

# ESTUDIO FOTOACUSTICO DE LA LUMINISCENCIA DE CENTROS DE COLOR

J. O. Tocho

Centro de Investigaciones Ópticas (CIOP) Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 124, 1900 La Plata

G. Lifante y F. Cussó

Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, España

Se han realizado mediciones fotoacústicas de centros  $F_2^+$  en cristales de NaCl:OH<sup>-</sup> coloreados aditivamente. Se empleó un láser Nd:YAG y la señal fue detectada con un detector cerámico resonante. Los centros  $F_2^+$  fueron producidos "in situ" permitiendo así realizar mediciones en función de la concentración de centros sin alterar la geometría. Comparando estos valores con los obtenidos antes de la creación de los centros  $F_2^+$  se determinó la eficiencia cuántica de luminiscencia que resultó mayor que 0,95.

## INTRODUCCION

Los centros de color en cristales halogenuros alcalinos están formados por un electrón atrapado en vacantes del ión negativo. Sus niveles de energía resultan en líneas de absorción en la zona visible del espectro (ausentes en el cristal perfecto), ensanchadas a bandas por la interacción con fonones. En los centros  $F_2^+$  son dos las vacantes negativas y el electrón queda atrapado en una estructura de pozo doble.

Se ha obtenido emisión láser en centros  $F_2^+$  de una gran variedad de matrices cubriendo una zona espectral desde  $0,85 \mu\text{m}$  hasta  $4,0 \mu\text{m}^1$ . La ganancia de estos láseres es de ensanchamiento homogéneo lo que implica alta eficiencia en el funcionamiento de modo único con modestos elementos de sintonía. Por otro lado su gran banda de emisión permite obtener pulsos de corta duración<sup>2</sup>.

## OBJETIVOS

Si bien diversos hechos han llevado a sostener que los centros  $F_2^+$  emiten con casi un 100% de eficiencia, no han sido realizadas hasta el presente medidas directas de este parámetro. Es mediante medidas fotoacústicas bajo excitación pulsada que se han obtenido, en este trabajo, las primeras evidencias ciertas de dicho comportamiento.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los cristales de NaCl:OH<sup>-</sup> se crecieron por el método de Czochralsky en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de Madrid. Las muestras de  $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  se colorearon aditivamente a  $720^\circ \text{C}$  usando vapor de Na a 60 Torr. La densidad óptica se determinó antes y después de cada serie de experimentos utilizando un espectrofotómetro Cary 14. La señal fotoacústica se obtuvo empleando un dispositivo experimental como el de la Fig. 1. La señal proviene de la absorción residual en  $1,06 \mu\text{m}$  de agregados coloidales. Los centros  $F_2^+$  se crearon in-situ iluminando la muestra en la banda F. Se empleó a tal fin una lámpara de Xe y un filtro de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ . La señal fotoacústica (PA) crece con la iluminación a medida que aumenta la concentración de centros. Se repitió el procedimiento para distintas dosis de iluminación que permitieron alcanzar densidades ópticas diversas.

## RESULTADOS E INTERPRETACION

Antes de la iluminación, el cristal posee una absorbancia residual ( $A_0 = 0.01$ ) en  $1,06 \mu\text{m}$  generada

