y C y su evolución con la temperatura se puede modelizar mediante la ecuación 4.85 (ver texto).

La evolución temporal de la intensidad de la banda de luminiscencia bajo excitación con una fuente pulsada con  $\lambda = 426$  nm indica la presencia de varios decaimientos exponenciales con diferente dinámica, es decir, tiempos de vida diferentes. En particular la intensidad experimental  $I(t)$  puede ajustarse con precisión a una suma de exponenciales:

$$I(t) = I_1 e^{-\tau_1/t} + I_2 e^{-\tau_2/t} + I_{\text{bgr}} \quad (4.84)$$

donde  $I_{\text{bgr}}$  es la intensidad correspondiente al fondo, que se puede medir de manera independiente. Este comportamiento se corresponde con la desactivación de al menos dos trampas de excitación luminiscentes distintas. Cada trampa tiene una distribución espectral asociada propia y por tanto distinta, ya que se trata de centros de desexcitación diferentes. Por consiguiente, los coeficientes de mezcla  $I_1$  e  $I_2$  han de ser dependientes de la longitud de onda de detección de la banda de emisión,  $I_1 \equiv I_1(\lambda)$  e  $I_2 \equiv I_2(\lambda)$ , tal y como se muestra en la figura 4.54.



**Fig. 4.54.** Espectro de luminiscencia de  $\text{MnF}_2$  a  $T = 40 \text{ K}$ , obtenido excitando con longitud de onda  $\lambda_{exc} = 426 \text{ nm}$  en el que se muestra la diferente forma del decaimiento temporal de la intensidad de luminiscencia,  $I(t)$ , a ambos lados de la banda. Los tiempos de vida  $\tau_1$  y  $\tau_2$  resultantes del ajuste a la expresión 4.84 son los mismos,  $\tau_1 = 23.5 \text{ ms}$  y  $\tau_2 = 4.5 \text{ ms}$  a ambos lados de la banda, siendo  $I_1(\lambda)$  e  $I_2(\lambda)$  los valores que cambian.

Hemos comprobado que  $I(t)$  cambia con la longitud de onda a lo largo de la banda de emisión a partir de  $T = 30 \text{ K}$ . Además, el cambio no está asociado a cambios en  $\tau_1$  y  $\tau_2$ , sino únicamente a los coeficientes de mezcla  $I_1$  e  $I_2$ , lo que justifica y confirma las hipótesis del modelo. El modelo que describe la evolución  $\tau(T)$  (figura 4.53) consiste en tres trampas efectivas de excitación luminiscentes, A, B y C en la figura, y una trampa no luminiscente responsable de la desaparición de la luminiscencia a alta temperatura.

Las variaciones  $\tau(T)$  para cada una de las tres trampas luminiscentes A, B y C se pueden describir adecuadamente en base a sendos procesos de activación térmica que despueblan la trampa, aumentando la población de otras trampas más profundas. Estos procesos involucran una disminución del tiempo de vida como consecuencia de la competición entre probabilidad radiativa y transferencia a otros  $\text{Mn}^{2+}$  y trampas profundas. En términos de probabilidad, cada trampa emitirá con una probabilidad de desexcitación:

$$\tau_i^{-1} = \tau_{i,\text{rad}}^{-1} + w_{i,\text{trans}} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4.85)$$

donde  $i = A, B, C$  indica la trampa,  $\tau_{i,\text{rad}}^{-1}$  la probabilidad de emisión radiativa y  $w_{i,\text{trans}} e^{-E_i/k_B T}$  la probabilidad de despoblación de la trampa. Las curvas continuas de la figura 4.53 corresponden precisamente a los ajustes por mínimos cuadrados a la expresión 4.85. Los resultados se recogen en la tabla 4.16.

	Trampa A		Trampa B		Trampa C	
$\tau_{i,\text{rad}}^{-1}$ (s <sup>-1</sup> )	30.0		43.5		250	
$\tau_{i,\text{rad}}$ (ms)	33		23		4	
$w_{i,\text{trans}}$ (s <sup>-1</sup> )	1.3·10 <sup>5</sup>		3.9·10 <sup>5</sup>		~ 2·10 <sup>12</sup>	
$E_i$ (eV, cm <sup>-1</sup> )	10	80	35	280	215	1700

**Tabla 4.16.** Probabilidad de desexcitación radiativa,  $\tau_{i,\text{rad}}^{-1}$ , tiempo de vida radiativo asociado,  $\tau_{i,\text{rad}}$ , factor pre-exponencial de los procesos de transferencia de excitación,  $w_{i,\text{trans}}$ , y energía de activación de la trampa,  $E_i$ , para las tres trampas efectivas  $i = A, B, C$  encontradas en la representación del tiempo de vida frente a la temperatura, figura 4.53

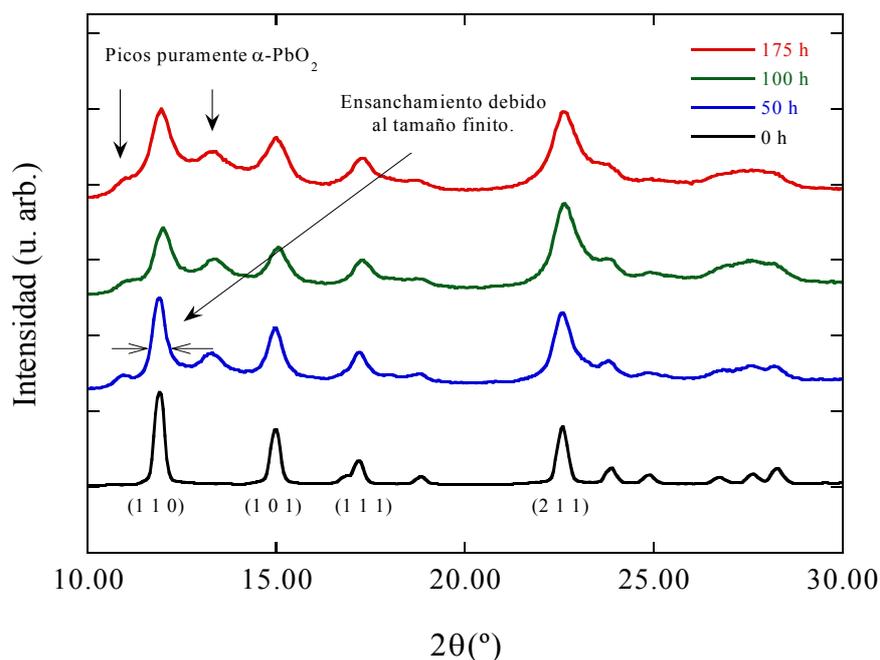
Las conclusiones más importantes de las variaciones  $\tau(T)$  (figura 4.53, tabla 4.16) son la existencia de una primera trampa poco profunda con energía de activación,  $E_A$ , entorno a los 10 meV (80 cm<sup>-1</sup>) y un tiempo de vida radiativo  $\tau_{A,\text{rad}} = 33$  ms. Dicha trampa efectiva aglutinaría los procesos de migración a trampas de energía de activación baja, como sería el caso de las trampas de Mn<sup>2+</sup> perturbadas por Mg<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> e identificadas en los trabajos de espectroscopia de alta resolución comentados anteriormente [GREENE, 1968]. En segundo lugar, se ha encontrado una trampa con energía de activación  $E_B \sim 35$  meV (280 cm<sup>-1</sup>) y un tiempo de vida radiativo,  $\tau_{B,\text{rad}} = 23$  ms. Esta trampa corresponde a Mn<sup>2+</sup> más perturbado, probablemente por Ca<sup>2+</sup>, ya que la energía de activación es comparable a la observada en trabajos anteriores [GREENE, 1968]. Finalmente, se ha observado una tercera trampa más profunda, con una energía de activación  $E_C \sim 215$  meV (1700 cm<sup>-1</sup>) y un tiempo de vida radiativo  $\tau_{C,\text{rad}} = 4$  ms, muy inferior a los de las trampas A y B,  $\tau_{A,\text{rad}}$  y  $\tau_{B,\text{rad}}$ . Esta trampa efectiva incluye iones Mn<sup>2+</sup> perturbados más severamente, y aunque su naturaleza no está aún clara, se debe

probablemente a iones Mn<sup>2+</sup> perturbados por iones O<sup>2-</sup> o iones OH<sup>-</sup> en la primera esfera de coordinación [RODRÍGUEZ, 1985]. El valor de la energía de activación de estas trampas se ha medido en muestras impurificadas con oxígeno y está entorno a los 130 meV (1200 cm<sup>-1</sup>). La pérdida del centro de inversión en esta trampa y la fuerte componente axial del campo cristalino justificaría el bajo valor del tiempo de vida radiativo y el fuerte desplazamiento hacia menores energías observado a altas temperaturas (0.22 eV de 10 a 100 K). Es interesante resaltar que este desplazamiento está de acuerdo con la profundidad de la trampa,  $\Delta E \sim 0.22 \text{ eV} \sim \Delta E_{AC} = 0.035 + 0.215 = 0.25 \text{ eV}$ , obtenido de forma independiente a partir de las medidas de espectroscopia resuelta en tiempo; en concreto, de los análisis de las curvas de variación de los tiempos de vida con la temperatura,  $\tau_i(T)$  obtenidos para cada trampa en el modelo a tres trampas luminiscentes. Este resultado apoya el modelo propuesto de tres trampas A, B y C de excitación para explicar las propiedades luminiscentes del MnF<sub>2</sub> policristalino y es consistente con los diferentes resultados obtenidos en monocristales y publicados persistentemente en la literatura desde hace más de 30 años [HOLLOWAY, 1963; GREENE, 1968; DI BARTOLO, 1973; RODRÍGUEZ, 1985; DI BARTOLO, 1987; TSUBOI, 1991]. La trampa de excitación C sería, en este modelo, la última trampa capaz de retener la excitación antes de transferirse a centros no luminiscentes, responsables de la pérdida de luminiscencia del material.

#### 4.3.3.2. Caracterización estructural. Rayos X.

Para el estudio de la influencia del tamaño de grano en las propiedades ópticas del MnF<sub>2</sub> se han preparado tres muestras a partir del polvo de MnF<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) con una pureza del 99%, cuyas propiedades acabamos de comentar. Los botes de carburo de tungsteno del molino planetario de bolas Retsch PM 400/2 se llenaron en atmósfera de argón con una proporción 10:1 entre la masa de las bolas y la masa a moler. Los botes sellados se hicieron girar a una frecuencia de 200 r.p.m. realizando paradas de 1 h por cada 1.5 h de molienda para evitar el calentamiento excesivo. Las muestras utilizadas para el desarrollo de la investigación las constituyen los materiales extraídos a 50, 100 y 175 horas. Dicha extracción se realizó en la cámara de guantes bajo atmósfera de argón, donde se almacenaron en contenedores estancos hasta su uso en los experimentos, con el fin de evitar el deterioro de las muestras debido a la atmósfera (efectos de oxidación, hidratación, etc.). En cada paso se retiraron así mismo, las bolas de carburo de tungsteno correspondientes.

En la figura 4.55 se representan los diagramas de difracción de Rayos X para las muestras molidas durante 50, 100 y 150 horas junto al MnF<sub>2</sub> en polvo sin moler, a efectos comparativos. El resultado más notable de los diagramas de difracción del material molido es la aparición de nuevos picos de difracción ausentes en la estructura tipo rutilo del material de partida. Estos picos se han indexado empleando en los refinamientos una nueva fase para el MnF<sub>2</sub>: la estructura ortorrómbica tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> [DACHILLE, 1960] con parámetros de malla  $a \sim 5.0 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 5.8 \text{ \AA}$  y  $c \sim 5.4 \text{ \AA}$  [AZZARIA, 1961]. El análisis de los diagramas indica que en el material molido coexisten la fase tetragonal tipo TiO<sub>2</sub> ( $P4_2/mnm$ ) y la fase ortorrómbica tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> ( $Pbcn$ ). La proporción de cada fase se ha obtenido ajustando el diagrama  $I(\theta)$  con las dos fases simultáneamente, obteniéndose mediante este procedimiento con un error de alrededor del 10 %. La fracción de material en fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> aumenta con el tiempo de molienda tal y como reflejan los datos de la tabla 4.17 y la gráfica de 4.56.b.

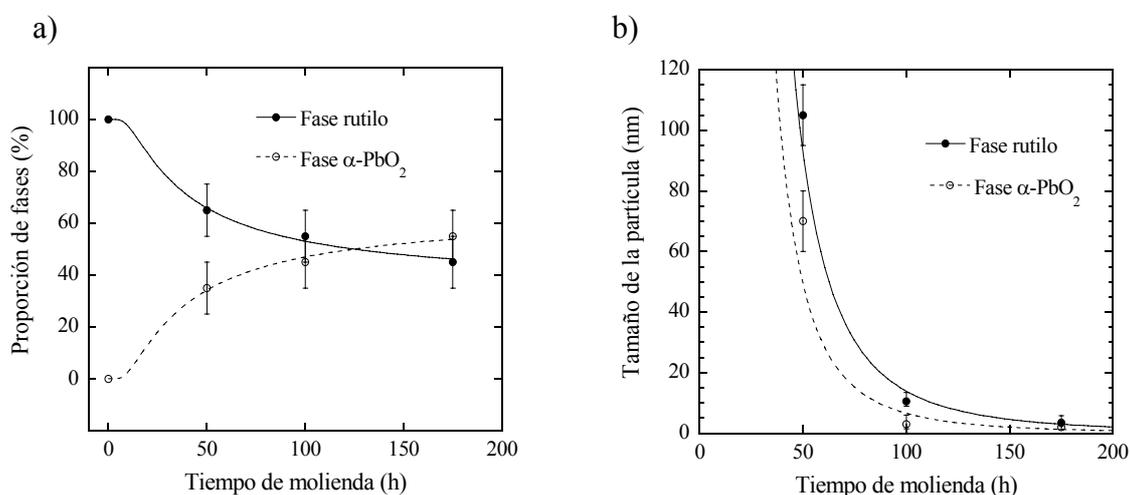


**Figura 4.55.** Diagramas de difracción de rayos X,  $I(2\theta)$ , de las muestras de MnF<sub>2</sub> en polvo y molidas durante 50, 100 y 175 horas. Obsérvese la aparición de nuevos picos y el ensanchamiento en los picos de las muestras molidas respecto a la muestra en polvo (sin moler). Los números entre paréntesis son los índices de Miller de las reflexiones más importantes de la fase tipo rutilo.  $\lambda_{r-X} = 0.70930, 0.71359 \text{ \AA}$  ( $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  del Mo, respectivamente).

