

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**EVALUACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL SISTEMA BTNM:Dy³⁺
VIDRIO
PARA AMPLIFICACIÓN ÓPTICA DE BANDA ANCHA Y LUZ
LÁSER.**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

JUANITA MARIELA ALCÁNTARA LÓPEZ

ASESORES:

DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

DR. JORGE OROZCO VELAZCO



VOTO APROBATORIO

Toda vez que el trabajo de evaluación profesional, ha cumplido con los requisitos normativos y metodológicos, para continuar con los trámites correspondientes que sustentan la evaluación profesional, de acuerdo con los siguientes datos:

| | | | | | |
|--|---|------------------------|----------------------|------------|-----------|
| Nombre del pasante | Juanita Mariela Alcántara López | | | | |
| Licenciatura | FÍSICA | N° de cuenta | 1122802 0224613 | Generación | 2011-2017 |
| Opción | tesis | Escuela de Procedencia | Facultad de Ciencias | | |
| Nombre del Trabajo para Evaluación Profesional | EVALUACIÓN ESPECTROSCÓPICA DEL SISTEMA BTNM: Dy ²⁺ VIDRIO PARA AMPLIFICACIÓN ÓPTICA DE BANDA ANCHA Y LUZ LÁSER | | | | |

| NOMBRE | | FIRMA DE VOTO APROBATORIO | FECHA |
|--|----------------------------------|---------------------------|-------------|
| ASESOR | Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos | | 22/02/19 |
| COASESOR ASESOR EXTERNO (Sólo si aplica) | Dr. Jorge Orozco Velazco | | 22-Feb-2019 |

| NOMBRE | | FIRMA Y FECHA DE RECEPCIÓN DE NOMBRAMIENTO | FIRMA Y FECHA DE ENTREGA DE OBSERVACIONES | FIRMA Y FECHA DEL VOTO APROBATORIO |
|---------|--|--|---|------------------------------------|
| REVISOR | Dr. Porfirio Domingo Rosendo Francisco | | | |
| REVISOR | Dr. Benjamín Ibarra Tandi | | | |

Derivado de lo anterior, se le **AUTORIZA LA REPRODUCCIÓN DEL TRABAJO DE EVALUACIÓN PROFESIONAL** de acuerdo con las especificaciones del **anexo 8.7** "Requisitos para la presentación del examen de evaluación profesional".

| AREA DE EVALUACIÓN PROFESIONAL | NOMBRE | FIRMA | FECHA |
|--------------------------------|--------|-------|-------|
| | | | |

Dedicatoria

*Con gratitud
A mis padres.*

Agradecimientos:

A mis padres Pascual y Alicia, por el amor y apoyo incondicional que siempre me han brindado, ustedes me motivan a ser una mejor persona todos los días, los amo.

A mis hermanos Monse y Ezequiel, por estar a mi lado compartiendo los mejores momentos de nuestras vidas, mi amor a ustedes es infinito.

A mi sobrino Oliver, por darme tantas alegrías, me cambiaste la forma de ver la vida.

A mis asesores Dra. Alicia y Dr. Jorge por compartir sus conocimientos y motivarme a concluir este trabajo.

ÍNDICE

| | |
|--|------|
| Introducción..... | viii |
| 1. Formalismo Judd-Ofelt..... | 1 |
| 1.1. Introducción | 1 |
| 1.2. Teoría Judd-Ofelt | 3 |
| 1.3. Metodología Judd-Ofelt..... | 6 |
| 1.3.1. Parámetros espectroscópicos de absorción..... | 6 |
| 1.3.2 Parámetros espectroscópicos de fluorescencia | 9 |
| 1.4. Referencias..... | 11 |
| 2. Características y propiedades de los iones de TR^{3+} | 12 |
| 2.1. Introducción | 12 |
| 2.2. Configuración electrónica y propiedades de los iones de TR^{3+} | 12 |
| 2.3. Principales aplicaciones de los iones de TR^{3+} | 15 |
| 2.3.1 Láseres | 16 |
| 2.3.2 Materiales luminiscentes | 16 |
| 2.3.3 Imanes permanentes | 17 |
| 2.4 Referencias..... | 18 |
| 3. Sólidos cristalinos y amorfos | 19 |
| 3.1. Introducción..... | 19 |
| 3.2. Estructura y propiedades de los sólidos cristalinos y amorfos..... | 20 |
| 3.3. Leyes de Zachariasen | 23 |
| 3.4. Propiedades estructurales de los vidrios boroteluritas... .. | 25 |
| 3.4.1 Vidrios boratos | 26 |
| 3.4.2 Vidrios boroteluritas | 27 |
| 3.5. Sistema B_2O_3 - TeO_2 | 29 |
| 3.6. Referencias..... | 31 |

| | |
|--|----|
| 4. Espectroscopía y técnicas espectroscópicas..... | 34 |
| 4.1. Introducción | 34 |
| 4.2. Interacción luz – medio material..... | 35 |
| 4.3. Procesos radiativos..... | 36 |
| 4.4. Espectroscopía óptica | 38 |
| 4.4.1 Espectroscopía de absorción | 39 |
| 4.4.2 Espectroscopía de emisión y excitación | 41 |
| 4.5 Referencias..... | 44 |
| | |
| 5. Resultados..... | 45 |
| 5.1. Introducción | 45 |
| 5.2. Hipótesis | 45 |
| 5.3. Experimental | 45 |
| 5.4. Resultados | 46 |
| 5.4.1 Absorción..... | 46 |
| 5.4.2 Fluorescencia..... | 49 |
| 5.5. Análisis de resultados | 54 |
| 5.6. Referencias..... | 56 |
| | |
| Conclusiones..... | 57 |
| Perspectivas | 58 |
| Anexo | 59 |

INTRODUCCIÓN

Los iones de Tierras Raras (TR^{3+}) inmersos en soluciones o medios sólidos, han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de la tecnología fotónica al ser utilizados para amplificación paramétrica y como fuentes efectivas de producción de luz láser. Por tal motivo, los materiales basados en iones de TR^{3+} han permitido el procesamiento de una gran diversidad de dispositivos optoelectrónicos de bajo costo disponibles comercialmente como: diodos láser, fibra óptica, cortadores láser, lámparas y pantallas de alta brillantez, entre otros.