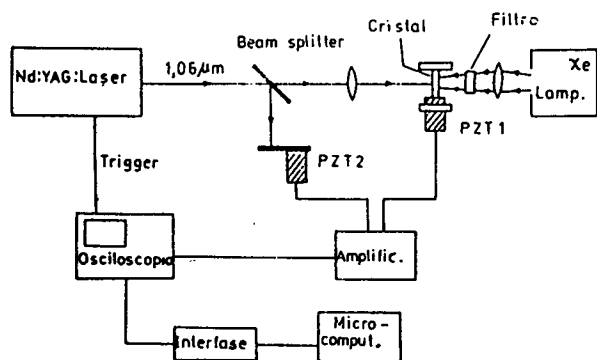
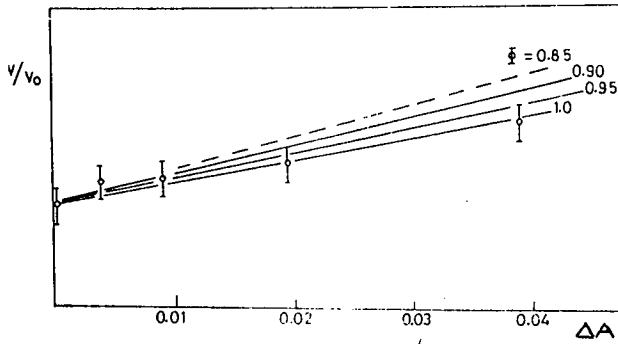


Figura 1: Dispositivo experimental para obtener la señal fotoacústica.



**Figura 2: Señal fotoacústica en función de la absorbancia para distintas dosis de iluminación.**

por agregados coloidales. Este fondo produce una señal  $V_0$  que puede ser usada como referencia interna y ser comparada con la señal fotoacústica que producirán los centros  $F_2^+$ . La señal se puede escribir:

$$V_0 = KNhv_0 (1 - 10^{-A_0}) \quad (1)$$

donde  $K$  es una constante instrumental,  $N$  el número de fotones incidentes de frecuencia  $\nu_0$  y se ha supuesto que el coloide no es luminiscente.

Cuando el cristal se ilumina, en la banda  $F$  se desarrolla la banda  $F_2^+$ . La señal PA crece con el aumento de la densidad óptica. Este aumento se debe al corrimiento Stokes de la luminiscencia, centrada en  $1,45 \mu\text{m}$  y a los posibles procesos no radiativos de la relajación del centro  $F_2^+$ . En estas condiciones la señal PA resulta:

$$V = KNhv_0 [(1 - 10^{-A_0}) + (1 - \Phi \nu / \nu_0) (1 - 10^{-A})] \quad (2)$$

donde  $A$  es la absorbancia en  $1,06 \mu\text{m}$  después de la iluminación,  $\nu$  es la frecuencia central de la luminiscencia y  $\Phi$  el rendimiento cuántico de este proceso.

Para absorbancias pequeñas, las ecuaciones (1)

y (2) pueden combinarse en:

$$V = V_0 + V_0 (1 - \Phi \nu / \nu_0) A / A_u \quad (3)$$

La señal PA en función de la absorbancia  $A$  alcanzada para distintas dosis de iluminación, se muestra en la Figura 2.

## CONCLUSIONES

El ajuste de los resultados de Figura 2 mediante distintas rectas con la forma de la ecuación 3 muestra que  $\Phi$  es mayor que 0.95. El crecimiento de la señal PA se debe entonces casi exclusivamente al corrimiento Stokes de la emisión en estos cristales. Los procesos no radiativos que compiten con la luminiscencia son prácticamente inexistentes.

El método que emplea una referencia interna desarrollado por Bilmes et al.<sup>3</sup> ha mostrado ser válido para determinar propiedades de sólidos mediante técnicas fotoacústicas.

## AGRADECIMIENTOS

La parte experimental de este trabajo fue desarrollada en la UAM. J. O. Tocho agradece la financiación otorgada por el Ministerio de Educación y Ciencia español que hizo posible su estadía en Madrid. El trabajo fue financiado parcialmente por CONICET mediante el PID 308 15000.

## REFERENCIAS

1. L. F. Mollenauer, in *Methods of experimental Physics*, C. L. Tang, ed. (Academic, New York, 1979) Vol 15, part B, chap. 6.
2. N. Langford, R. S. Grant, C. I. Johnston, K. Smith and W. Sibbett, *Opt. Lett.* **14**, 45, 1989.
3. G. M. Bilmes, J. O. Tocho and S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem.* **92**, 5958, 1988.