Un aspecto importante de los diagramas de difracción de rayos X (figura 4.55) es el ensanchamiento de los picos de difracción de las muestras molidas con respecto a la muestra sin moler. Este ensanchamiento,  $B$ , es característico del efecto de reducción del tamaño de grano hasta la escala nanométrica y del aumento de las tensiones internas en las partículas debido al proceso de molido. Dichos efectos contribuyen al ensanchamiento de forma lorentziana y gaussiana, respectivamente [KLUG, 1967]. A partir del análisis del perfil de los picos, en concreto de la distribución gaussiana, se puede estimar el tamaño medio de la distribución de tamaños de las partículas,  $L$  [KLUG, 1967], mediante la fórmula de Scherrer,

$$B_{\text{gauss}} = \frac{\alpha' \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (4.86)$$

El significado de los parámetros de la expresión 4.86 se comentó en la sección 3.2 de la presente memoria. Los tamaños obtenidos mediante ella se recogen en la tabla 4.17, junto con el resto de parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento tipo Rietveld de los espectros de difracción de rayos X de las diferentes muestras estudiadas.



**Figura 4.56. (a)** Evolución de la proporción de partículas que presentan la estructura tipo rutilo ( $\text{P4}_2/\text{mmn}$ ) y tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  ( $\text{Pbcn}$ ) con el tiempo de molienda. **(b)** Variación del tamaño medio del grano medio de las partículas en cada fase (círculos negros-tipo  $\text{TiO}_2$  y círculos blancos-tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$ ) con el tiempo de molienda. Los tamaños se han obtenido a partir de la fórmula de Scherrer (ec. 4.86) mediante el refinamiento tipo Rietveld realizado con el programa Fullprof [RODRÍGUEZ-CARVAJAL]. Las líneas son una guía para ilustrar las variaciones.

a)

tiempo de molienda	% fase Rutilo	Tamaño de grano (nm)	Parámetros de malla (Å) de la fase $P4_2/mnm$	$\langle d_{Mn^{2+}-F^-} \rangle$ (Å)
0 h	100	>1000	$a = 4.871 \pm 0.005$ $c = 3.310 \pm 0.005$	2.16
50 h	65	100	$a = 4.88 \pm 0.02$ $c = 3.31 \pm 0.02$	2.13
100 h	55	11	$a = 4.88 \pm 0.03$ $c = 3.31 \pm 0.03$	2.13
175 h	45	3	$a = 4.89 \pm 0.05$ $c = 3.32 \pm 0.04$	2.12

b)

tiempo de molienda	% fase $\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	Tamaño de grano	Parámetros de malla (Å) de la fase $Pbcn$	$\langle d_{Mn^{2+}-F^-} \rangle$ (Å)
0 h	0	-	-	-
50 h	35	70	$a = 4.95 \pm 0.05$ $b = 5.81 \pm 0.05$ $c = 5.42 \pm 0.05$	2.28
100 h	45	3	$a = 4.89 \pm 0.05$ $b = 5.89 \pm 0.05$ $c = 5.43 \pm 0.05$	2.22
175 h	55	2	$a = 4.85 \pm 0.06$ $b = 5.90 \pm 0.06$ $c = 5.46 \pm 0.06$	2.20

**Tabla 4.17.** Características estructurales de los compuestos de MnF<sub>2</sub> en polvo y molidos obtenidos a partir del análisis tipo Rietveld de los difractogramas  $I(\theta)$  (fig. 4.55) mediante el programa Fullprof [RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993]. Los datos recogidos en la tabla son: tiempo de molienda, fracción de la fase, tamaño de grano (estimado), parámetros de malla y distancia Mn<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup> en las fases tetragonal P4<sub>2</sub>/mnm, tipo rutilo **(a)** y ortorrómbica Pbcn, tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> **(b)** para los diferentes tiempos de molienda. Los volúmenes de malla, entorno a 79 Å<sup>3</sup> para la fase TiO<sub>2</sub> y 156 Å<sup>3</sup> para la fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> no sufren modificaciones significativas con el tiempo de molienda.

Como cabe esperar en un proceso de molido mecánico, el tamaño de las partículas, L, que consideraremos del orden de 2R para una partícula esférica de radio R, disminuye al

umentar el tiempo de molienda. Además, las partículas de la fase tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> presentan un tamaño ligeramente inferior a las partículas de la fase rutilo, tal y como puede observarse en la tabla 4.17 y figura 4.56.b.

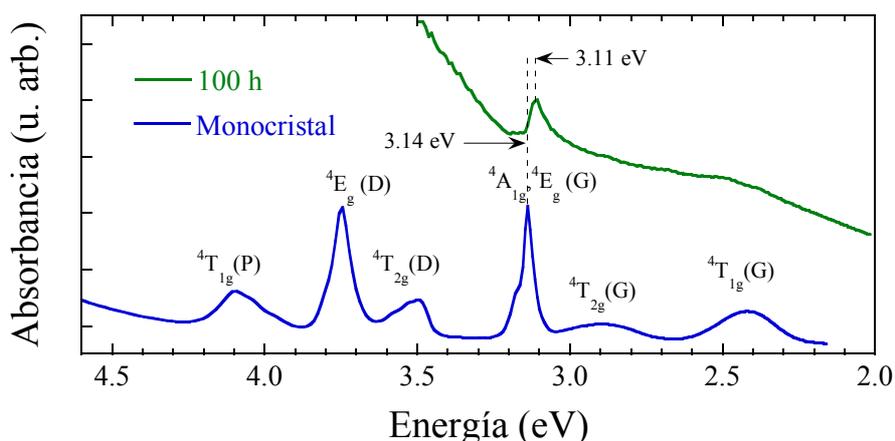
Conviene destacar que los granos de las muestras molidas presentan fuertes tensiones, según se desprende del análisis del diagrama de intensidad  $I(\theta)$ . Estas tensiones, que producen la contribución lorentziana al perfil de los picos de difracción, se originan como consecuencia de la energía mecánica transferida a los granos durante la molienda, que deforma sensiblemente las partículas. Estas deformaciones acarrearán así mismo variaciones de los parámetros de malla de cada fase. En general, en un espectro experimental de rayos X de una muestra nanocrystalina en polvo, no es sencillo descomponer el perfil del pico en las contribuciones lorentziana y gaussiana y la forma del difractograma  $I(\theta)$  depende de numerosos parámetros. En nuestro caso, hemos realizado el análisis tipo Rietveld de los difractogramas con el programa Fullprof [RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993], que proporciona directamente los tamaños obtenidos mediante la fórmula de Scherrer a partir del ensanchamiento de los picos de difracción más significativos, así como la magnitud de las tensiones. Estos resultados (tabla 4.17) son una estimación en base a un ajuste de mínimos cuadrados del perfil completo del difractograma y, aunque se ha hecho conforme a la metodología establecida [FERNANDEZ, 2001; AGUADO, 2002; GACÍA CALDERON, 2004; TOULEMONDE, 2004], tienen una precisión limitada asociada al método de polvo debido a la multiplicidad de contribuciones. Las desviaciones típicas de estos parámetros se representan por las barras de error en la figura 4.56.

#### 4.3.3.3. Espectroscopia de absorción óptica y FTIR.

Para completar la caracterización de las nanopartículas de MnF<sub>2</sub>, se han realizado medidas espectroscópicas de absorción óptica en la región UV-visible (figura 4.57) y en la región NIR mediante espectroscopia de absorción infrarroja por transformada de Fourier, FTIR (figura 4.58).

Los espectros de absorción óptica son muy similares para todas las muestras molidas. A efecto de comparación, la figura 4.57 muestra el espectro de absorción óptica de una muestra molida durante 100 horas junto con el espectro de una muestra monocristalina.

El espectro de absorción óptica del material monocristalino presenta las bandas de absorción de campo cristalino propias del complejo MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup> en MnF<sub>2</sub>. Los parámetros de Racah y de campo cristalino son: B = 0.102 eV (820 cm<sup>-1</sup>), C = 0.391 eV (3150 cm<sup>-1</sup>) y 10Dq = 0.93 eV (7500 cm<sup>-1</sup>) [LOW, 1964]. Es importante destacar que el espectro de absorción de las nanopartículas de MnF<sub>2</sub> muestra también las bandas características del campo cristalino del MnF<sub>2</sub>, montadas sobre un intenso fondo tipo Rayleigh, característico de las muestras con reducido tamaño de grano. La presencia de las bandas confirman que el Mn<sup>2+</sup> está hexacoordinado, tal y como corresponde a las estructuras rutilo y α-PbO<sub>2</sub>. No obstante, las bandas están fuertemente distorsionadas por el hecho de que presentan una distribución de tamaños y deformaciones importantes, así como la presencia de dos fases que proporcionan campos cristalinos diferentes sobre el Mn<sup>2+</sup>. El pequeño desplazamiento de la banda <sup>4</sup>A<sub>1g</sub>, <sup>4</sup>E<sub>g</sub>(G), ΔE = 0.03 eV (3.14 y 3.11 eV en monocristal y nanopartícula, respectivamente) es indicativo de que el poliedro de coordinación no es exactamente MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup> sino que una fracción importante del Mn<sup>2+</sup> está probablemente en la forma MnOF<sub>5</sub><sup>5-</sup> [LEVER, 1984]. Esta conclusión se fundamenta en el hecho de que la energía de la banda estrecha <sup>4</sup>A<sub>1g</sub>, <sup>4</sup>E<sub>g</sub> es muy sensible a la naturaleza de los ligandos que forman el poliedro de coordinación del Mn<sup>2+</sup>, independientemente del valor de 10Dq. Así por ejemplo, los valores de la energía <sup>4</sup>A<sub>1g</sub>, <sup>4</sup>E<sub>g</sub> en el complejo MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup> en los compuestos más extremos de la serie de fluoroperovskitas AMF<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup> varían de 3.124 eV en KMgF<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup> (R<sub>Mn-F</sub> = 1.99 Å) a 3.149 eV en RbCaF<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup> (R<sub>Mn-F</sub> = 2.23 Å) [RODRÍGUEZ, 1986; MARCO DE LUCAS, 1992, 1994]. Un valor de 3.11 eV como el encontrado en las nanopartículas no puede ser explicado exclusivamente en términos del complejo MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup>. Sin embargo, la sustitución de un ligando F<sup>-</sup> por un ligando O<sup>-</sup> ó por un ligando OH<sup>-</sup> ó H<sub>2</sub>O si bien no modificaría el valor de 10Dq, sí cambiaría la energía de la banda <sup>4</sup>A<sub>1g</sub>, <sup>4</sup>E<sub>g</sub>. El desplazamiento de 0.03 eV es compatible con la incorporación de uno o más ligandos O<sup>2-</sup> / OH<sup>-</sup> / H<sub>2</sub>O en la primera esfera de coordinación. Es importante destacar que las bandas de absorción óptica de estos complejos heteronucleares de Mn<sup>2+</sup> tendrían fuerzas de oscilador muy superiores a los complejos homonucleares MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup> y por tanto, dominarían el espectro de absorción óptica. Este resultado es compatible con los resultados de difracción de rayos X en los que únicamente se observan nanopartículas de MnF<sub>2</sub> en las fases tipo rutilo y α-PbO<sub>2</sub> si tenemos en cuenta que los Mn<sup>2+</sup> hidratados están situados en la superficie de la nanopartícula.