En particular, la capacidad radiativa de los iones de TR^{3+} es mejorada al ser introducidos en materiales vítreos como iones dopantes debido a la gran intensidad que alcanzan sus propiedades ópticas no lineales inducidas por la estructura desordenada de la matriz [1]. Los iones de Dy^{3+} han sido ampliamente usados para el mejoramiento de la luz blanca, debido a sus emisiones en el azul (~ 484 nm), amarillo (~ 573 nm) y rojo (~ 669 nm) [3], conocidos como LED's (Light-Emitting-Diode) de luz blanca (White LED's) [4-5]. En adición, la producción de dispositivos láser de estado sólido basados en la luz láser amarilla de los iones de Dy^{3+} en ~ 573 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) [6], permite la observación de regiones espectrales poco exploradas. A pesar de ello, pocos compuestos vítreos han sido estudiados para incrementar la eficiencia láser en el amarillo de los iones de Dy^{3+} [6] en comparación con el resto de los iones de TR^{3+} , y aún menos propuestas se encuentran reportadas que incluyan iones modificadores de red como el magnesio.

Con el fin de mejorar la estabilidad química de la matriz e incrementar el rendimiento cuántico de la emisión láser de los iones de TR^{3+} para amplificación óptica paramétrica, la composición vítrea de boro (B) con telurio (Te) ha sido propuesta. Por su parte, los vidrios ricos en Telurio presentan buena estabilidad mecánica, durabilidad química, bajo punto de fusión, baja energía fonónica ($700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$), altos índices de refracción lineal y no lineal (~ 2.0), alta solubilidad de iones de TR^{3+} (10-50 veces mayor que en la matriz de silicio, por ejemplo) sin inducir cristalización, y una amplia ventana de transparencia óptica (típicamente $0.4\text{-}6\mu\text{m}$) [7]. En tanto que los vidrios boratos también poseen una baja emisión de infrarrojos, alta transparencia, alta estabilidad térmica y adecuada solubilidad en tierras raras,

en especial, los vidrios boratos se han destacado como excelentes amplificadores paramétricos de iones de Nd^{3+} [8]. Estas atractivas propiedades físicas y químicas que exhiben los vidrios boroteluritas dopados con iones de TR^{3+} [9-11], los ha convertido en materiales prometedores en tecnología fotónica para la producción de láseres, amplificadores de fibra óptica, dispositivos ópticos no lineales y guías de ondas planas, entre otros. Por tales razones, el presente trabajo propone el procesamiento del vidrio boro-telurio-sodio (BTN) mezclado con pequeñas concentraciones de iones modificadores de magnesio (BTNM) como matriz anfitriona, para mejorar los parámetros espectroscópicos de los iones ópticamente activos de Dy^{3+} [12]. En especial, se analizará la amplificación óptica en el amarillo (~573 nm), atendiendo a su demandante utilidad en tecnología fotónica de alto rendimiento [13], los materiales propuestos se eligieron para crear diversas combinaciones matriz-ión que pudiera mejorar la eficiencia de las propiedades radiativas.

El Capítulo 1 refiere de manera conceptual y breve, la Teoría Judd-Ofelt (JO) que explica las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ [13-14] a partir de un Hamiltoniano constituido por un Hamiltoniano del ión libre (aproximación de campo débil) al cual se adiciona como perturbación la interacción con el potencial eléctrico del sitio (interacción con el campo ligando). El Capítulo 1 también reporta la correspondiente Metodología JO con las expresiones basadas en los parámetros JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) para la determinación de los principales parámetros espectroscópicos del ión de TR^{3+} , con especial interés en aquellos parámetros espectroscópicos que caracterizan la transición láser.

El capítulo 2 describe la configuración electrónica de los iones de TR^{3+} y sus propiedades físicas y químicas. En el capítulo 3 se abordan las principales características estructurales de los materiales sólidos amorfos y cristalinos, enfatizando la estructura del compuesto borotelurita con traza de magnesio (M), matriz anfitriona del presente trabajo, para la comprensión de los procesos no radiativos que pudieran aniquilar la fluorescencia de los iones de Dy^{3+} . Una descripción de la espectroscopía óptica y las técnicas espectroscópicas de absorción, emisión y excitación para el sistema de iones de TR^{3+} , son descritos en el Capítulo 4.

El Capítulo 5 y último, muestra los resultados JO [1-2] y el análisis de las principales propiedades espectroscópicas de los iones de Dy^{3+} inmersos en el vidrio borotelurita BTNM por comparación con otros vidrios dopados con iones de Dy^{3+} que reportan eficiente producción láser en el amarillo. Finalmente, se muestran las conclusiones obtenidas y las perspectivas en investigación en estudios de posgrado.

Referencias

- [1] Tanabe S., *J. Non-Crys. Sol*, **259** (1999) 1-9.
- [2] Tanabe S., *Comptes Rendus Chimie*, **5** (2002) 815-824.
- [3] Murthy D.V.R., BJamalaiah C., Mohan Babu A., Sasikala T., Rama Moorthy L., *Opt. Mat*, **32** (2010) 1112-1116.
- [4] Linganna K., Srinivasa Rao H., Jayasankar C.K., *Quant. Spectrosc. Rad*, **118** (2013) 40-48.
- [5] Caldiño U., Lira A., Meza-Rocha A.N., Pasquini E., Pelli S., Speghini A., Bettinelli, M., Righini G.C., *J. Lumin*, **167** (2015) 327–332.
- [6] Lira A., Speghini A., Camarillo E., Bettinelli M., Caldiño U., *Opt. Mat*, **38** (2014) 188–192.
- [7] R.A.H. El-Mallawany, *Tellurite glasses Handbook (Physical Properties and Data)*, (2002), CRC Press, U.S.A., pp. 443-469.
- [8] Vázquez G.V., Muñoz H.G., Camarillo I., Falcony C., Caldiño U., Lira A., *Opt. Mat*, **46** (2015) 97-103.
- [9] Nii H., Ozaki K., Herren M., Morita M., *J. Lumin*, **116** (1998) 76-77.
- [10] Vijaya Kumar M.V., Jamalaiah B.C., Rama Gopal K., Reddy R.R., *J. Lumin*, **132** (2012) 86–90.
- [11] Chen, Y.-F., Tsai S.W., *Opt. Lett*, **27** (2002) 397.
- [12] Lakshminarayana G., Kaky K.M., Baki S.O., Lira A., Nayar P., Kityk I.V., Mahdi, M.A., *J. Alloys Compd*, **690** (2017) 799-816.
- [13] Ofelt G.S., *J. Chem. Phys*, **37** (1962) 511-520.
- [14] Judd B. R., *Phys. Rev*, **127** (1962) 750-761.
- [15] Greinacher E. (1981) History of rare Earth applications, rare Earth market today. In: ACS symposium series pp 3–17.

