

Sm^{+3} a Sm^{+2} en vidrios Fluoroindiados irradiados con rayos X

J.M. Martín¹, L. Roa¹, S.A. López-Rivera² y H. Peña³.

¹Centro de Estudios Avanzados en Óptica (CEAO), ²Laboratorio de Física Aplicada, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela

³ CIMBIOS, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Resumen

En este trabajo se reportan medidas de fotoluminiscencia en función de la temperatura en muestras de vidrios fluoroindiados con 0.1% de samario (Sm). Se encontró que en las muestras sin irradiación de rayos X existe, además del Sm^{+3} , una pequeña cantidad de Sm^{+2} originada espontáneamente, observándose que después de la irradiación la cantidad de emisión del Sm^{+2} había aumentado significativamente, lo que demuestra la eficiencia de los rayos X para la transformación de Sm^{+3} a Sm^{+2} .

Abstract

In this work, photoluminescence measures in function of the temperature in samples of Fluoroindate glass doped with 0.1% Samarium (Sm) are reported. It has been found that in the samples without irradiation of X-ray there is, besides Sm^{+3} , a small quantity of Sm^{+2} originated spontaneously and it was observed that after the X-ray irradiation, the quantity of emission of Sm^{+2} had increased significantly, what demonstrates the efficiency of the X-ray for the transformation of the Sm^{+3} to Sm^{+2} .

Palabras claves: Vidrios, fluoroindiados, luminiscencia

Introducción.

Los vidrios fluoroindiados están siendo extensamente estudiados por sus posibles aplicaciones (Mitachi et al, 1982) en fibras ópticas para telecomunicaciones, sensores, amplificadores ópticos y sistemas de doble conversión, por tener una alta transmisión en el infrarrojo y pocas pérdidas debido a la baja energía de los fonones. La inclusión de pequeñas cantidades de lantánidos, menor del 5%, provee una mejor temperatura de desvitrificación durante la fabricación (Boutarfia et al, 2002). La existencia de Samario con valencias +2 y +3 ha sido estudiada por diversos investigadores por su potencial

aplicación en procesos de almacenaje de información óptica y procesamiento de la información (Chen y Su, 1999), ya que el cambio de valencia puede ser reversible. En esta investigación se realizaron estudios sobre la transformación del samario bajo la acción de los rayos X.

Experimental.

Las muestras utilizadas en esta investigación presentan la composición $0,1\text{SmF}_3\text{-}27\text{InF}_3\text{-}10\text{MgF}_2\text{-}20\text{CaF}_2\text{-}10\text{SrF}_2\text{-}2\text{ZnF}_2$; las mismas fueron crecidas en una reacción de estado sólido, según el método descrito por Flórez et al (1998). Para realizar el análisis la muestra fue cortada en la mitad, siendo una parte irradiada con rayos X de Cu $K\alpha$ con una longitud de onda $\lambda = 0,154$ nm durante 30 min.

Las medidas de fotoluminiscencia se realizaron con láser de Argón con la línea 488 nm a una potencia de 10 mW. Para todas las medidas, las muestras se encontraban en un sistema criogénico que permite el control de temperatura desde 8 hasta 450 K y una estabilidad mejor que 0,5 °C.

Resultados y Discusión.

El espectro de fotoluminiscencia típico para las muestras no irradiadas medido a las temperaturas de 8, 200 y 300 K se muestra en la Figura 1 para el rango de 500 a 850 nm; las medidas en el rango de 750 a 800 nm se tomaron con un factor de amplificación 10 veces mayor en el fotomultiplicador. La Tabla I contiene la asignación de las estructuras observadas para el Sm^{+3} y Sm^{+2} .

Las transiciones en las muestras sin irradiar corresponden casi todas al Sm^{+3} excepto por las observadas en 14286 y 12682 cm^{-1} (700,0 y 788,5 nm), designadas por las letras k y m , que son debidas a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$, respectivamente, del Sm^{+2} . La primera de estas transiciones es observada a todas las temperaturas y la segunda va disminuyendo con el incremento de T hasta casi desaparecer a temperatura ambiente. Esto verifica que la mayor cantidad del samario presente posee valencia +3 en la estructura de la matriz fluoroindiada sin irradiar. Igualmente se ha observado que la posición, intensidad y ancho a mitad de altura de las estructuras del Sm^{+3} permanece constante en función de la temperatura, lo que comprueba que son transiciones entre niveles 4f - 4f.