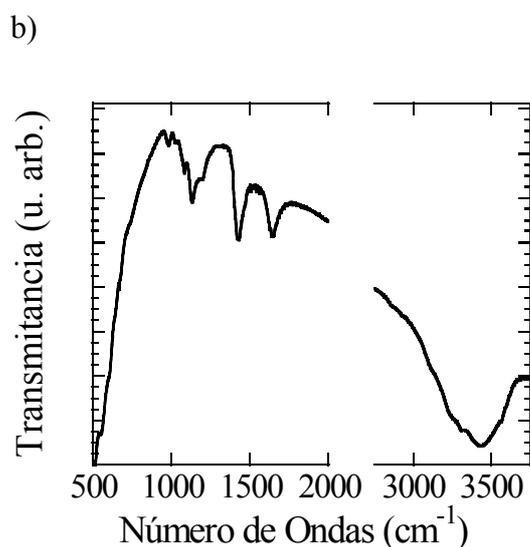
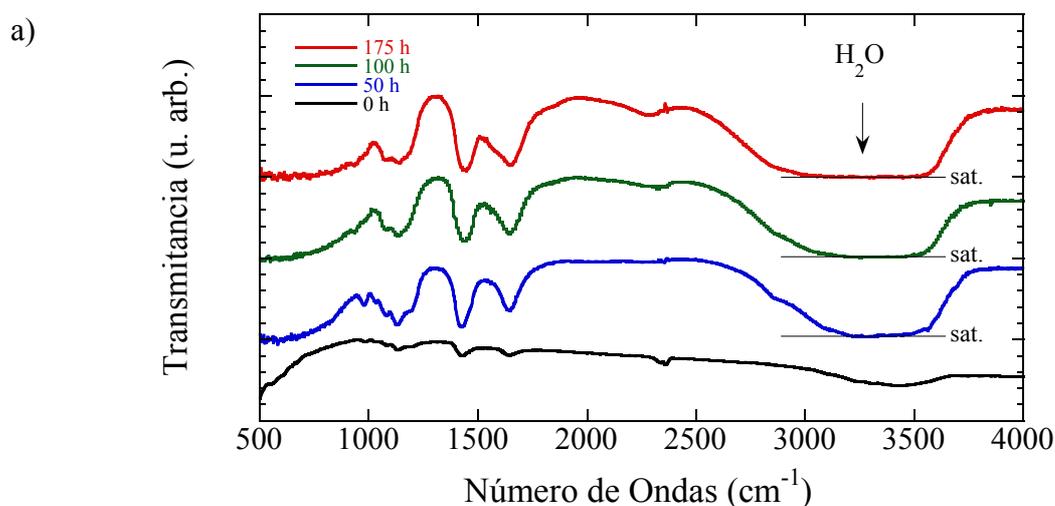


**Figura 4.57.** Espectros de absorción óptica de una muestra molida 100 h (línea verde) y del MnF<sub>2</sub> sin monocristalino (línea azul) a temperatura ambiente. Obsérvese la enorme dispersión Rayleigh en el espectro de las nanopartículas, aunque las bandas características del Mn<sup>2+</sup> en un entorno cuasi-octaédrico siguen presentes, confirmando la coordinación hexaédrica del Mn<sup>2+</sup>. El desplazamiento de la banda <sup>4</sup>A<sub>1g</sub>, <sup>4</sup>E<sub>g</sub>(G) sugiere la presencia de ligandos O<sup>2-</sup> / OH / H<sub>2</sub>O en la primera esfera de coordinación de una fracción significativa de iones Mn<sup>2+</sup>.

La figura 4.58.a. ofrece los espectros de absorción infrarroja de las muestras molidas y la original en polvo. Para el MnF<sub>2</sub> sin moler (fig. 4.58.b), aparece una serie de bandas que se manifiestan también en las muestras molidas aunque la intensidad varía con el tiempo de molienda. La intensidad aumenta significativamente al aumentar el tiempo de molienda sobre todo para las bandas situadas entorno 1600 cm<sup>-1</sup> y particularmente para las situadas en 3300-3500 cm<sup>-1</sup>, que llegan a saturar el sistema de detección tal y como se observa en la figura 4.58.a. Las bandas entorno a 1600 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones del modo  $\nu_2$  (doblado simétrico) y las situadas entorno a 3300 – 3500 a las vibraciones  $\nu_1$  (alargamiento simétrico) y  $\nu_3$  (alargamiento antisimétrico) del agua. En efecto estas bandas presentan  $\hbar\omega_{\nu_2} = 1588$  cm<sup>-1</sup>,  $\hbar\omega_{\nu_1} = 3657$  cm<sup>-1</sup> y  $\hbar\omega_{\nu_3} = 3756$  cm<sup>-1</sup> en vapor de H<sub>2</sub>O, respectivamente [EISENBERG, 1969] y  $\hbar\omega_{\nu_2} = 1648$  cm<sup>-1</sup>,  $\hbar\omega_{\nu_1} = 3273$  cm<sup>-1</sup> y  $\hbar\omega_{\nu_3} = 3375$  cm<sup>-1</sup> en estado sólido [RODRÍGUEZ, 1994]. Estas bandas están también presentes en el material de partida aunque mucho menos intensas. Dado que el espesor de las muestras estudiadas es semejante, podemos concluir que la concentración de agua en las muestras de MnF<sub>2</sub> molidas aumenta al disminuir el tamaño

de la muestra. Esto indica la fuerte capacidad de adsorción de moléculas de agua a la superficie de las partículas de MnF<sub>2</sub>.

La hipótesis de que el agua está adsorbida en la superficie está apoyada por el hecho de la estructura cristalina del grano corresponde a las fases tipo rutilo y  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> de acuerdo con los diagramas de difracción de rayos X. La coordinación local del Mn<sup>2+</sup> se ve modificada en una fracción importante de Mn<sup>2+</sup> situados en la superficie tal y como indican los espectros de absorción óptica.



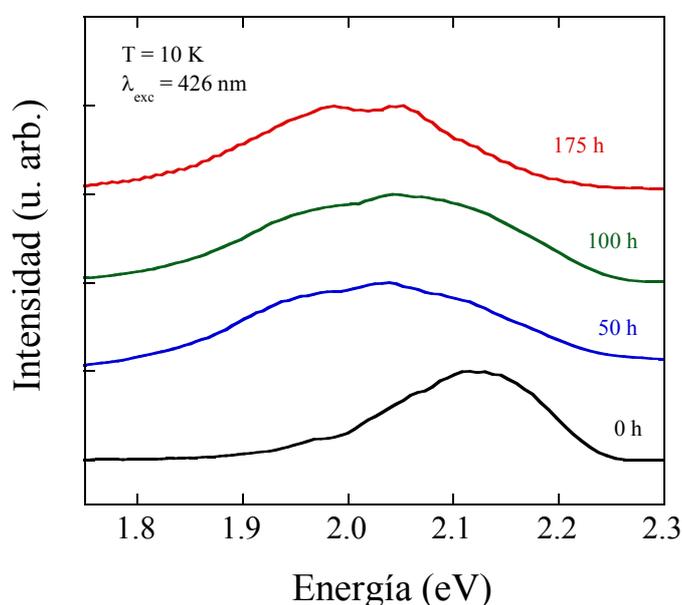
**Figura 4.58.** (a) Espectros de absorción infrarroja de transformada de Fourier de las muestras molidas y sin moler (en negro) en el rango 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Los espectros de las muestras molidas reproducen las bandas de absorción de la muestra de partida (ampliada en (b)). Obsérvense las bandas de absorción del agua entorno a 1600 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  y el aumento de intensidad de éstas al aumentar el tiempo de molienda, llegando al límite de la detección (saturación).

#### 4.3.3.4. Luminiscencia de las nanopartículas de MnF<sub>2</sub>.

La figura 4.59 presenta los espectros de luminiscencia a  $T = 10$  K del MnF<sub>2</sub> en polvo y las nanopartículas obtenidas por molienda. Desde el punto de vista espectroscópico, la

luminiscencia a 10 K de los cristales molidos presenta en todos los caso una banda ancha desplazada hacia menores energías respecto de la muestra de partida y cuyo desplazamiento aumenta al disminuir el tamaño de las partículas. La energía del centroide varía desde 2.13 eV en la muestra original hasta 2.02 eV en la muestra de mayor tiempo de molienda.

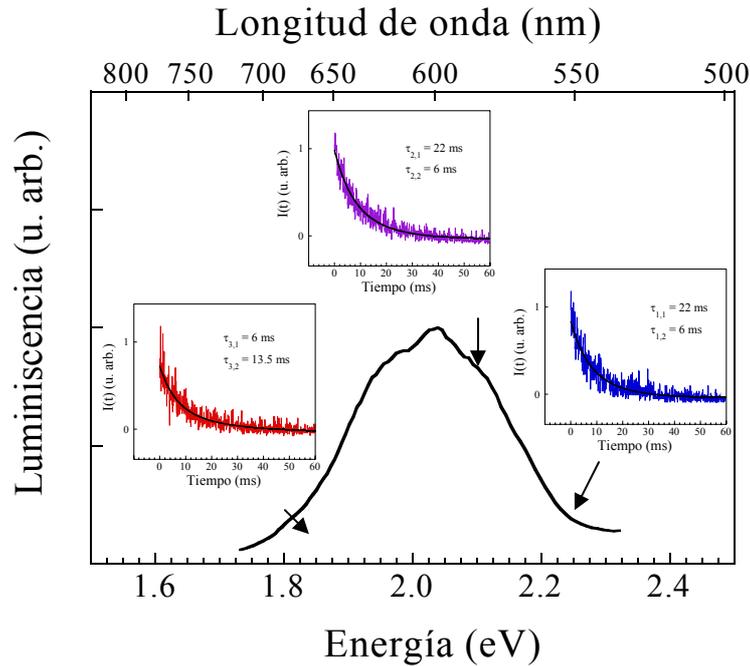
Además, la banda del espectro de luminiscencia a 10 K es fuertemente inhomogénea y presenta una estructura compleja. Aparentemente está compuesta por otras bandas, no resueltas puesto que la anchura inhomogénea es mayor que la homogénea.



**Figura 4.59** Espectro de luminiscencia de las muestras molidas durante 50, 100 y 175 horas y del  $\text{MnF}_2$  sin moler a  $T = 10$  K.  $\lambda_{\text{excitación}} = 426$  nm.

El carácter no homogéneo de la emisión del  $\text{MnF}_2$  molido se confirma mediante las medidas de tiempo de vida tomadas a diferentes longitudes de onda a lo largo de la banda. Los *decays*  $I(\lambda, t)$  proporcionan distintos tiempos de vida en función de  $\lambda$  (figura 4.60). Mediante las medidas de  $I(\lambda, t)$  en función de la temperatura y análisis de la forma de las curvas hemos obtenido los valores del tiempo de vida representados en la figura 4.61. Los resultados sugieren la presencia de una gran distribución cuasi continua de

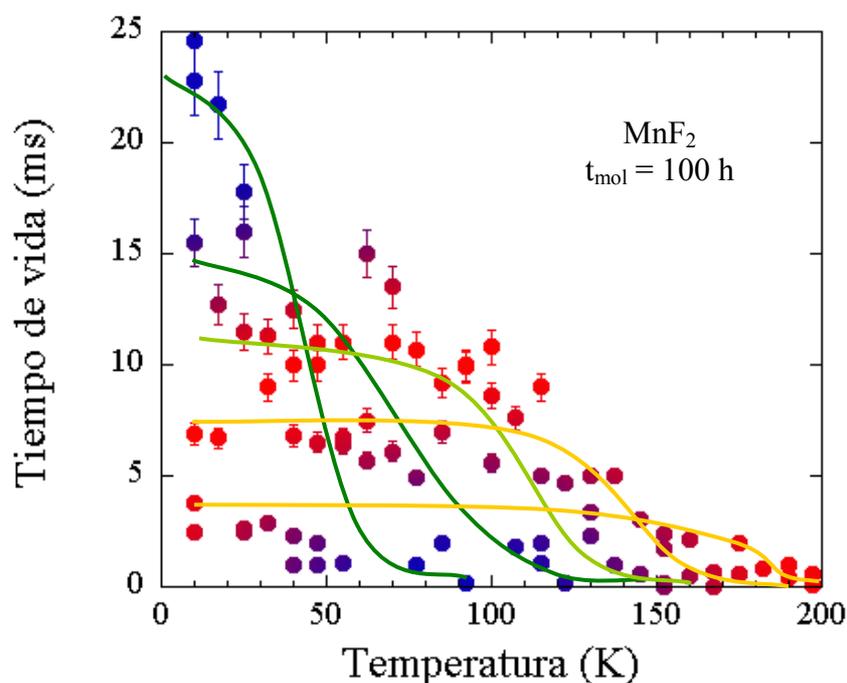
trampas con energías de activación diferentes, fenómeno que ocurre en todas las muestras molidas.



**Fig. 4.60.** Espectro de luminiscencia de MnF<sub>2</sub> a  $T = 18$  K, obtenido con una longitud de onda de excitación  $\lambda_{exc} = 426$  nm en el que se muestra el decaimiento temporal de la intensidad de luminiscencia,  $I(\lambda_{em,i}, t)$  en diferentes puntos de la banda:  $\lambda_{em,i=1} = 550$  nm,  $\lambda_{em,i=2} = 590$  nm y  $\lambda_{em,i=3} = 670$  nm. Los tiempos de vida  $\tau_{i,1}$  y  $\tau_{i,2}$  resultantes del ajuste a la expresión  $I(\lambda_i, t) = I_{i,1}(\lambda_i)e^{-\tau_{i,1}/t} + I_{i,2}(\lambda_i)e^{-\tau_{i,2}/t}$  son diferentes al variar  $\lambda_i$  (los índices  $i,1$  e  $i,2$  representan las componentes más intensa y menos intensa a cada longitud de onda,  $i$ , respectivamente).

Los tiempos de vida de la figura 4.61 se han obtenido a partir de la muestra molida durante 100 horas con ayuda del montaje para la media de tiempos de vida a diferentes temperaturas descrito en el apartado 3.4.4.1 (figura 3.18). Se ha empleado un láser pulsado de OPO sintonizado en una longitud de onda 426 nm y la detección se ha realizado en tres longitudes de onda de la banda a cada temperatura, correspondientes a las regiones espectrales de mayor energía, entorno al máximo de la banda y menores energías, (figura 4.60). De esta manera es posible mediante la técnica de espectroscopia resuelta en tiempo realizar un seguimiento selectivo de los distintos tipos de centros responsables de la banda de emisión. La variación de los tiempos de vida obtenidos del análisis de la curva  $I(\lambda_i, t)$ ,  $i = 1, 2, 3$ , en función de la temperatura se representa en la figura 4.61 siguiendo el gradiente azul-rojo (azul  $\rightarrow$  mayores energías / menores longitudes de onda, rojo  $\rightarrow$  menores energías / mayores longitudes) y las líneas.