Capítulo 1

FORMALISMO JUDD-OFELT

La metodología Judd-Ofelt (JO) permite estimar las propiedades radiativas de los iones de TR^{3+} , en especial de la probabilidad de acción láser, a partir de un análisis de sus propiedades espectroscópicas determinadas con los tres parámetros de intensidad JO, Ω_t ($t = 2, 4, 6$). Esta teoría brinda un marco teórico sólido que explica las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ de los iones de TR^{3+} en medios anfitriones. Dicha teoría fue presentada de forma independiente en 1962 por Brian R. Judd, de la Universidad de California, Berkeley [1], y George S. Ofelt, de la Universidad Johns Hopkins [2]. El presente capítulo tiene como objetivo dar a conocer la construcción del Hamiltoniano de los iones de TR^{3+} que apoyará el análisis espectroscópico de los iones de Dy^{3+} en un vidrio borotelurita que contiene trazas de magnesio.

1.1 Introducción

Las líneas de absorción de los iones de Praseodimio (Pr^{3+}) y de Neodimio (Nd^{3+}) en solución, fueron observadas por vez primera por John H. Gladstone en 1858 [3], aunque los primeros trabajos acerca de las propiedades ópticas de los iones de TR^{3+} fueron propuestos por J. Becquerel en 1929 [4], quien observó a bajas temperaturas que las sales de tierras raras manifestaban propiedades espectroscópicas, encontrando entonces que los espectros de absorción de estas sales se resolvían a bajas temperaturas en numerosas bandas angostas y muy afiladas, semejantes a las líneas de transición atómicas observadas en gases, característica que a partir de los años 60's ha sido usada para la producción de láseres compactos de estado sólido¹. (transiciones interconfiguracionales). Para comprender dichas transiciones H. Berthe y H.A Kramers desarrollaron las bases teóricas para la interpretación de estos espectros en términos de la Teoría de campo cristalino, el cual toma en cuenta el efecto de la red sobre los iones de TR^{3+} en términos del potencial electrostático creado por

¹ En 1961 se construyó el primer láser de estado sólido basado en una matriz cristalina de tungsteno de calcio activado con iones de Nd^{3+} . También en ese mismo año comenzó a operar el primer láser Nd^{3+} -vidrio mostrando emisión láser de muy alta energía. En 1964 se construyó el hasta nuestros días recurrentemente usado, láser Nd:YAG. Referenciados por el papel que ha desempeñado en la investigación de altas energías los láseres Nd^{3+} -vidrio, en 1985 se produjo el NOVA-LASER, capaz de producir pulsos de 100 kJ en 2.5s.

los iones más próximos al ion de impureza de TR^{3+} [5]. No fue sino hasta 1937 cuando J. H. Van Vleck concluyó que tales transiciones observadas inicialmente por J. Becquerel se presentaban entre estados $4f$ de su configuración electrónica y que estas eran debidas a mecanismos responsables: transición por momento dipolar eléctrico forzado desde la configuración $4f$ hacia la configuración $5d$ y transición por momento dipolar magnético o cuadrupolo eléctrico dentro de la misma configuración $4f$, así las intensidades observadas de los iones de TR^{3+} eran transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ por dipolo eléctrico inducido de la radiación incidente, sin embargo, las transiciones dipolar eléctrico requieren de un cambio de paridad entre el estado inicial y el final de la transición, es decir que las transiciones entre estados de la misma paridad pertenecientes a la configuración $4f^N$ son prohibidas por regla de selección de Laporte, así pues, Van Vleck propuso que tales transiciones pueden ser permitidas cuando el ion lantánido es incorporado a un sistema sólido cristalino, debido a las interacciones con el campo eléctrico producido por iones de la red que lo rodean, si el ion ocupa un sitio no centrosimétrico en la matriz, los términos impares del campo cristalino, estático o dinámico, mezcla estados de la misma paridad en los estados originales pertenecientes a la configuración $4f^N$ haciendo posibles transiciones dipolares eléctricas [6]. La consistencia entre la Regla de Laporte y las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ por mecanismo dipolar eléctrico sería resuelto con la construcción de un Hamiltoniano que proporcionara el desdoblamiento completo de la capa $4f$ para así determinar los niveles electrónicos entre los cuales ocurren las transiciones, y que, al mismo tiempo, justificara cuánticamente la mezcla de estados de paridad opuesta.

Aunque hubo gran avance en cuanto a la descripción de tales transiciones entre estados de dicha paridad, desafortunadamente, no fue posible determinar los estados propios $4f^N$ debido a la falta de conocimientos sobre el producto tensorial en la década de 1940. En los años siguientes, Judd aprendió sobre las técnicas de producto tensorial y teoría de grupos de Lie que Racah había desarrollado a fines de la década de 1940, fue entonces, cuando comenzó a aplicar los principios teóricos matemáticos y grupales de Racah a las tierras raras logrando calcular los elementos de matriz reducidos del tensor de un solo electrón, que caracteriza la inducción de dipolo eléctrico. El trabajo de Judd durante esta década condujo a su artículo de 1962 sobre las intensidades de absorción óptica de iones de tierras raras [1].

Independientemente, el estudiante de Wybourne George Ofelt había desarrollado un modelo de las intensidades de los espectros de cristal de iones de tierras raras [2] que era estructuralmente similar al de Judd. Juntas las propuestas de Judd y Ofelt se conocieron como la teoría de Judd-Ofelt, un término que fue acuñado por primera vez por Weber en 1967 [5].

El gran atractivo de esta teoría es la capacidad para predecir las intensidades de absorción y fluorescencia, tiempos de vida radiativos de los estados excitados, probabilidades de emisión radiativa, distribución de la fluorescencia y eficiencias cuánticas utilizando solo tres parámetros, Ω_t ($t = 2, 4, 6$), conocidos como los parámetros de intensidad JO. A su vez, los parámetros $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ son obtenidos de un análisis sistemático del espectro de absorción de los iones de TR^{3+} a temperatura ambiente. El capítulo presenta conceptualmente la teoría JO, así como la metodología empleada para analizar el comportamiento radiativo del sistema BTNM:Dy^{3+} vidrio de interés.