En la Figura 2 se muestra el espectro de fotoluminiscencia para muestras irradiadas con rayos X para varias temperaturas; se observa un fuerte cambio en el espectro, aún cuando las estructuras del Sm^{+3} siguen estando presentes con similares intensidades y ancho a mitad de altura. La estructura a 14804 cm^{-1} ($675,0 \text{ nm}$) (h) correspondiente a la transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ha desaparecido, por lo cual parece que éste es el único efecto de los rayos X sobre los iones de Sm^{+3} .

En dicha figura también se observa que la activación de las transiciones del Sm^{+2} son mucho más intensas que las del Sm^{+3} , en general, con una relación 3:1. Hemos encontrado, para casi todas las transiciones, que al aumentar la agitación térmica la intensidad de la emisión para el Sm^{+2} decrece significativamente por lo cual se podría suponer que parte del Sm^{+2} se está transformando en Sm^{+3} . Sin embargo, esta suposición es incorrecta ya que al disminuir de nuevo la temperatura, el espectro se reproduce. Sugerimos que podría estar ocurriendo un congelamiento activado térmicamente, como ha sido reportado en SrS: Eu, Sm por Robins y Tuchman (1998). Las asignaciones respectivas para las transiciones del Sm^{+2} , después de la irradiación, también aparecen en la Tabla I. Con el análisis de las muestras irradiadas se puede deducir que el efecto de los rayos X sobre el Sm^{+3} es notable por el significativo aumento de la emisión del Sm^{+2} , lo cual nos lleva a pensar que podría estar ocurriendo alguno de los siguientes fenómenos: ya que existe invariancia de las estructuras del Sm^{+3} , la misma podría explicarse si consideramos que no todos los átomos de Sm^{+3} toman parte en la emisión de radiación antes y después de la irradiación, de forma que a pesar del cambio de valencia de un número significativo de átomos, no se afecta el número de fuentes de emisión. Otra explicación podría ser que los centros de emisión del samario divalente sean mucho más eficientes que los del samario trivalente; este fenómeno ha sido observado por Chen y Su (1999) en medidas de luminiscencia estimulada en muestras de $\text{BaFCl}_{0,8}\text{Br}_{0,2}:\text{Sm}^{+2}, \text{Sm}^{+3}$, las cuales probaron que el samario divalente tiene mayor eficiencia en la emisión, debido al traslape de la emisión de electrones-huecos con los centros del Sm^{+2} .

Agradecimientos.

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo prestado por el CDCHT-Universidad de Los Andes, Mérida (Proyecto C-1426-06-05-A) y FONACIT (Proyecto F-2001001196).

Referencias

- Boutarfia A, Legouera M, Poulain M (2002) Nucleation and crystallization in fluorindate glasses *Int. J. Therm. Sci.* 41: 157-162.
- Chen W, Su M (1999) Stimulated luminescence and photo-gated hole burning in $\text{BaFCl}_{0.8}\text{Br}_{0.2}:\text{Sm}^{2+},\text{Sm}^{3+}$ phosphors *J Phys. Chem. Solids* 60: 371-378.
- Flórez A, Flórez M, López-Rivera S.A, Martín J, Porcher P, Malta OL, Messaddep Y, Aegerter MA (1998) 4f-4f intensities of the Tm^{3+} ions in fluorindate glasses: the influence of third-order effects through odd intensity parameters *J. Alloys and Compounds* 275-277: 333-337.
- Mitachi S, Miyashita T, Manabe T (1982) Preparation of fluoride optical fibres for transmission in the mid-infrared *Phys. Chem. Glasses* 23: 196-201.
- Robins L, Tuchman J (1998) Photoluminescence studies of Sm^{2+} in the stimuable phosphor $\text{SrS}:\text{Eu},\text{Sm}$ *Physical Rev. B* 57: 12094-12103.

Tabla I. Asignaciones propuestas para las transiciones en el espectro de fotoluminiscencia de vidrios fluorindiados con Sm^{+3} y Sm^{+2} , antes y después de la irradiación con rayos X.

Figura 1. Fotoluminiscencia de muestras fluorindiadas no irradiadas con rayos X, a diferentes temperaturas.

Figura 2. Fotoluminiscencia de muestras fluorindiadas irradiadas con rayos X, a diferentes temperaturas.