La figura 4.61 muestra que el tiempo de vida característico de la curva  $I(\lambda, t)$  disminuye al aumentar la longitud de onda en el rango de temperaturas bajas, lo que sugiere que en este intervalo de temperaturas emiten trampas profundas que corresponden a iones  $\text{Mn}^{2+}$  muy perturbados. Tal perturbación acarrea normalmente distorsiones no centrosimétricas entorno al ión  $\text{Mn}^{2+}$  luminiscente favoreciendo un aumento de la fuerza de oscilador de la transición, y con ello una disminución del tiempo de vida y un desplazamiento de la banda de emisión hacia mayores longitudes de onda. No obstante, se aprecian a bajas temperaturas componentes con un tiempo de vida largo, asociadas a complejos poco perturbados que mantienen una coordinación centrosimétrica.

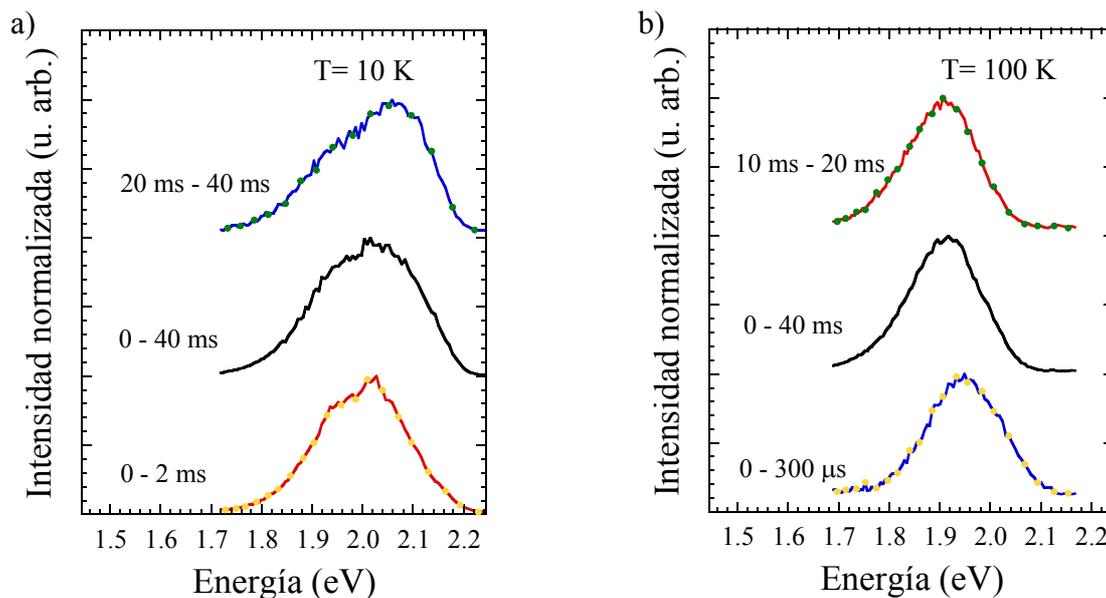


**Figura 4.61.** Variación con la temperatura de los tiempos de vida medidos para longitudes de onda de emisión largas entorno al máximo y cortas respecto de la banda de emisión de la muestra molida durante 100 h.  $\lambda_{exc} = 426 \text{ nm}$ . El código de colores azul-rojo en los puntos representa de manera esquemática la longitud de onda (azul longitudes de onda cortas y rojo longitudes de onda largas) en la que se ha medido el tiempo de vida correspondiente. Obsérvese la gran dispersión de valores de  $\tau(\lambda, T)$  y su dependencia con la temperatura. Las líneas continuas representan esquemáticamente cinco procesos de desactivación diferentes asociados a sendos centros luminiscentes distinguidos mediante el código de colores verde – amarillo. Estos colores representan trampas pertenecientes a sendas distribuciones denominadas 1 y 2 (ver texto).

La variación con la temperatura  $\tau(\lambda, T)$  es característica de los procesos de activación térmica de las trampas luminiscentes de excitación. Los valores experimentales  $\tau(\lambda, T)$  son tales que, a temperaturas más altas, los tiempos de vida mayores corresponden a menores energías (longitudes de onda mayores),  $\tau(E \ll, T \gg) > \tau(E \gg, T \gg)$ , como se representa esquemáticamente en la figura 4.61. Este fenómeno pone de manifiesto la mayor energía de activación de los centros más profundos, cuyas emisiones a baja temperatura están desplazadas hacia mayores longitudes de onda. Sin embargo, las bandas de menor longitud de onda, con  $\tau(E \gg)$  más largas a bajas temperaturas disminuyen rápidamente sus tiempos de vida al aumentar la temperatura,  $\tau(E \gg, T \ll) \gg \tau(E \gg, T \gg)$ .

Es importante destacar que las medidas en nanopartículas proporcionan temperaturas de pérdida de luminiscencia de hasta 200 K, lo que supone un aumento sustancial con respecto a la temperatura  $T = 140$  K a la que el material sin moler deja de emitir.

En el modelo propuesto, la descripción de la variación de  $\tau(\lambda, T)$  se realiza conforme a la competición de dos tipos de trampas. Por un lado, se observan centros poco perturbados con un tiempo de vida largo y energía de luminiscencia mayor a bajas temperaturas que presentan una energía de activación pequeña. Por otro lado también se observan centros profundos de Mn<sup>2+</sup> que presentan una energía de activación mayor, menor tiempo de vida y banda desplazada hacia mayores longitudes de onda a bajas temperaturas. Este modelo se ve confirmado por los resultados obtenidos mediante la espectroscopia resuelta en tiempo. La figura 4.62 muestra las medidas de luminiscencia a temperaturas de 10 y 100 K obtenidas a tiempos cortos ( $\Delta t \sim 0$ ,  $t_{\text{contaje}} \sim 2$  ms para 10 K y  $\Delta t \sim 0$ ,  $t_{\text{contaje}} = 300$   $\mu$ s) y tiempos largos ( $\Delta t \sim 20$  ms,  $t_{\text{contaje}} = 20$  ms para  $T = 10$  K,  $\Delta t = 10$  ms,  $t_{\text{contaje}} = 10$  ms para  $T = 100$  K) después del pulso de excitación, así como el espectro continuo (sin resolución temporal,  $\Delta t \sim 0$ ,  $t_{\text{contaje}} = 40$  ms) para una muestra molida durante 50 horas. Obsérvese que para los tiempos de contaje cortos, la banda de emisión aparece a  $E_{\text{em}} = 2.02$  eV a  $T = 10$  K y  $E_{\text{em}} = 1.94$  eV a  $T = 100$  K. En el caso de contajes retardados, la banda se sitúa a  $E_{\text{em}} = 2.13$  eV a 10 K y a  $E_{\text{em}} = 1.90$  eV a  $T = 100$  K pasando de ser la emisión con mayor energía a ser la de menor energía al aumentar la temperatura.



**Figura 4.62.** Espectros de luminiscencia resueltos en tiempo del  $\text{MnF}_2$  molido durante 50 horas a  $T = 10 \text{ K}$  **(a)** y  $100 \text{ K}$  **(b)**. Los espectros sin resolución temporal se obtuvieron integrando la intensidad para cada energía de emisión durante un tiempo de contaje, de 40 ms inmediatamente después del pulso de excitación. Los espectros “rápidos” resueltos en tiempo corresponden a un tiempo  $t_{\text{contaje}} = 2 \text{ ms}$  y  $300 \mu\text{s}$  inmediatamente después del pulso para  $T = 10$  y  $100 \text{ K}$  respectivamente. Los espectros resueltos retardados en tiempo corresponden a  $t_{\text{contaje}} = 20 \text{ ms}$  con un retraso  $\Delta t = 20 \text{ ms}$  respecto al final del pulso para  $T = 10 \text{ K}$  y  $t_{\text{contaje}} = 10 \text{ ms}$  y  $\Delta t = 10 \text{ ms}$  para  $T = 100 \text{ K}$ .

Además, se aprecia experimentalmente que a  $T = 10 \text{ K}$  el espectro retardado (asociado a tiempos de vida más largos), que aparece a mayores energías, presenta una intensidad comparable al espectro no resuelto (obsérvese que la forma del espectro representado en negro en la figura 4.62.a es intermedia entre el espectro representado en azul y el representado en rojo). Sin embargo, a  $100 \text{ K}$ , el espectro tomado inmediatamente después del pulso durante  $t_{\text{contaje}} = 300 \mu\text{s}$  (espectro “rápido”) correspondiente asimismo a las mayores energías, es mucho menos intenso que el espectro retardado ( $\Delta t = 10 \text{ ms}$ ,  $t_{\text{contaje}} = 40 \text{ ms}$ ), que es el que tiene una importancia relativa mayor a  $T = 100 \text{ K}$  y, por consiguiente, se parece más a la banda obtenida con un contaje continuo (obsérvese en la figura 4.62.b que la forma de la banda del espectro representado en negro es muy similar al espectro representado en rojo y la contribución asociada al espectro azul es menos significativa). Este hecho confirma que los centros cuya emisión está desplazada hacia mayores energías son los responsables de la mayor parte de la luminiscencia a

bajas temperaturas, mientras que los centros cuya emisión está desplazada hacia menores energías dominan la luminiscencia a altas temperaturas.

En vista de los resultados del estudio espectroscópico resuelto en tiempo (figuras 4.61 y 4.62) se puede concluir que el espectro de emisión se puede modelizar mediante dos distribuciones continuas o cuasi-continuas de trampas, asociadas, respectivamente, a los centros poco perturbados que emiten a mayores energías, con tiempos de vida largos a baja temperatura (que denominaremos trampas tipo 1) y centros muy perturbados con la emisión desplazada hacia menores energías y tiempos de vida más cortos a baja temperatura (que denominaremos trampas tipo 2). En el código de colores de las figuras 4.61 (líneas verdes / amarillas sobre los puntos experimentales) y 4.62 (puntos verdes / amarillos sobre las bandas), la evolución de los tiempos de vida y los espectros de estas trampas se representan mediante los colores verde y amarillo para las trampas tipo 1 y tipo 2, respectivamente. De acuerdo con este modelo, la evolución del tiempo de vida con la temperatura (figura 4.61) se puede explicar entonces mediante la ecuación:

$$\tau(\lambda, T) = \sum_{i=1}^n I_1^{(i)}(\lambda) \tau_1^{(i)}(T) + \sum_{j=1}^m I_2^{(j)}(\lambda) \tau_2^{(j)}(T) \quad (4.87)$$

donde 1 y 2 representan dos tipos de distribuciones cuasi-continuas de trampas, con intensidades  $I_1^{(i)}(\lambda)$  e  $I_2^{(j)}(\lambda)$  y tiempos de vida  $\tau_1^{(i)}$  y  $\tau_2^{(j)}$  asociadas a cada trampa  $i, j$  del tipo 1 y 2, respectivamente; la profundidad de la trampa está representada por el orden de  $i$  y  $j$  desde 1 hasta  $n$  y  $m$ , de manera que  $i, j \sim 1$  representan las trampas menos profundas e  $i, j = n, m$ , las trampas más profundas de las distribuciones 1 y 2, respectivamente.

Experimentalmente se observa que las trampas tipo 1 presentan una energía activación menor mientras que las trampas tipo 2, con mayores energías de activación, dominan la luminiscencia a altas temperaturas. Ello significa una evolución de los tiempos de vida viene dada por:

$$\langle \tau^{(i)} \rangle_1^{-1}(T) = \langle \tau_{\text{rad}}^{(i)} \rangle_1^{-1} + \langle w^{(i)} \rangle_1 e^{-\frac{\langle E_{\text{act}}^{(i)} \rangle_1}{k_B T}} \quad (4.88)$$

$$\langle \tau^{(j)} \rangle_2^{-1} (T) = \langle \tau_{\text{rad}}^{(j)} \rangle_2^{-1} + \langle w^{(j)} \rangle_2 e^{-\frac{\langle E_{\text{act}}^{(j)} \rangle_2}{k_B T}} \quad (4.89)$$

donde  $\tau_{\text{rad}}^{(i)}$ ,  $\tau_{\text{rad}}^{(j)}$  son los tiempos de vida radiativos de las trampas que forman las distribuciones; el segundo sumando de cada ecuación representa la probabilidad de desexcitación por transferencia a otra trampa, siendo  $E_{\text{act}}^{(i)}$ ,  $E_{\text{act}}^{(j)}$  las energías de activación de los centros correspondientes a las distribuciones 1 y 2.  $w^{(i)}$  y  $w^{(j)}$  son los factores pre-exponenciales asociados y los símbolos  $\langle \rangle_1$  y  $\langle \rangle_2$  se refieren a los valores promedios sobre las distribuciones 1 y 2, respectivamente. El modelo que proporciona las ecuaciones 4.88 y 4.89 es tal que la transferencia de las trampas de tipo 1 a las trampas de tipo 2 o viceversa no es posible. El comportamiento experimental viene dado por las condiciones para los valores medios de las distribuciones dados por la tabla 4.18. Los valores de dicha tabla son valores estimados para describir de manera aproximada el comportamiento dinámico del sistema luminiscente con la temperatura. En realidad, la determinación de los valores  $\langle E_{\text{act}}^{(k)} \rangle_i$  y  $\langle w^{(k)} \rangle_i$ ,  $i = 1, 2$ , mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los datos representados en la figura 4.61 a las expresiones 4.88 y 4.89 está sujeta a una gran imprecisión debido a la dispersión de los valores  $\tau_i^k(T)$  de los centros involucrados. Por este motivo, la tabla 4.18 recoge en su lugar el valor de la temperatura de desactivación,  $T_q$ , que en este caso aporta un mayor significado experimental. La temperatura de desactivación (*quenching*) representa la temperatura a la que el tiempo de vida de la banda se ha reducido significativamente y viene determinada por el valor de la energía de activación,  $\langle E_{\text{act}}^{(k)} \rangle_i$  y el parámetro pre-exponencial  $\langle w^{(k)} \rangle_i$  de la ley de activación de los procesos de transferencia desde los centros luminiscentes tipo  $i = 1, 2$  a otros centros. En este caso tomamos  $T_q$  a partir de la condición:

$$\langle \tau^{(k)}(T_q^i) \rangle_i = \frac{\langle \tau_0^{(k)} \rangle_i}{2} \quad (4.90)$$

donde  $\langle \tau_0^{(k)} \rangle_i = \langle \tau_0^{(k)}(T \ll) \rangle_i$  representa valor el promedio sobre la distribución  $i$  del tiempo de vida a baja temperatura ( $T = 10$  K).