1.2 Teoría JO

El Hamiltoniano propuesto por la Teoría JO está constituido por el Hamiltoniano del ión libre (H_f) al cual se adiciona el potencial del campo ligando (V_{CL}) para considerar la mezcla de estados $4f$ con los estados de la configuración inmediata superior $5d$:

$$H = H_f + V_{CL} \dots \dots \dots (1.1)$$

El concepto de ion libre supone al ion de TR^{3+} aislado del medio, por tanto, el sistema está constituido por un núcleo atómico y por un número de electrones que depende del estado de ionización. El H_f fue construido desde la aproximación de campo débil debido al blindaje de los electrones $4f$ por capas más externas, así, la energía de un electrón de este sistema es resultado de diversas interacciones:

$$H_f = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i \cdot l_i) \dots (1.2)$$

El primer término es la energía cinética de los electrones del sistema, el segundo corresponde a la interacción Coulombiana de los electrones del ión con el núcleo, el tercer término es la

energía potencial de repulsión entre pares de electrones $4f$ que llamaremos H_c , y el último término es la interacción espín-órbita (SO por sus siglas en inglés: Spin-Orbit) denominado H_{SO} . El H_{SO} adquiere importancia en sistemas multielectrónicos debido a la intensificación de los efectos magnéticos. Como consecuencia, el H_{SO} en la aproximación de campo débil, acopla los momentos angulares totales orbital (L) y de espín (S) de los electrones $4f$ en el momento angular total $J = L + S$ por lo que esta interacción es independiente del entorno químico. Los tres primeros términos se trabajan en la aproximación de campo central, H_0 [7], y las otras dos contribuciones se adicionan como perturbación al H_f . El H_0 mantiene una función de onda separable $\Psi(n, l) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ como consecuencia de la aproximación de campo central.

Los estados debidos al H_{SO} son calculados en la aproximación intermedia RS [7] por lo que los números cuánticos de los estados son una combinación lineal de estados RS . El H_f desdobra los niveles RS hasta $2^{S+1}L$ pero aún presentan degeneración en las proyecciones M_J considerando estados puros $4f$. Finalmente, la adición del V_{CL} como perturbación al H_f , logra romper la degeneración en M_J al incorporar estados de paridad opuesta a la de los estados $4f$ provenientes de la configuración $5d$. Con la información presentada, el H (1.1) puede resumirse finalmente como:

$$H = H_0 + H_{SO} + V_{CL} \dots \dots \dots (1.3)$$

La parte radial de las funciones de onda $\Psi(n, l) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ del H (1.2) da cuenta de la interacción entre los electrones $4f$ y los electrones del campo ligando vía la propagación de la perturbación vibracional a la que se ven expuestos los electrones de los orbitales más externos del ión ($[Xe]4f^9$, hasta llegar a la $5d$). La parte angular compete exclusivamente a interacciones entre los momentos angulares de los electrones $4f$, H_{SO} . Es relevante mencionar que el $H(1.2)$ sólo considera procesos radiativos. Las interacciones del ión Dy^{3+} ($4f^9$) son esquematizadas en la Figura 1.1 para una mejor comprensión.

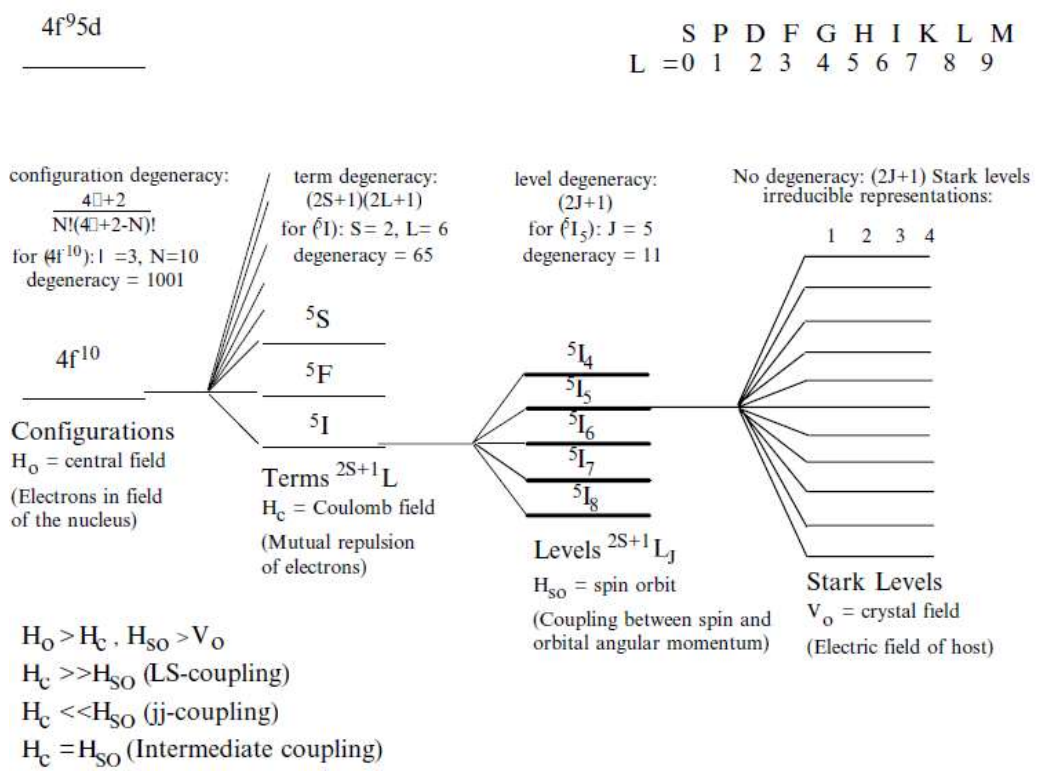


Fig. 1.1 Desdoblamiento del estado basal del ión Dy^{3+} debido a las diferentes interacciones [8].

Como ya ha sido mencionado, la Teoría JO ha sido utilizada exitosamente durante casi seis décadas para la obtención de los parámetros espectroscópicos que permiten evaluar el comportamiento radiativo y la posibilidad de acción láser de los iones de TR^{3+} en función de las propiedades estructurales de la matriz que los aloja mediante los tres parámetros de intensidad JO: $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$. El parámetro Ω_2 proporciona información sobre el grado de pérdida centrosimétrica de los sitios² así como el grado de covalencia de los enlaces del ión ópticamente activo con el campo ligando. En tanto que el parámetro Ω_6 revela el grado de acoplamiento vibracional ión-red (acoplamiento electrón-fonón) del cual depende la mezcla de estados de paridad opuesta que relajan la Regla de Laporte. Desgraciadamente la información que proporciona el parámetro Ω_4 no se encuentra bien definida. La mayoría de los autores lo relacionan con el parámetro Ω_6 para estimar el grado de rigidez del material anfitrión y con ello, estimar el grado de empaquetamiento.

² El sitio de TR^{3+} , también llamado complejo de TR^{3+} , es la molécula que contiene al ión de TR^{3+} .

1.3 Metodología JO

La teoría JO ha sido adaptada para determinar los principales parámetros espectroscópicos de interés de los iones de TR³⁺ a partir de los espectros de absorción y fluorescencia, los cuales son listados a continuación.