Tabla I

	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	Transiciones asignadas al Sm^{+3}	$\lambda(\text{nm})$	Transiciones asignadas al Sm^{+2}
a	17841	560,5	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	560,5	
b	17699	565,0	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$		
c	17227	580,5	${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	581,0	
d	16793	595,5	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	596,0	
e	16556	604,0	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	60,5	
f	15576	642,0	${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	642,5	${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
g	15397	649,5	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	651,0	
h	14804	675,5	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$		
i	14641			683,0	${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$
j	14378			695,5	${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$
k	14286	700,0		700,5	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
l	13879			720,5	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
m	12682	788,5		788,8	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$

Fig. 1

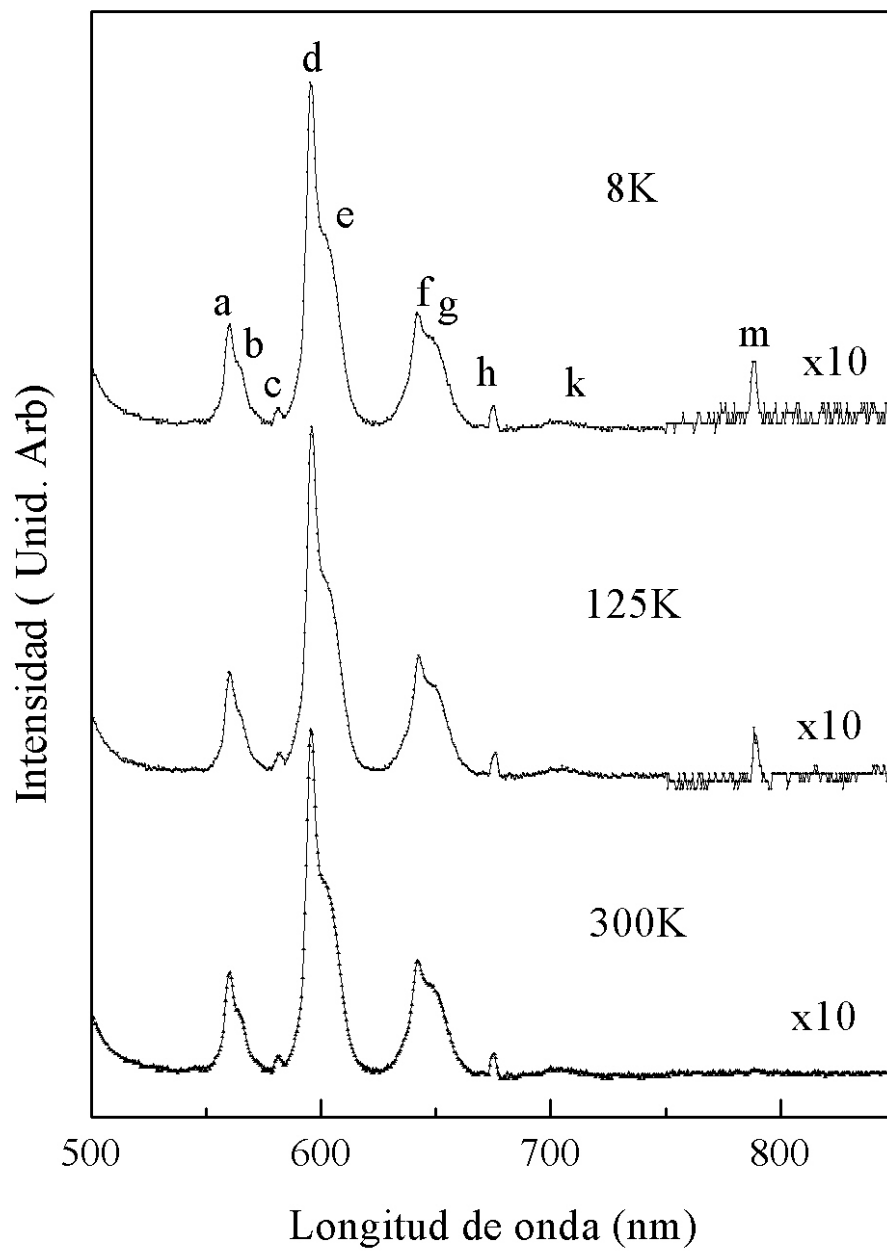


Fig. 2