Parámetro del modelo	Trampas	
	Distribución 1	Distribución 2
$\langle \tau_{\text{rad}}^{(k)} \rangle$ (ms)	20	5
$T_q$ (K)	90	180
$\langle E_{\text{max}}(I^{(k)}(\lambda)) \rangle$ (eV)	2.13	2.02
$k \ll n, m$		
$\langle E_{\text{max}}(I^{(k)}(\lambda)) \rangle$ (eV)	1.94	1.90
$k \sim n, m$		

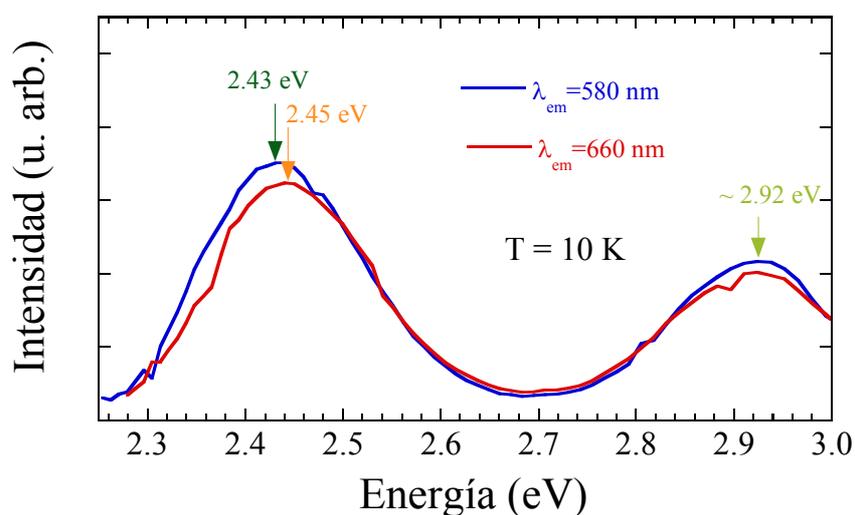
**Tabla 4.18.** *Parámetros medios estimados de los valores del modelo a dos distribuciones cuasi continuas de trampas luminiscentes no interaccionantes (1 y 2) que describe el comportamiento luminiscente del MnF<sub>2</sub> molido durante 100 h. Los parámetros corresponden con las ecuaciones 4.87, 4.88, 4.89 y 4.90 que describen el comportamiento fotoluminiscente de las muestras de MnF<sub>2</sub> molidas durante 100 h (ver texto). Se han obtenido resultados similares para las muestras molidas 50 y 175 h.*

#### 4.3.3.5. Excitación.

Cada tipo de trampa 1 y 2 presenta campos cristalinos diferentes, de modo que los valores de  $\langle \tau_{\text{rad}}^{(i)} \rangle_1$ ,  $\langle \tau_{\text{rad}}^{(j)} \rangle_2$ ,  $\langle I^{(i)} \rangle_1(\lambda)$ ,  $\langle I^{(j)} \rangle_2(\lambda)$ ,  $T_q^1$ ,  $T_q^2$ , presentan los valores aproximados de la tabla 4.18, en virtud de la magnitud y simetría del campo cristalino asociado a cada distribución de trampas. El diferente campo cristalino correspondiente a cada tipo de centros se pone de manifiesto en las experiencias de excitación resuelta en tiempo a 10 K. Dichas experiencias se han llevado a cabo sobre la muestra molida durante 100 horas. El espectro de excitación se ha obtenido detectando la luminiscencia a longitudes de onda cortas (580 nm) y contando únicamente los fotones emitidos desde 20 ms después del fin del pulso del láser hasta 40 ms en función de la longitud de onda incidente. Además, hemos obtenido asimismo el espectro de excitación registrando la intensidad de la luminiscencia detectada en longitudes de onda largas del espectro ( $\lambda = 660$  nm) durante 5 ms después del pulso del láser en función de la longitud de onda incidente. El resultado se muestra en la figura 4.63.

Las dos bandas de excitación resueltas en tiempo corresponden a las transiciones de campo cristalino  ${}^6A_g \rightarrow {}^4T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$ . Obsérvese que la línea fina asociada a la transición

${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$  situada entorno a 3.11 eV en el compuesto monocristalino no se observa debido a la limitación en la sintonía del láser por debajo de 410 nm (3.02 eV). Este hecho representa, por consiguiente, una limitación a la hora de realizar la interpretación de los espectros de luminiscencia en función de la naturaleza de los centros (absorbentes y luminiscentes) involucrados.



**Figura 4.63.** Espectros de excitación resuelta en tiempo a 10 K del MnF<sub>2</sub> molido durante 100 K horas. La gráfica azul ha sido obtenida registrando la intensidad de emisión a  $\lambda_{em} = 580$  nm y tiempos de vida largos (retraso respecto al pulso  $\Delta t = 20$  ms, tiempo de contaje 20 ms) y la gráfica roja a  $\lambda_{em} = 660$  nm tiempos de vida cortos ( $\Delta t = 0$ ,  $t_{contaje} = 5$  ms). Obsérvese que la energía del máximo de absorción correspondiente a  $\lambda_{em} = 580$  nm (retrasada) coincide con el valor de la energía de absorción del MnF<sub>2</sub> monocristalino a baja temperatura (fig. 4.41.b).

Las posiciones de las dos primeras bandas de excitación,  ${}^4T_{1g}$  y  ${}^4T_{2g}$ , fuertemente dependientes de  $10Dq$ , indican que el campo cristalino es ligeramente mayor en el caso de los centros que producen luminiscencia a mayores energías y tiempos de vida largos a 10 K (trampas tipo 1) ya que la energía de excitación de la primera banda está desplazada 20 meV hacia menores energías; esta diferencia se reduce en la segunda banda, que muestra menor dependencia con  $10Dq$ , de acuerdo con el diagrama de Tanabe-Sugano (figura 4.1.b). Además, el valor experimental de la primera banda  $E({}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}) = 2.43$  correspondiente a los centros con energía de luminiscencia entorno a 2.13 eV coincide con el valor encontrado en el monocristal de MnF<sub>2</sub> a  $T = 2$  K (figura 4.41.b). Por tanto, la figura proporciona una diferencia del campo cristalino  $\Delta 10Dq = -\Delta E({}^4T_{1g})$  asociado a los centros tipo 1 y 2,  $10Dq_2 - 10Dq_1 \approx -20$  meV; el

campo cristalino de los centros (tipo 2) que emiten en 1.87 eV nm (660 nm) es inferior al valor de campo cristalino de los Mn<sup>2+</sup> luminiscentes de la estructura tipo rutilo. Este resultado puede interpretarse como una manifestación de que la luminiscencia más roja (E ~ 1.87) a baja temperatura se debe a iones Mn<sup>2+</sup> (tipo 2) en la fase tipo α-PbO<sub>2</sub>, en la que la distancia promedio Mn<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>, R<sub>Mn-F</sub>, es mayor que en la fase tipo rutilo. Suponiendo una dependencia  $10Dq \propto R_{\text{Mn-F}}^{-5}$ , el incremento en la distancia de  $\Delta R_{\text{Mn-F}} = R_{\text{Mn-F}}^{(2)} - R_{\text{Mn-F}}^{(1)} \sim 0.08 \text{ \AA}$  (tabla 4.18) acarrearía una reducción del campo cristalino mucho mayor,  $\Delta 10Dq \sim 150 \text{ meV}$ . Atribuimos esta discrepancia no sólo a la incertidumbre en los valores de R<sub>Mn-F</sub> en cada fase obtenidos mediante rayos X, sino, principalmente, a determinación experimental de la energía de excitación  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ , ya que las contribuciones asociadas a cada fase solapan y no permite confirmar el diferente valor de 10Dq asociado a cada espectro de excitación. La determinación precisa del valor para cada fase requeriría separar todas las contribuciones en la banda de excitación (asociadas a todos los centros cuyas emisiones concurren en  $\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$  (1.87 eV)).

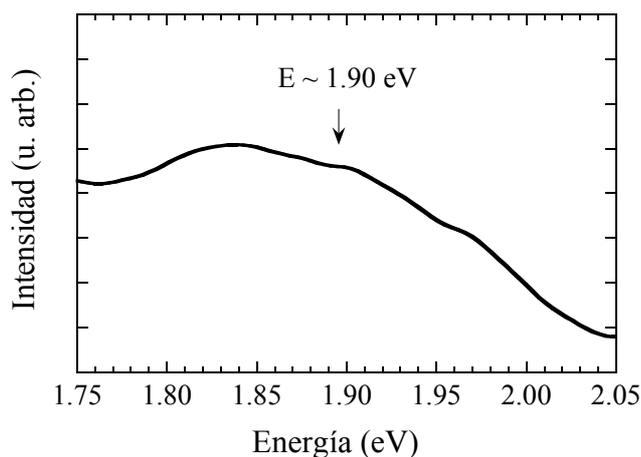
Los centros con la luminiscencia desplazada hacia menores energías y tiempos de vida asociados más cortos a bajas temperaturas (trampas tipo 2), presentan un campo cristalino menor por lo que podrían adscribirse a centros en la fase tipo α-PbO<sub>2</sub>, cuyas distancias de enlace son ligeramente más largas que en la fase rutilo, a tenor de los resultados obtenidos mediante rayos X (tabla 4.17). En este caso, la presencia de iones O<sup>2-</sup> o iones OH<sup>-</sup> en la primera esfera de coordinación de los Mn<sup>2+</sup> de superficie, puesta de manifiesto por las experiencias de absorción óptica y FTIR a temperatura ambiente, no afecta significativamente. En efecto, los complejos MnOF<sub>5</sub><sup>5-</sup> ó Mn(OH)F<sub>5</sub><sup>4-</sup> presentan un campo cristalino 10Dq igual para la distancia R<sub>Mn-F</sub>. Sin embargo los complejos presentan, a su vez, distancias R<sub>Mn-F</sub> promedio distintas según estén en la fase tipo TiO<sub>2</sub> o α-PbO<sub>2</sub>, tal y como se concluye en los resultados del análisis de los diagramas de difracción de rayos X en cada una de las fases (tabla 4.17).

Este resultado es sumamente importante ya que demuestra que aunque la emisión se produce en diferentes trampas de excitación de cada distribución, el espectro de excitación a baja temperatura incluye la transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$  correspondiente a los niveles excitónicos del Mn<sup>2+</sup> no perturbado, hecho apoyado por los largos tiempos de

vida asociados a  $T = 10$  K, en comparación con los observados a  $T > 150$  K (figura 4.61). Ello significa que la observación de variaciones de energía de las bandas de excitación refleja la presencia de iones  $Mn^{2+}$  en entornos de coordinación ligeramente diferentes, asociados necesariamente con las dos fases cristalinas distintas del  $MnF_2$ , tipo  $TiO_2$  y  $\alpha-PbO_2$ , ya que ambas fases presentan una estructura cuasi-octaédrica, aunque tanto las distancias como la distorsión es diferente en cada una de ellas.

#### 4.3.3.6. Discusión.

Los resultados espectroscópicos indican que la luminiscencia del  $MnF_2$  molido perdura a más altas temperaturas que el  $MnF_2$  monocristalino o en polvo. Su temperatura de desactivación (*quenching*) aumenta de  $T_q \sim 90$  K en un monocristal y en una muestra en polvo a  $T_q \sim 180$  K, en nanopartículas. La luminiscencia (figura 4.64) de alta temperatura (200 K) se ha observado en todas las muestras molidas y el espectro de emisión consiste en una nueva banda de luminiscencia roja situada a  $E = 1.90$  eV,  $\lambda = 650$  nm presente también a bajas temperaturas ( $E = 1.95$  eV,  $\lambda \sim 630$  nm), tal y como se aprecia en la estructura inhomogénea de la banda de luminiscencia (figura 4.59) con tiempos de vida característicos cortos. Al aumentar la temperatura por encima de 100 K, esta banda presenta los tiempos de vida luminiscentes más largos asociados a la luminiscencia del  $MnF_2$  molido. Esta banda incluye probablemente los efectos de hidratación y la presencia de la fase  $\alpha-PbO_2$ .