1.3.1 Parámetros espectroscópicos de absorción

La fuerza del oscilador dipolar eléctrico, f_{de} (cm²), cuantifica el impulso de la contribución por dipolo eléctrico de la radiación de bombeo para la realización de las transiciones de absorción del ión:

$$f_{de}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \chi_{de} \frac{S_{de}}{e^2} \dots\dots\dots (1.4)$$

Donde J y J' son el estado basal y excitado respectivamente, e es la carga del electrón en unidades de Deby (4.083 x 10⁻¹⁰ esu), m es la masa del electrón (1.674 x 10⁻²⁸ kg), c es la velocidad de la luz en el vacío (3.00 x 10¹⁰ cm/s), λ es la longitud de onda (pico o baricentro) de la banda observada, h es la constante de Planck (6.63 x 10⁻²⁷ ergs·s), $2J + 1$ es la multiplicidad del estado basal (proyecciones M_J), y χ_{de} es la corrección al índice de refracción por el campo eléctrico de los ligandos por interacción dipolar eléctrica. La corrección al campo ligando por dipolo eléctrico χ_{de} es presentado en la ecuación (1.4) más adelante.

El parámetro espectroscópico que cuantifica la intensidad que alcanza la banda de absorción para una transición dipolar eléctrica, S_{de} , está expresado como [9]:

$$S_{de}(J \rightarrow J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle J || U^{(t)} || J' \rangle|^2 \dots\dots\dots (1.5)$$

Expresión en términos de los parámetros JO, Ω_t ($t = 2, 4$ y 6), y de los elementos de matriz doblemente reducidos $|\langle J || U^{(t)} || J' \rangle|^2$ donde $U^{(t)}$ es el operador tensorial unitario de rango t con $\langle J |$ y $| J' \rangle$ estados perturbados inicial y final, respectivamente, de la transición, como se acostumbra declararlos en espectroscopía luminiscente de iones de TR³⁺. Estos estados representan los estados del Hamiltoniano (1.3) que son denominados también como $\langle A |$ y $| B \rangle$

en el Anexo, y que cuyos números cuánticos son una combinación lineal de aquéllos que identifican a los estados puros del Hamiltoniano del ión libre (1.2) $\Psi(n, l) = R(r)Y(\theta, \varphi)$. Estos elementos de matriz son obtenidos resolviendo las integrales radiales de interacción entre los electrones $4f$ con el grupo de ligandos que compete a la parte radial de la función de onda del Hamiltoniano, por lo que las f_{de} son fuertemente dependientes del entorno químico con valores promedio del orden de 10^{-6} cm^2 . Debido a la interacción de campo débil de los electrones $4f$ con el entorno químico, las energías de los niveles $4f$, así como los elementos de matriz doblemente reducidos varían muy poco, por lo que éstos últimos pueden ser tomados de los reportados en la literatura. Los usados en el presente trabajo corresponden a los reportados en la referencia [14].

En tanto que la expresión para la intensidad experimenta, S_{exp} es [9]

$$S_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)\chi_{de}}{8\pi^3 N \lambda e^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots (1.6)$$

Con $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ la absorción integrada en términos del Coeficiente de Absorción Óptica (C.A.O.), $\alpha(\lambda)(\text{cm}^{-1})$ y N es la concentración de iones de TR^{3+} (iones/ cm^3) la cual puede ser determinada de la densidad y pesos moleculares de la muestra.

Los parámetros de intensidad Ω_t ($t = 2, 4, 6$) fueron obtenidos en el presente trabajo, por medio de un ajuste por mínimos cuadrados entre las intensidades experimentales S_{exp} (1.6) y los elementos de matriz doblemente reducidos $|\langle J || U^{(t)} || J' \rangle|^2$, ver [Anexo]. Sin embargo, el ajuste también puede ser realizado entre la fuerza del oscilador calculada f_{de} (1.4) y la fuerza del oscilador experimental, $f_{exp}(\text{cm}^2)$ cuya expresión es:

$$f_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{4\varepsilon_0 mc^2}{Ne^2 \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots (1.7)$$

Donde ε_0 es la constante dieléctrica en el vacío ($8.85 \times 10^{-21} \text{ C}^2/\text{dinas} \cdot \text{cm}^2$). Debido a que la f_{exp} (1.7) y la S_{exp} (1.6) pueden contener contribución dipolar magnética, se deben de

sustraer la fuerza del oscilador dipolar magnético, f_{dm} del orden de (10^{-8}cm^2), y la intensidad de la transición por dipolo magnético, S_{dm} de (1.4) y (1.5) respectivamente, siempre que la transición $J \rightarrow J'$ verifique las reglas de selección [11]:

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0; \Delta J = 0, \pm 1 \text{ con } J = 0 \leftrightarrow J' = 0 \text{ prohibida....(1.8)}$$

La expresión para el cálculo de la fuerza del oscilador dipolar magnético, f_{dm} (cm^2), es [10]:

$$f_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \left[\chi_{dm} \frac{S_{dm}}{e^2} \right] \dots\dots\dots(1.9)$$

La expresión para la intensidad de la banda por contribución dipolar magnética, S_{dm} , [10] es:

$$S_{dm}(J \rightarrow J') = \left[\frac{eh}{4\pi mc} \right]^2 |\langle J || \hat{L} + 2\hat{S} || J' \rangle|^2 \dots\dots\dots(1.10),$$

donde $\hat{L} + 2\hat{S}$ es el operador dipolar magnético y $|\langle J || \hat{L} + 2\hat{S} || J' \rangle|^2$ son los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos por interacción con dipolo magnético pueden ser calculados directamente con las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) de la referencia [11]. Debido a que el H_{SO} del H (1.2) compete sólo a la parte angular de la función de onda, las f_{dm} (1.9), y las S_{dm} (1.10) son independientes del entorno químico.

Las correcciones por contribución dipolar eléctrica y magnética al índice de refracción por el campo ligando son:

$$\chi_{de} = \frac{(n^2+2)^2}{9n} \dots\dots\dots(1.11)$$

$$\chi_{dm} = n \dots\dots\dots(1.12),$$

donde n es el índice de refracción del material.

La calidad del ajuste JO es verificado por la relación:

$$rms = \sqrt{\frac{\Sigma(desviaciones^2)}{No.de niveles - No.de parámetros}} \dots\dots\dots (1.13)$$

1.3.2 Parámetros espectroscópicos de fluorescencia

En este apartado se listan las expresiones JO para determinar los principales parámetros espectroscópicos de fluorescencia de los iones de TR³⁺ obtenidos con los parámetros de intensidad JO, Ω_2 , Ω_4 , y Ω_6 y las bandas observadas en los espectros de absorción y emisión.