**Figura 4.64.** Espectro de emisión a 200 K del  $MnF_2$  molido durante 175 horas.  $\lambda_{excitación} = 426$  nm. La banda es ancha e inhomogénea y se debe a los centros tipo 2, asociados a trampas de  $Mn^{2+}$  más profundas de la fase  $\alpha-PbO_2$ .

Los espectros de luminiscencia a  $T = 200$  K son inhomogéneos, reflejando la existencia de emisión radiativa en diferentes trampas de excitación.

Las profundidades características de las trampas, los tiempos de vida asociados y su dependencia con la temperatura se han medido espectroscópicamente en el rango 0 – 200 K. Podemos concluir que tanto en la fase tetragonal tipo rutilo como en la fase ortorrómbica tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> existen sendas distribución de trampas, denominadas tipo 1 y tipo 2, respectivamente, presentando espectros de excitación asociados ligeramente distintos a baja temperatura, de acuerdo con la caracterización estructural llevada a cabo en el MnF<sub>2</sub> molido.

La nueva banda roja observada a  $E = 1.95$  eV ( $\lambda \sim 630$  nm) a  $T = 10$  K y a  $E = 1.90$  eV ( $\lambda \sim 650$  nm) a alta temperatura, se puede interpretar en base a componentes de MnF<sub>2</sub> en estructura tipo rutilo hidratado en su superficie más una distribución de trampas (tipo 2) en la fase ortorrómbica  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> con mayores energías de activación. Las impurezas responsables de las trampas luminiscentes en el MnF<sub>2</sub> tetragonal tipo rutilo también pueden darse en la fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, pero, efectivamente, tendrán energías de luminiscencia y activación diferentes debido al distinto campo cristalino y geometría local del Mn<sup>2+</sup> en dicha fase (ver sección 4.3.2.2). Además, el conjunto de trampas presenta una distribución cuasicontinua de energías de luminiscencia y activación debido a las tensiones de los granos en esta fase. El espectro de excitación resuelto en tiempo a  $T = 10$  K obtenido para la muestra molida 100 sugiere la asignación de los centros responsables de la nueva luminiscencia a trampas de excitación luminiscentes de la fase ortorrómbica (tipo 2). La mayor energía de las bandas de excitación  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  y  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  representa un menor campo cristalino en acuerdo cualitativo con las mayores distancias Mn<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup> para la fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> que hemos confirmado mediante la caracterización estructural. Este resultado es independiente del campo axial asociado a la presencia de O<sup>2-</sup> / OH<sup>-</sup> / H<sub>2</sub>O en la primera esfera de coordinación de los Mn<sup>2+</sup> de la superficie de las partículas, aunque la luminiscencia asociada pueda contener la desexcitación radiativa de dichos Mn<sup>2+</sup>. El tiempo de vida más corto a baja temperatura ( $\tau \sim 5$  ms) incluye probablemente estos efectos y las distorsiones de baja simetría de los complejos MnF<sub>6</sub><sup>4-</sup> en la fase ortorrómbica. Además, la menor probabilidad de transferencia de excitación esperada en la geometría  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> con respecto a la estructura

rutilo (ver apartado 4.3.2.2) favorece que la luminiscencia se produzca desde las propias trampas luminiscentes en un mayor rango de temperaturas que en la fase rutilo. Esto se traduce en una energía de activación mayor para las trampas luminiscentes de la fase ortorrómbica, que permite explicar por qué el tiempo de vida a temperaturas altas ( $\tau(T \gg) \sim 1$  ms) es mayor que el de las trampas asociadas al rutilo (trampas tipo 1),  $\tau(T \gg) \sim 100$   $\mu$ s.

Es preciso destacar que no hemos sido capaces de producir luminiscencia a temperatura ambiente en ninguna de las muestras molidas a partir del polvo de pureza nominal del 99 % a pesar de que el tamaño de grano entorno a 3 nm de las partículas molidas más de 100 horas producirían una fracción de partículas nominalmente puras entorno al 2 % (concentración observable por técnicas espectroscópicas, habida cuenta de la fuerza de oscilador de la transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$  involucrada en la luminiscencia del MnF<sub>2</sub>). Este hecho implica que en las partículas sigue habiendo centros o trampas de excitación que se desexcitan de forma no radiativa. La naturaleza de las trampas de excitación responsables de la desaparición de la luminiscencia es difícil de averiguar, pero está probablemente relacionada con los efectos de superficie de las nanopartículas. Los iones Mn<sup>2+</sup> situados en la superficie del grano presentan una geometría de coordinación significativamente diferente de los del interior, por lo que sus estados electrónicos y dinámica de desexcitación pueden sufrir profundas alteraciones respecto a los iones del volumen. Por consiguiente, es posible que sean capaces de retener la excitación y posteriormente desactivarse vía multifonónica. Este hecho puede estar asimismo favorecido por la presencia de H<sub>2</sub>O en la superficie de la nanopartícula, puesta de manifiesto por las experiencias de absorción óptica y FTIR. El agua, imposible de evitar en la muestra de partida y cuya concentración es creciente al disminuir el tamaño de las partículas, se adsorbe a la superficie de las nanopartículas y puede captar la excitación por transferencia. Las moléculas de agua transformarían la energía de excitación en calor a través de la emisión vibracional de altas energías de las moléculas de agua ( $E \sim 0.4$  eV) favoreciendo la desexcitación no radiativa ya que para ello se necesita únicamente la creación de 5 cuantos de vibración. El agua acoplada con los estados excitados del Mn<sup>2+</sup> es responsable de la ausencia de luminiscencia en las disoluciones acuosas de Mn<sup>2+</sup> [LEVER, 1984].

La principal conclusión de este trabajo es que es posible inducir fotoluminiscencia a temperatura ambiente en  $\text{MnF}_2$  mediante técnicas de alta presión hidrostática y aumentar la temperatura de desactivación de la luminiscencia a presión ambiente mediante el molido mecánico. A pesar de que el problema es complejo, sobre todo en el caso de las nanopartículas en las que hay muchas contribuciones superpuestas, hemos logrado modelizar la luminiscencia en base a un modelo de trampas radiativas que da cuenta de los nuevos fenómenos luminiscentes. Por ello, este trabajo es un firme punto de partida en la búsqueda de luminiscencia en condiciones ambiente a partir las fases de alta presión, purificación y transformación estructural en nanopartículas. La eliminación de las impurezas no radiativas presentes en las nanopartículas bien mediante la molienda de polvo  $\text{MnF}_2$  con una pureza mayor del 99%, o bien del tratamiento de las propias nanopartículas con el fin de evitar su hidratación se perfilan como dos estrategias interesantes para lograr  $\text{MnF}_2$  fotoluminiscente a temperatura ambiente.

## Referencias:

- AGUADO, F. (2002) Comunicación privada.
- AGUADO, F. (2005), *Comportamiento de sistemas Jahn-Teller de Cu<sup>2+</sup> y Mn<sup>3+</sup> sometidos a altas presiones*, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.
- ANDERSON, P.W. (1950), *Phys. Rev.*, **79**, 350.
- ATKINS, P.W., Child, M.S. y Phillips, C.S.G. (1986), *Tables for Group Theory*, 2ª ed., Nueva York: Oxford University Press.
- AZZARIA, L.M. y DACHILLE, F. (1961), *J. Phys. Chem.*, **65**, 889.
- BANSCHIKOV, A.G., Anisimov, O.V., Kartenko, N.F., Mosseeva, M.M., Sokolov, N.S. y Ulin, V.P. (2001), *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"*, San Petersburgo (Rusia), Junio 2001.
- BAUR, W.H. y SHARMA, R.R. (1986), *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **19**, L229.
- BRUNOLD, T.C. y GÜDEL, H.D. (1999), *Luminescence spectroscopy*, en *Inorganic electronic structure and spectroscopy*, editado por E. I. Solomon y A. B. P. Lever, Nueva York: Wiley.
- DACHILLE, F. y ROY, R. (1960), *Nature*, **186**, 70.
- DI BARTOLO, B., Danko, J. y Pacheco, D. (1987), *Phys. Rev. B*, **35**, 6386.
- DUFEK, P., Schwarz, K. y Blaha, P. (1993), *Phys. Rev. B*, **48**, 12672.
- EISENBERG, D. y KAUZMANN, W. (1969) *The structure and properties of water*. Londres: Oxford University Press.
- FERGUSON, J., GUGGENHEIM, H.J. y TANABE, Y. (1966), *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 692.
- FERNÁNDEZ, L. (2000), Curso de Doctorado: *Técnicas de caracterización de materiales*, Universidad de Cantabria, 2000-2001.
- GARCÍA CALDERÓN, R. (2004), Comunicación privada.
- GREENE, R.L., Sell, D.D., Feigelson, R.S., Imbusch, G.F. y Guggenheim, H.J. (1968), *Phys. Rev.*, **171**, 600.
- HENDERSON, B. e Imbusch, G.F. (1989), *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford: Clarendon Press.
- HERNÁNDEZ, I. y RODRÍGUEZ, F. (2003), *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 2183.
- HOLLOWAY, W.W., Kestigian, M. Jr., Newman, R. y Prohofskey, E.W. (1963), *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 82.
- HUSH, N.S. y HOBBS, R.J.M. (1968), *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 259.
- IMBUSCH, G.F. (1978), *Luminescence from solids with high concentrations of transition metal ions* en *Luminescence in inorganic solids*, editado por B. Di Bartolo, Nueva York: Plenum Press.
- KLUG, H.P. y ALEXANDER, L.E. (1967) en *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, editado por H. P. Klug y L. E. Alexander, Nueva York: John Wiley & Sons.
- KNOCHENMUSS, R. y GÜDEL, H.U. (1987), *J. Chem. Phys.*, **86**, 1104.
- LAWSON, K.E. (1966), *J. Chem. Phys.*, **44**, 4159.
- LEVER, A.B.P. (1984), *Inorganic electronic spectroscopy. Studies in physical and theoretical Chemistry*, 33, 2ª ed., Nueva York: Elsevier.
- LOUDON, R. (1966), *Adv. in Physics*, **17**, 243.
- LOW, W. y ROSENGARTEN, G. (1964), *J. Mol. Spectry.*, **12** 319.
- MACFARLANE, R.M. y LUNTZ, A.C. (1973), *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 832.
- MARCO DE LUCAS, M.C. (1992), *Influencia de las transiciones de fase en las propiedades ópticas de complejos de iones de transición*, Tesis doctoral, Universidad de Cantabria.

- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F. y Moreno, M. (1994), *Phys. Rev. B*, **50**, 2760.
- MARCO DE LUCAS, M.C., Rodríguez, F., Moreno, M. y Baranov, P.G. (1996), *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 2457.
- RODRÍGUEZ, F. Moreno, M. Baruchel, J. y Henry, J.Y. (1985), *J. de Physique*, **46** (C7), 155.
- RODRÍGUEZ, F. y Moreno, M. (1986), *J. Chem. Phys.*, **84**, 692.
- RODRÍGUEZ, F., Núñez, P. y Marco de Lucas, M.C. (1994), *J. Solid State Chem.* **110**, 370.
- RODRÍGUEZ, F., Hernández, I, Moreno, M. y Alcalá, R. (2003), *J. Chem. Phys.*, **119**, 8686.
- RODRÍGUEZ, F. (2005), *Proc. of the Joint 20th AIRAPT – 43rd EHPRG Conference*.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (1993), *Physica B*, **192**, 55.
- SELL, D.D., Greene, R.L. y White, R.M., *Phys. Rev.*, **158**, 489.
- STOUT, J.W. (1959), *J. Chem. Phys.*, **31**, 709.
- TANABE Y., (1982), *Excitons in magnetic insulators*, en *Excitons*, editado por E. I. Rashba y M. D. Sturge, Amsterdam: North-Holland Publishing Company.
- TONKOV, E.Y. (1992), *High pressure phase transformations: a handbook*, Amsterdam: Gordon&Breach.
- TOULEMONDE, P. (2004), Comunicación privada.
- TSUBOI, T., Silfsten, P. y Laiho, R. (1991), *Phys. Rev. B*, **43**, 1135.
- WILSON, B.A., Hegarty, J. y Yen, W.E. (1978), *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 268.
- WYCKOFF, R.W.G. (1965), *Crystal structures*, 2<sup>a</sup> ed., Nueva York: Interscience.

## Capítulo 5

### Conclusiones.

Las conclusiones más importantes del trabajo presentado en esta memoria son las siguientes:

- 1) Las variaciones de intensidad y tiempo de vida luminiscente de la serie de fluoritas  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$  en función de la temperatura y la presión han permitido concluir que los procesos de desexcitación no radiativa responsables de la pérdida de eficiencia luminiscente del  $\text{Mn}^{2+}$  al reemplazar Ca por Sr ó Ba, están relacionado con el aumento del volumen de malla del cristal y no con la diferente composición del compuesto isoestructural.
- 2) Los fenómenos no radiativos se han explicado mediante procesos de desexcitación multifonónica dentro del complejo  $\text{MnF}_8^{6-}$  cuya probabilidad depende explícitamente de la temperatura a través del proceso de activación térmica  $\tau_{\text{nr}}^{-1} = p e^{-E_a/k_B T}$ . Los parámetros,  $E_a$  y  $p$ , dependen del volumen de malla de la forma:  $E_a(a)[\text{eV}] = 1.02 - 2.64(a[\text{Å}] - 5.46)$  y  $p(a)[\text{s}^{-1}] = 6.5 \times 10^9 \cdot e^{-28.1}$

( $a[\text{Å}] - 5.46$ ), respectivamente, o de la presión a través de la ecuación de estado correspondiente

- 3) La variación del tiempo de vida y la eficiencia luminiscente de la transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$  del  $Mn^{2+}$  introducido como impureza en las fluoritas  $Ca_{1-x}SrF_2: Mn^{2+}$  y  $BaF_2: Mn^{2+}$  se puede describir en función de composición química, la temperatura y la presión mediante una única ecuación general  $\tau^{-1}(T) = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}$  dependiente explícitamente de la temperatura e implícitamente del volumen, independientemente de la fase cristalina:

$$\tau^{-1}(a, T) = \underbrace{\tau_0^{-1} + \tau_{DE}^{-1}(a)}_{\tau_R^{-1}(a, T)} \cdot \text{Coth} \frac{\hbar\omega_u(a)}{2k_B T} + \underbrace{p(a) e^{-E_a(a)/k_B T}}_{\tau_{NR}^{-1}(a, T)}$$

cuyos parámetros característicos se han determinado a partir de medidas espectroscópicas.

- 4) Los efectos de la transición de fase estructural fluorita ( $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow$  cotunita ( $Pbmn$ ) acarrearán un aumento de la eficiencia luminiscente de los compuestos  $MF_2: Mn^{2+}$  ( $M = Sr, Ba$ ) debido a la reducción de volumen adicional asociado a la transición de fase de primer orden,  $\Delta V/V \sim 10\%$ . Dicho aumento se ve favorecido, además de por la reducción de la probabilidad de desexcitación no radiativa como consecuencia de la disminución del volumen, por el aumento de la fuerza de oscilador dipolar eléctrica de la transición como consecuencia de la pérdida de centro de inversión del complejo de  $Mn^{2+}$  en la fase cotunita.
- 5) A partir de las correlaciones establecidas entre estructura y luminiscencia hemos conseguido transformar materiales no luminiscentes a temperatura ambiente como el  $SrF_2: Mn^{2+}$  y  $BaF_2: Mn^{2+}$  en luminiscentes mediante la aplicación de altas presiones para presiones mayores que 3.8 y 6.5 GPa, respectivamente.
- 6) Hemos demostrado que la luminiscencia a temperatura ambiente en los compuestos  $MF_2: Mn^{2+}$  se consigue siempre y cuando el volumen del sitio sustitucional del  $Mn^{2+}$  sea inferior a un volumen crítico:  $v_{\text{sitio}} < v_{\text{crítico}} = 29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . La transformación de los compuestos no luminiscentes a temperatura

ambiente  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  y  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  en luminiscentes mediante alta presión requiere una compresión del sitio sustitucional del  $\text{Mn}^{2+}$  por debajo del valor crítico. Esta condición pudo conseguirse en  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  gracias a la reducción adicional de volumen del 10% que acarrea la transición de fase fluorita-cotunita a  $P = 1.7 \text{ GPa}$ .

- 7) El desarrollo de montajes específicos para la medida de espectros de luminiscencia, excitación y tiempos de vida en condiciones de bajas y altas temperaturas y, en particular, para muestras micrométricas optimizando el camino óptico y evitando el uso de fibras ópticas, ha resultado decisivo para detectar luminiscencias muy débiles y obtener los espectros de emisión y excitación y los tiempos de vida característicos en un amplio rango de presión y temperatura.
- 8) Hemos demostrado empíricamente que el campo cristalino sobre el  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $10Dq$ , depende de la distancia  $\text{Cr}^{3+}-\text{F}^-$ ,  $R_{\text{Cr-F}}$ , de la forma  $10Dq = K R_{\text{Cr-F}}^{-n}$  con  $n = 3.3$  en la serie de fluoroelpasolitas puras  $\text{K}_2\text{NaCrF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  y  $\text{Tl}_2\text{KCrF}_6$ . La desviación del exponente  $n$  con respecto al valor  $n \sim 5$  obtenido para el estado  ${}^4T_{2g}$  [ $E({}^4T_{2g}) = 10Dq$ ] mediante cálculos de estructura electrónica se ha atribuido a la existencia de la resonancia Fano entre los estados excitados  ${}^4T_{2g}$ ,  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{1g}$  del  $\text{Cr}^{3+}$  en las fluoroelpasolitas, ya que estos sistemas proporcionan un valor de  $10Dq/B \sim 20$ , próximo al punto de cruzamiento de estados excitados (ESCO). En estas condiciones, la variación del centroide de la primera banda de absorción no varía como  $10Dq$  [ $= E({}^4T_{2g})$ ] sino que corresponde a un promedio estadístico de las variaciones de los estados.
- 9) A partir de las correlaciones establecidas entre  $10Dq$  y la estructura local del  $\text{Cr}^{3+}$ , hemos encontrado que la distancia de enlace  $\text{Cr}^{3+}-\text{F}^-$  en la serie de fluoroelpasolitas impurificadas  $\text{A}_2\text{BMF}_6: \text{Cr}^{3+}$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ,  $B = \text{Na}, \text{K}$ ,  $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Cr}$ ) es menor que la distancia  $M-\text{F}$  del sitio sustitucional de la fluoroelpasolita correspondiente. Este hecho implica que la sustitución de  $M^{3+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  conlleva una relajación de la red entorno al  $\text{Cr}^{3+}$  de un 6 % en términos de las distancias de enlace  $M^{3+} - \text{F}^-$ .

- 10) Las medidas bajo presión en  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  han demostrado que el desplazamiento de Stokes aumenta al aumentar la presión o al disminuir la distancia de enlace  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$ . Esta conclusión pudo obtenerse a partir de las medidas de presión ya que los valores de  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  en la serie  $\text{A}_2\text{BMF}_6$  presentan una fuerte dispersión. El aumento de  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  al aumentar la presión (disminuir  $R_{\text{Cr-F}}$ ) en  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  es contrario a la variación observada en los cloruros con estructura elpasolita  $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ :  $\text{Cr}^3$  (M = Sc, In, Y) y los cloruros y fluoruros de  $\text{Mn}^{2+}$ , donde  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  disminuye al reducir la distancia M-F. Los comportamientos opuestos de  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  con la distancia local se explican por los valores “anómalos” del exponente n en la relación  $10Dq \propto R_{\text{Cr-F}}^{-n}$ ,  $n = 3.3$  para fluoroelpasolitas de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $n > 5$  para cloroelpasolitas de  $\text{Cr}^{3+}$  y perovskitas de  $\text{Mn}^{2+}$ .
- 11) El mayor carácter covalente y carga catiónica del enlace  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  con respecto a los enlaces  $\text{A}^+\text{-F}^-$  y  $\text{B}^+\text{-F}^-$  en las fluoroelpasolitas  $\text{A}_2\text{BMF}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$  es responsable de la mayor fuerza del enlace, que se pone de manifiesto a través de la evolución de la posición atómica del  $\text{F}^-$ ,  $x_{\text{F}}$ , con la presión. El valor de  $x_{\text{F}}$  obtenido para el  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  indica que la posición atómica del flúor aumenta, de manera que la distancia  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  se reduce relativamente menos que la distancia entre los iones  $\text{Rb}^+$  y  $\text{K}^+$ : estabilidad de octaedro  $\text{CrF}_6^{3-}$ .
- 12) Hemos logrado transformar la luminiscencia de banda ancha a  $P = 0$  GPa del  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  en una luminiscencia de líneas finas a presiones superiores a 10 GPa. Este rango de presiones supone un intervalo mayor que el asociado al punto de cruzamiento de estados excitados (ESCO) ya que las líneas asociadas a la transición  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  dominan el espectro únicamente cuando el estado  ${}^4\text{T}_{2g}$  se encuentra por muy encima de  ${}^2\text{E}_g$ . En tal caso se cumple la condición  $\Delta E \gg k_{\text{B}}T$ , siendo  $\Delta E$  la diferencia de energía de las líneas de cero fonón asociadas a cada uno de los estados  ${}^4\text{T}_{2g}$  y  ${}^2\text{E}_g$  involucrados en el cruzamiento.
- 13) Las variaciones de energía y del tiempo de vida del  $\text{Cr}^{3+}$  con la presión a temperatura ambiente entorno al punto de cruzamiento (ESCO) se explican en base a un modelo efectivo que tiene en cuenta la magnitud de la interacción espín órbita de los estados del  $\text{Cr}^{3+}$ .

- 14) Hemos logrado transformar el  $\text{MnF}_2$  en un material luminiscente a temperatura ambiente mediante la aplicación de altas presiones. La luminiscencia se ha logrado inducir a presiones superiores a 13.6 GPa, en la fase tipo cotunita.
- 15) La aparición de luminiscencia en  $\text{MnF}_2$  a temperatura ambiente y altas presiones se ha atribuido a una disminución de los mecanismos de transferencia de energía entre  $\text{Mn}^{2+}$  y centros no radiativos como consecuencia de las transformaciones estructurales, que modifican las vías de transferencia de excitación a través del mecanismo de superintercambio.
- 16) La luminiscencia del  $\text{MnF}_2$  a altas presiones es novedosa ya que consta de dos bandas anchas bien resueltas que hemos asignado a iones  $\text{Mn}^{2+}$  poco perturbados en geometría de alto número de coordinación y a trampas profundas asociadas a la presencia de iones oxígeno en la primera esfera de coordinación: banda S (2.34 eV) y banda D (1.87 eV), respectivamente.
- 17) La luminiscencia del  $\text{MnF}_2$  a temperatura ambiente no permanece al disminuir la presión, sino que desaparece debido a la transición de fase estructural a la fase tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$ . En dicha fase se restablecen los procesos de migración excitónica y la transferencia hasta centros no luminiscentes.
- 18) La molienda mecánica de  $\text{MnF}_2$  favorece la disminución del tamaño de las partículas y la aparición de la fase ortorrómbica tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  en detrimento de la fase tipo rutilo. Las distancias medias de enlace  $\text{Mn}^{2+}\text{-F}^-$  en las partículas en fase tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  son mayores que en las partículas en la fase tipo rutilo y el octaedro de coordinación  $\text{MnF}_6^{4-}$  más distorsionado.
- 19) El  $\text{MnF}_2$  nanoestructurado no resultó luminiscente en estas investigaciones a pesar de la reducción de trampas no radiativas que conlleva la reducción del tamaño del grano. Este hecho se atribuye a la presencia de trampas de excitación no radiativas como consecuencia de la hidratación parcial de las partículas o del escaso número de partículas libres de impurezas.

- 20) La luminiscencia de las nanopartículas de  $\text{MnF}_2$  a baja temperatura es intensa y fuertemente inhomogénea. La banda presenta muchas componentes luminiscentes asociadas a diferentes trampas de excitación. Las energías de activación de estas trampas no se corresponde con las del  $\text{MnF}_2$  sin moler, sino que se ven alteradas por las tensiones internas introducidas en el proceso de molienda y por la presencia de iones  $\text{Mn}^{2+}$  hidratados en la superficie de la nanopartícula.
- 21) La presencia de la fase tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  en las nanopartículas favorece la aparición de una nueva luminiscencia de menor energía,  $E = 2.0 \text{ eV}$  a  $T = 10 \text{ K}$  que persiste a  $200 \text{ K}$  ( $E = 1.9 \text{ eV}$ ).
- 22) La caracterización estructural de las muestras molidas de  $\text{MnF}_2$  mediante técnicas de difracción de rayos X, absorción óptica y FIR demuestra la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbidas a la superficie de las nanopartículas.
- 23) Los espectros de excitación resuelta en tiempo confirman la presencia de dos tipos de emisiones asociadas a iones  $\text{Mn}^{2+}$  con un campo cristalino diferente y que hemos asignado a las dos fases estructurales: tipo rutilo y tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$ . Las diferencias en los espectros asociados a unos y otros iones se pueden atribuir a cambios en el campo cristalino como consecuencia de las diferentes distancias  $\text{Mn}^{2+}\text{-F}^-$  de los complejos  $\text{MnF}_6^{4-}$  en las fases tipo rutilo y  $\alpha\text{-PbO}_2$ , respectivamente.

Como líneas de actuación para el futuro emanadas de este trabajo, cabe destacar las siguientes:

- 1) La transformación de la luminiscencia de banda ancha del  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  en luminiscencia de líneas finas tiene lugar a presiones superiores a  $10 \text{ GPa}$ . El estudio de las variaciones de la banda de absorción y emisión asociadas a las transiciones  ${}^4\text{A}_{2g} \leftrightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  en un rango de presiones superiores a  $10 \text{ GPa}$

combinado con medidas de la variación de la distancia  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  obtenidas mediante la técnica de difracción de rayos X bajo presión permitiría un conocimiento mayor de la evolución de la luminiscencia de líneas finas y obtener la variación de  $10\text{Dq}$  con  $R_{\text{Cr-F}}$  fuera de la región de la resonancia Fano investigando así la dependencia  $10\text{Dq} \propto R^{-n}$  con  $n \sim 5$ .

- 2) Investigar la histéresis en presión de las transiciones de fase estructural en la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{SrF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{BaF}_2$  y  $\text{MnF}_2$  monocristalino y en forma de nanopartículas como vía para estabilizar la fase cotunita a temperatura y presión ambientes y obtener una mayor eficiencia luminiscente.
- 3) Reducir la presencia de agua en nanopartículas de  $\text{MnF}_2$  y utilizar un material ultrapuro de partida a fin de lograr luminiscencia a temperatura ambiente. La idea es tratar de identificar y eliminar si fuese posible los elementos responsables de la desexcitación no radiativa del  $\text{Mn}^{2+}$ .
- 4) El estudio de las fases cristalinas las nanopartículas de  $\text{MnF}_2$  y otros compuestos y su comportamiento bajo presión, así como su caracterización mediante espectroscopia Raman, como nueva estrategia para conseguir nuevas fases de materiales con mejores prestaciones luminiscentes.