La expresión para la probabilidad de transición radiativa desde un estado inicial J hacia un estado final J' por radiación dipolar eléctrica, $A_{de}(s^{-1})$ [9], es:

$$A_{de}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2 n(n^2+2)^2}{3h(2J+1)\lambda^3 \cdot 9} S_{de} \dots\dots\dots (1.14)$$

La expresión análoga para el cálculo de la probabilidad de transición radiativa $J \rightarrow J'$ por dipolo magnético, $A_{dm}(s^{-1})$ [12], es:

$$A_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{2\pi e^2 n^2}{m_e c \lambda^2 \epsilon_0} f_{dm} \dots\dots\dots (1.15)$$

Por consiguiente, la probabilidad de transición radiativa total es la suma de ambas probabilidades para la transición $J \rightarrow J'$ [13].

$$A(J \rightarrow J') = A_{de} + A_{dm} \dots\dots\dots (1.16)$$

Este es un parámetro de referencia para estimar si el decaimiento puede ser estimulado toda vez que se evalúa la posibilidad de ser radiativa cuando presenta un valor elevado.

El coeficiente de distribución de la fluorescencia (β : fluorescence branching ratio) es una medida fraccionara que estima la intensidad que desplegará la fluorescencia de transiciones desde un estado inicial J hacia todos los posibles estados inferiores J' por lo que β se define como el cociente entre la probabilidad de transición radiativa $J \rightarrow J'$ (1.16) y el total de probabilidades de todos los posibles decaimientos radiativos desde el mismo nivel J , $\sum_{J'} A(J \rightarrow J')$ [9]:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots \dots \dots (1.17)$$

La vida media radiativa, $\tau_r(s)$, de los niveles emisores puede ser determinada del inverso de la probabilidad total de emisión radiativa A (1.16):

$$\tau_r(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \dots \dots \dots (1.18)$$

La eficiencia cuántica, η , del nivel emisor J es el cociente entre la vida media de fluorescencia, $\tau_m(s)$ y la vida media radiativa, $\tau_r(s)$, [10]:

$$\eta(J) = \frac{\tau_m}{\tau_r} \dots \dots \dots (1.19)$$

Este valor puede ser reportado en porcentaje o con referencia a la unidad.

1.4 Referencias

- [1] Judd B.R., *Phys. Rev.* **127** (1962) 750
- [2] Ofelt G.S., *Chem J. Phys.* **37** (1962) 511
- [3] Gladstone J.H. “On the use of the primis in qualitative analysis”, *Quart. Journ. Chem. Soc.* **10** (1858) 79.
- [4] Becquerel J., *Rodium* **4** (1929) 238.
- [5] Berthe H. and Spelding F.H. *Phys Rev.* **12** (1937) 454.
- [6] Van Vleck J.H., *J. Phys. Chem.* **41** (1937) 67.
- [7] Peacock R.D., “The intensities of lanthanides f-f transitions. Structure and bonding” (1975) Springer, New York 22, U.S.A.
- [8] Walsh B.M., “Judd-ofelt theory: principles and practices”, B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*, Springer Verlag (2006) 403.
- [9] Sardar D.K., “Spectroscopic Properties of Nd³⁺ in CaF₂”, R. C. Velarde-Montecinos, and S. Vizcarra, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **136** (1993) 555.
- [10] Amin J., Dussardier B., Schweizer T., and Hempstead M., “Spectroscopic analysis of Er³⁺ transitions in lithium niobate”, *Journal of luminescence*, **69** (1996) 17.
- [11] Carnall W.T., Fields P. R. and Wybourne B.G., “Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺”, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3797.
- [12] Kaminskii A.A., “Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes” (1996) CRC Press, Florida.
- [13] Upendra Kumar K., Prathysha V.A., Babu P., Jayasankar C.K., Joshi A.S., Speghini A., Bettinelli M., “Fluorescence properties of Nd³⁺-doped tellurite glasses”, *Spectrochim. Acta A*, **67** (2007) 702.
- [14] Jayasankar C.K. and Rukmini E. “Spectroscopic investigations of Dy³⁺ ions in borosulphate glasses”. *Physica B.* **240** (1997) 273-288.

Capítulo 2

CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LOS IONES DE TR³⁺

2.1 Introducción

Las propiedades de diversa naturaleza que exhiben los materiales constituyen el desarrollo tecnológico de la humanidad impactando en la historia y evolución del hombre. Este desarrollo se basa en la búsqueda de nuevos materiales cuyas propiedades mejoren la calidad de vida. En este contexto, el diseño y aplicación de nuevos materiales dopados con iones de TR³⁺ desempeñan un papel fundamental en el desarrollo de la tecnología fotónica.

Los iones de TR³⁺ han sido, sin lugar a duda, los elementos que mayor incidencia han tenido en la preparación de nuevos materiales para fabricación de equipos de sonido, pantallas y lámparas fluorescentes de alta brillantez, imanes permanentes, catalizadores, entre otras aplicaciones. En particular, los iones de TR³⁺ han permitido la fabricación de materiales ópticos³ de alta calidad útiles en iluminación, producción de láseres, pigmentos y fibra óptica [1,2]. Por tal motivo el presente capítulo brinda información sobre las principales propiedades físicas y químicas de los iones TR³⁺.

2.2 Configuración electrónica de los iones de TR³⁺

Para comprender las propiedades físicas y químicas de los átomos es preciso conocer su configuración electrónica, es decir, la forma en que están distribuidos los electrones entre los orbitales atómicos propios del sistema.

La serie de los lantánidos consta de los elementos comprendidos entre el Lantano (La), con número atómico 57, y el Lutecio (Lu), cuyo número atómico es 71. Dentro de esta serie se encuentran los elementos de TR también llamados metales de transición⁴. Las propiedades de las TR están íntimamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas. La configuración general que presentan es $[Xe]4f^N 6s^2 5d^1$, con N desde 0 hasta 14. Sin embargo,

³ Un material óptico se define como un sólido que presenta fenómenos de interacción radiación-materia (absorción, emisión, etc...).

⁴ El elemento Lantano (La) es un metal de transición con orbital de valencia 5d.

las TR en estado natural aparecen siempre combinadas con oxígenos formando óxidos de valencia 3+, por ello el estado de valencia más estable es el triplemente ionizado, estado que los nombra iones trivalentes de Tierras Raras con configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^N$, lo que implica que las propiedades que representan estos elementos van a depender de las características de los orbitales $4f$, ya que a medida que se agregan más protones al núcleo, los orbitales $4f$ se contraen rápidamente volviéndose más estables que el orbital $5d$. Esta es la llamada “contracción lantánida” derivado de la configuración electrónica $4f$ que consiste en la disminución progresiva y gradual tanto de los radios atómicos como de los radios de los iones de TR^{3+} al aumentar el número atómico (Z), ver Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Elemento, símbolo químico, número atómico (Z), configuración electrónica atómica ($\text{TR}[\text{Xe}]$), configuración electrónica con triple ionización ($\text{TR}^{3+}[\text{Xe}]$), término del estado basal, espín y radio iónico [2].

| <i>Elemento</i> | <i>Símbolo</i> | <i>Z</i> | <i>TR[Xe]</i> | <i>TR³⁺[Xe]</i> | Estado basal | <i>Radio iónico</i> |
|-----------------|----------------|----------|---------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|
| Lantano | La | 57 | $4f^0 6s^2 5d^1$ | $4f^0$ | $^1\text{S}_0$ | 1.15 |
| Cerio | Ce | 58 | $4f^1 6s^2 5d^1$ | $4f^1$ | $^2\text{F}_{5/2}$ | 1.02 |
| Praseodimio | Pr | 59 | $4f^3 6s^2$ | $4f^2$ | $^3\text{H}_4$ | 1.00 |
| Neodimio | Nd | 60 | $4f^4 6s^2$ | $4f^3$ | $^4\text{I}_{9/2}$ | 0.99 |
| Prometio | Pm | 61 | $4f^5 6s^2$ | $4f^4$ | $^5\text{L}_4$ | 0.98 |
| Samario | Sm | 62 | $4f^6 6s^2$ | $4f^5$ | $^6\text{H}_{5/2}$ | 0.97 |
| Europio | Eu | 63 | $4f^7 6s^2$ | $4f^6$ | $^7\text{F}_0$ | 0.97 |
| Gadolinio | Gd | 64 | $4f^7 6s^2 5d^1$ | $4f^7$ | $^8\text{S}_{7/2}$ | 0.97 |
| Terbio | Tb | 65 | $4f^9 6s^2$ | $4f^8$ | $^7\text{F}_6$ | 1.00 |
| Disprobio | Dy | 66 | $4f^{10} 6s^2$ | $4f^9$ | $^6\text{H}_{15/2}$ | 0.99 |
| Holmio | Ho | 67 | $4f^{11} 6s^2$ | $4f^{10}$ | $^5\text{I}_8$ | 0.97 |
| Erbio | Er | 68 | $4f^{12} 6s^2$ | $4f^{11}$ | $^4\text{I}_{15/2}$ | 0.96 |
| Tulio | Tm | 69 | $4f^{13} 6s^2$ | $4f^{12}$ | $^3\text{H}_6$ | 0.95 |
| Yterbio | Yb | 70 | $4f^{14} 6s^2$ | $4f^{13}$ | $^2\text{F}_{7/2}$ | 0.94 |
| Lutecio | Lu | 71 | $4f^{14} 6s^2 5d^1$ | $4f^{14}$ | $^1\text{S}_0$ | 0.93 |

De acuerdo al orden de Aufbau, ver Figura 2.1, cuando la capa $4f$ se está llenando, las capas más externas $5s^2$ y $5p^6$ se encuentran completamente ocupadas, en tanto que la capa $5d$ se encuentra con un solo electrón ($5d^1$) en algunos casos y vacía en otros ($5d$), ver Tabla 2.1

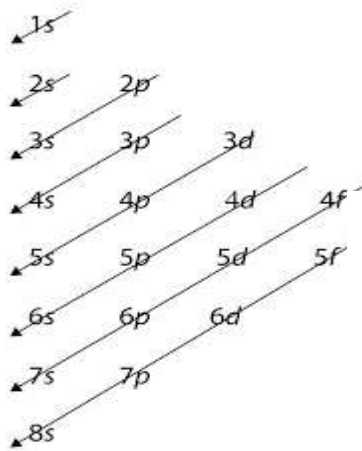


Fig. 2.1 Orden de Aufbau para el llenado de los subniveles atómicos en un átomo polielectrónico. Comenzando con el orbital $1s$ y continuando hacia abajo siguiendo la dirección de las flechas. Así, el orden de llenado es: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$

La característica relevante que presentan los electrones $4f$ asociada con el ordenamiento en el llenado de los orbitales que origina el efecto de “apantallamiento” por los electrones más externos de las capas $5s^2$ y $5p^6$, y con la contracción de los radios iónicos al aumentar la carga nuclear efectiva⁵, es que los orbitales $4f$ experimentan mayor acercamiento hacia el núcleo por fuerte atracción Coulombiana induciendo la penetración de los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ en la capa $4f$, ver Figura 2.2.

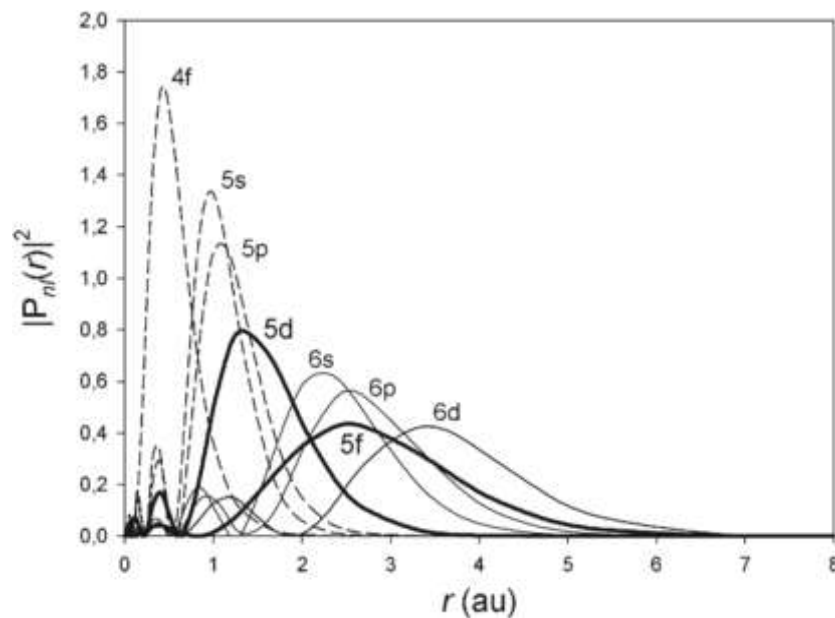


Fig. 2.2 Representación de densidades de distribución radial $P^2(r)$ respecto del núcleo (r) de los orbitales $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$, $5f$, $6p$ y $6d$ de los electrones de Gd^{3+} [3]. El orbital $5d$ parcialmente vacío, muestra una parcial región de traslape con la capa $4f$.

⁵ Se le llama carga nuclear efectiva a la diferencia entre la carga nuclear neta, que depende del número atómico del elemento, y la constante del efecto pantalla s que proporciona la fuerza real que ejerce el núcleo sobre un electrón en particular.