## Chapter 5 (b)

### Conclusions.

The most relevant conclusions of this work are the following:

- 1) The  $\text{Mn}^{2+}$  photoluminescence (PL) intensity and lifetime along the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{BaF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$  series as a function of pressure and temperature show that thermally activated processes are responsible for the PL loss of the crystals upon replacing Ca for Sr and Ba. It is proved that such non-radiative processes are related to the lattice volume increase irrespective of the composition.
- 2) Non-radiative phenomena are governed by thermally activated relaxation processes whose probability per time unit is given by:  $\tau_{\text{nr}}^{-1} = p e^{-E_a/k_B T}$ . Both  $E_a$  and  $p$  depend on the lattice parameter:  $E_a(a)[\text{eV}] = 1.02 - 2.64(a[\text{\AA}] - 5.46)$  and  $p(a)[\text{s}^{-1}] = 6.5 \times 10^9 \cdot e^{-28.1(a[\text{\AA}] - 5.46)}$ , respectively. Their dependence can also be given in terms of the strontium content,  $x$  and the pressure for each compound, through the corresponding  $x$  vs.  $a$  experimental correlation and equation of state.

- 3) The variation of PL lifetime and efficiency as a function of temperature and pressure can be described by means of a unique general equation for all crystal phases in these systems. The equation depends explicitly on temperature and implicitly on volume for the whole crystal series  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2: \text{Mn}^{2+}$  and  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ .

$$\tau_{\text{R}}^{-1}(a, T) = \underbrace{\tau_0^{-1} + \tau_{\text{DE}}^{-1}(a) \cdot \text{Coth} \frac{\hbar\omega_{\text{u}}(a)}{2k_{\text{B}}T}}_{\tau_{\text{R}}^{-1}(a, T)} + \underbrace{p(a) e^{-E_{\text{a}}(a)/k_{\text{B}}T}}_{\tau_{\text{NR}}^{-1}(a, T)}$$

The parameters of this equation and their volume dependences have been obtained from spectroscopic measurements.

- 4) The fluorite ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) to cotunnite ( $\text{Pbmn}$ ) phase transition favours PL occurrence in  $\text{MF}_2: \text{Mn}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) as a consequence of the additional volume reduction ( $\Delta V/V \sim 10\%$ ). The loss of inversion centre at the  $\text{Mn}^{2+}$  site in the high-pressure phase increases the electric-dipole oscillator strength, thus contributing to the enhancement of PL.
- 5) We have been able to transform the non-luminescent  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  and  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  into luminescent at room temperature (RT) by means of high pressure at  $P = 3.8$  and  $6.5$  GPa, respectively.
- 6) We have shown that RT luminescence in  $\text{MF}_2: \text{Mn}^{2+}$  is attained whenever the  $\text{Mn}^{2+}$  site is smaller than a critical volume:  $v_{\text{site}} < v_{\text{crit}} = 29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . The transformation of  $\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  and  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  from non-PL to PL requires a compression of the  $\text{Mn}^{2+}$  site below the critical volume,  $v_{\text{crit}}$ . In  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$ , this condition was attained by the additional volume change provided by the fluorite-to-cotunnite phase transition ( $P_{\text{trans}} = 1.7$ ).
- 7) Weak PL materials could be investigated under pressure and as function of temperature with the help of specially-devoted setups that we developed for measuring the emission and excitation spectra as well as lifetime in microsamples.

- 8) The variation of the crystal field,  $10Dq$ , with the  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  distance,  $R_{\text{Cr-F}}$ , in the fluoroelpasolite series  $\text{A}_2\text{BMF}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$  follows a dependence  $10Dq = K R_{\text{Cr-F}}^{-n}$ ,  $n = 3.3$ . This unusual dependence was experimentally determined through correlations between optical spectra and structure in  $\text{Na}_2\text{KCrF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  and  $\text{Tl}_2\text{KCrF}_6$ . The deviation of  $n$  from the value  $n \sim 5$  has been ascribed to the Fano resonance of the  $\text{Cr}^{3+}$  states  ${}^4\text{T}_{2g}$ ,  ${}^2\text{E}_g$  and  ${}^2\text{T}_{1g}$  in fluoroelpasolites. The crystal field in these systems is  $10Dq \sim 20B$ , which is close to the excited state crossover (ESCO) value. We conclude that the first absorption band centroid does not vary as  $10Dq [=E({}^4\text{T}_{2g})]$  but an average of the electronic states energies.
- 9) The established correlations allow us to determine the  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  bond distance in the  $\text{Cr}^{3+}$ -doped elpasolites  $\text{A}_2\text{BMF}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$  ( $A = \text{K, Rb}$ ;  $B = \text{Na, K}$ ;  $M = \text{Al, Ga, Sc, In, Cr}$ ) by means of  $10Dq$ . We conclude that the  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  distance is smaller than the corresponding M-F distance. It means that there is 6 % relaxation of the M-F distance for  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  distance when  $\text{Cr}^{3+}$  replaces  $\text{M}^{3+}$ . This result illustrates the stability of the  $\text{CrF}_6^{3-}$  octahedron in fluoroelpasolites.
- 10) Pressure experiments on  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  show that the Stokes shift increases with pressure, i.e. if the bond distance  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  decreases. This conclusion could not be obtained from the spectroscopic measurements in the  $\text{A}_2\text{BMF}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$  series due to the dispersion of  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  data. This  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  variation is opposite to that observed in chloroelpasolites  $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ :  $\text{Cr}^{3+}$  ( $M = \text{Sc, In, Y}$ ) and  $\text{Mn}^{2+}$ -doped fluoro- and chloro-perovskites, where  $\Delta E_{\text{Stokes}}$  decreases with the metal-ligand distance. The  $R_{\text{Cr-F}}$ -dependence of  $10Dq$  as  $10Dq \propto R_{\text{Cr-F}}^{-3.3}$  for  $\text{Cr}^{3+}$  in fluoroelpasolites, in comparison to  $10Dq \propto R_{\text{Cr-F}}^{-n}$  with  $n > 5$ , attained in chloroelpasolites and  $\text{Mn}^{2+}$ -doped perovskites accounts for this unusual behaviour of  $\Delta E_{\text{Stokes}}$ .
- 11) The evolution of the atomic fluorine position,  $x_{\text{F}}$ , in  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  shows an increase with pressure, indicating that the relative  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  distance reduces less than the relative  $\text{Rb}^+\text{-F}^-$ ,  $\text{K}^+\text{-F}^-$  distances, in order to keep the  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  close to

- 1.91 Å: rigidity of  $\text{CrF}_6^{3-}$  octahedra. This behaviour is explained by the stronger  $\text{Cr}^{3+}\text{-F}^-$  bond in comparison to  $\text{A}^+\text{-F}^-$  and  $\text{B}^+\text{-F}^-$  bonds.
- 12) The broad band PL of  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  transforms into a narrow line emission at  $P > 10$  GPa. This pressure range is higher than the excited state crossover (ESCO) pressure, according to expectations on the basis of Tanabe-Sugano Diagram. The corresponding crystal field for narrow lines emission to occur must fulfil  $10Dq > 10Dq_{\text{ESCO}}$  and  $\Delta E = E(^4T_{2g}) - E(^2E_g) \sim 10k_B T \gg k_B T$ .
- 13) The electronic structure of  $\text{Cr}^{3+}$  states involved in the first absorption band and their corresponding PL lifetime around the ESCO are explained by an effective crystal field model including the spin-orbit interaction.
- 14) A salient result concerning the PL of concentrated materials at RT. We have been able to induce PL at RT in  $\text{MnF}_2$  at high pressure. PL takes place for  $P > 13.6$  GPa, in the cotunnite phase.
- 15) RT  $\text{MnF}_2$  PL occurs by the decrease of excitation transfer probability. Within this scheme, exciton migration and transfer to non-radiative centres are less efficient due to changes in superexchange paths by structural transformations.
- 16)  $\text{MnF}_2$  PL spectrum at RT consists of two well-resolved broad bands which are associated with two different  $\text{Mn}^{2+}$  centres: shallow  $\text{Mn}^{2+}$  traps (band-S,  $E = 2.34$  eV) and deep  $\text{Mn}^{2+}$  traps (band-D,  $E = 1.87$  eV), respectively.
- 17) RT  $\text{MnF}_2$  PL disappears in downstroke due to the phase transition to the  $\alpha\text{-PbO}_2$  type phase. Exciton migration re-activates in this phase yielding transfer to non-radiative centres.
- 18) Milled  $\text{MnF}_2$  stabilizes the  $\alpha\text{-PbO}_2$  type phase together with rutile type, the more milled the particle, the more abundant the  $\alpha\text{-PbO}_2$  type phase.  $\text{Mn}^{2+}\text{-F}^-$  in  $\alpha\text{-PbO}_2$  type phase are slightly longer than in the rutile type phase.

- 19)  $\text{MnF}_2$  nanoparticles do not luminesce at RT, despite the non-radiative trap lean particles. This lack of PL has been related to partial hydration of the nanoparticles.
- 20) Low temperature PL spectra of milled  $\text{MnF}_2$  are inhomogeneous due to the existence of trap distributions. Milling-induced particle strains modify the trap activation energy with respect to as-grown  $\text{MnF}_2$ .
- 21) The presence of  $\alpha\text{-PbO}_2$  type phase in nanoparticles favours the appearance of a new PL ( $E = 2.0$  eV) at  $T = 10$  K. This PL persists up to  $T = 200$  K ( $E = 1.90$  eV). Thus increasing the quenching temperature by 80 K with respect to as-grown single crystals. This result opens new ways for exploring RT PL in  $\text{MnF}_2$  at ambient pressure based on nanoparticle milling.
- 22) Structural characterization of nanoparticles shows the presence of adsorbed water molecules.
- 23) Time resolved emission and excitation spectroscopy shows the presence of two different emissions associated with  $\text{Mn}^{2+}$  centres having a different crystal field. They come from  $\text{Mn}^{2+}$  centres belonging to two  $\text{MnF}_2$  structural phases: rutile type and  $\alpha\text{-PbO}_2$  type. The smallest 10Dq  $\text{Mn}^{2+}$  centre is related to the  $\alpha\text{-PbO}_2$  phase.

Further work along these lines includes:

- 1) Study absorption and emission spectra of  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  far beyond the ESCO at  $P > 10$  GPa. The combined experiments of optical absorption and X-ray diffraction under pressure would provide the 10Dq vs.  $R_{\text{Cr-F}}$  variation out of the Fano resonance pressure range allowing the determination of the 10Dq variation with  $R_{\text{Cr-F}}$  either as  $R_{\text{Cr-F}}^{-5}$  or  $R_{\text{Cr-F}}^{-3.3}$ .

- 2) Investigation of high pressure structural phase transitions in  $\text{Ca}_{1-x}\text{SrF}_2: \text{Mn}^{2+}$  and  $\text{BaF}_2: \text{Mn}^{2+}$  as well as in single-crystal and nanoparticles of  $\text{MnF}_2$  can provide ways of stabilizing the cotunnite type phase at ambient pressure. It has been proved that such a phase enhances PL efficiency at RT.
- 3) The identification and eventual passivation of non-radiative de-excitation centres and water molecules in  $\text{MnF}_2$  nanoparticles can lead to the occurrence of PL at RT.
- 4) The study of structural phases, nanoparticles and their pressure behaviour by Raman spectroscopy is a new challenge, as well as a worthwhile strategy for exploring new emitting materials.

So far, part of this work has already been published in the following articles:

- F. Rodríguez, I. Hernández, R. E. Gutiérrez, S. García-Revilla, M. Moreno y R. Alcalá, *High Pressure Research* (2002), **22**, 115
- F. Rodríguez and I. Hernández, *High Pressure Research* (2003), **23**, 155
- I. Hernández and F. Rodríguez, *Physical Review B* (2003), **67**, 012101
- F. Rodríguez, I. Hernández, M. Moreno and R. Alcalá, *J. Chem. Phys.*, Vol. **119**, No. 16 (2003) 8686 (November 2003 issue of Virtual Journal of Ultrafast Science)
- I. Hernández, F. Rodríguez and H.D. Hochheimer, *Proceedings of the Joint 20th AIRAPT – 43rd EHPRG Conference*, 2005, O143

and presented in the following conferences:

- “XXXIX European High Pressure Research Group Meeting”, Santander (Spain), Sept. 16-19, 2001
- “II Reunión del Grupo Especializado de Física de Estado Sólido de la Real Sociedad Española de Física” Calella (Barcelona, Spain), Jan. 6-8, 2002
- “XL European High Pressure Research Group Meeting”, Edinburgh (Scotland, U.K), Sept. 3-7, 2002
- “Joint 19 AIRAPT International Conference & XLI EHPRG Meeting on High Pressure Science and Technology”, Bordeaux (France), Jul. 7-11, 2003
- “American Physical Society Four Corners Section Meeting”, Tempe, AZ (EEUU), Oct. 24-26, 2003
- “European Physical Society 20<sup>th</sup> Condensed Matter Division Meeting”, Prague, (Czech Republic), Jul. 19-23, 2004
- “II Forum Technologique, Réseau Français des hautes pressions”, Dijon, (France), Nov. 3-6, 2004
- “Joint 20<sup>th</sup> AIRAPT – 43<sup>rd</sup> EHPRG”, Karlsruhe (Germany), Jun. 26 – Jul. 1, 2005