Como los electrones $4f$ están más "adentro" que los electrones en las capas $5s$ y $5p$, los iones de TR^{3+} presentan un comportamiento análogo al de un átomo aislado, es decir, los orbitales $4f$ penetran el núcleo de Xenón de manera apreciable, debido a esto, no pueden superponerse con los orbitales de los ligandos y, por consiguiente, no participan significativamente en los enlaces. En consecuencia, los iones de TR^{3+} exhiben propiedades similares entre sí que no se observan en otros elementos. La implicación inmediata del aislamiento de la capa $4f$, es la posibilidad de que los iones de TR^{3+} realicen transiciones electrónicas intraconfiguracionales de manera similar a las que realizan los electrones entre los estados propios de un sistema atómico aislado, es decir, transiciones entre diferentes configuraciones. Por tanto, la interacción de los electrones $4f$ con el entorno químico, también llamado campo cristalino⁶ o campo ligando, es débil, pero con una intensidad suficiente para "forzar" transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. La energía de las transiciones interconfiguracionales $4f - 4f$ se encuentra dentro del rango espectral óptico, es decir, son transiciones electrónicas o radiativas. Experimentalmente, la similitud con las transiciones atómicas de las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$, se observa en los espectros de luminiscencia (absorción, excitación y emisión) donde las bandas se despliegan con anchos de banda estrechos y de perfil muy afilado. En resumen, las propiedades espectroscópicas que exhiben los iones de TR^{3+} en los compuestos en que forman parte, queda definido por su muy particular configuración electrónica. Como se indicó en el Capítulo 1, las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ "forzadas" o débilmente permitidas en el rango óptico, son impulsadas básicamente por dipolo eléctrico [4], por consiguiente, la interacción eléctrica es fuertemente dependiente del campo ligando. Contrariamente, las interacciones magnéticas que contribuyen a los procesos radiativos de los iones de TR^{3+} , son debidas básicamente por dipolo magnético y son totalmente independientes del campo ligando ya que se encuentran en función del acoplamiento espín-órbita de los electrones $4f$ para un sistema polielectrónico.

2.3 Principales aplicaciones de los iones de TR^{3+}

Las principales aplicaciones debidas a las propiedades ópticas y magnéticas de los iones de TR^{3+} en compuestos sólidos o en solución, son mostradas a continuación.

⁶ Históricamente se ha denominado Campo Cristalino al conjunto de ligandos del ión de TR^{3+} porque los primeros estudios sobre las capacidades ópticas de estos iones se realizaron en cristales. El término más general es Campo Ligando porque abarca a sólidos desordenados, ordenados e inclusive a soluciones.

2.3.1 Láseres

La producción de luz coherente, derivada de las propiedades espectroscópicas de los iones de TR^{3+} como la estrechez y afilamiento de las bandas de emisión $4f - 4f$, el gran número de niveles de energía asociada a las configuraciones electrónicas $4f^N$, y de los tiempos de desintegración prolongados de específicos niveles electrónicos, les hace susceptibles de ser utilizados como sistema láser. Es decir, los iones de TR^{3+} inmersos en medios sólidos o en solución, son excelentes fuentes de radiación monocromática de alta intensidad, coherente y direccional. Algunas de sus principales aplicaciones son:

1.- Investigación para espectroscopia óptica, ablación láser, producción de plasma, fusión láser mediante la producción de pulsos láser ultracortos en tiempos de femto y attosegundos por emisión de Rayos X característicos de muy alta energía [6].

2.- Procesamiento de materiales (cortado, perforado, moldeado y soldado) útiles en la industria de metales. Por ejemplo, el procesamiento de choque láser (LSP: laser shock processing) que consiste en irradiar un objetivo metálico con una luz láser corta e intensa para generar una deformación plástica y un fortalecimiento de la superficie del material [7].

3.- Comunicación digital para la transmisión de información densa con mínima pérdida de potencia de señal. Significativa eficiencia para cómputo de alta velocidad [2].

4.- Aplicaciones militares para la producción de detectores ópticos útiles en la localización de blancos, por ejemplo.

2.3.2 Materiales luminiscentes

La intensidad, monocromaticidad y coherencia de la fluorescencia de los iones ópticamente activos de TR^{3+} continúa siendo empleada en la fabricación de pantallas, lámparas fluorescentes y dispositivos de iluminación ya que proporciona alta resolución y brillantez de especial atención en la imagenología clínica basada en medios de contraste, de la cual depende no sólo la detección temprana de mortales patologías, sino la precisión en el diagnóstico médico, la fabricación de sondas luminiscentes basadas en iones de TR^{3+} útiles en la investigación de sistemas químicos o biológicos [5], y en general, para la producción de dispositivos optoelectrónicos de actual demanda en tecnología fotónica.

2.3.3 Imanes permanentes

Los iones de TR^{4+} , TR^{2+} y especialmente los iones de TR^{3+} ofrecen una alternativa decisiva en la mejora de las propiedades exclusivas de los imanes ya que poseen propiedades magnéticas excepcionales [8]. Los momentos magnéticos intrínsecos de la mayoría de los iones de TR superan a los de los elementos de transición clásicos como el hierro, cobalto y níquel. Las propiedades magnéticas de estos iones TR^{4+} , TR^{3+} y TR^{2+} , permiten la elaboración de imanes con la capacidad de almacenar energías elevadas en un volumen pequeño, originando así la miniaturización de dispositivos magnéticos. Dichos imanes han sido utilizados en la fabricación de dispositivos de consumo de mercado masivo, por ejemplo, unidades de disco de computadora, videocámaras, reproductores de CD y DVD, etc. No obstante, también es importante destacar la aplicación a vehículos de energía solar, dispositivos médicos, aeroespaciales, turbinas de alta velocidad y generador de viento de transmisión directa de baja velocidad entre otras [9].

A continuación, se listan otras aplicaciones de los iones de TR^{3+} , en adición a las ya mencionadas, de relevante interés en la industria:

- Recubrimiento en aleaciones.
- Conductores iónicos.
- Pulido de vidrio
- Absorbentes de neutrones

En el campo de la Ciencia de Materiales, los iones TR^{3+} son objeto de estudio para proponer nuevos materiales con innovadoras propiedades físicas y químicas que impacten en el vertiginoso desarrollo de la actual tecnología fotónica.

2.4 Referencias

- [1] Righini G. C. and Ferrari M., “Photoluminescence of rare-earth-doped glasses” *Rivista Del Nuovo Cimento*, **28** (2005) 2.
- [2] Tanabe S., “Photonics Based on Wavelength Integration and Manipulation”, *IPAP Books* (2005)101–112.
- [3] Kratochvílová Marie, Tesis: Studium magnetismu vrstevnatých tetragonálních sloučenin na bázi vzácných zemin a uranu. Univerzita Karlova v Praze Matematicko-fyzikální fakulta (2015) 8.
- [4] Cotton S., “Lanthanide and Actinide Chemistry” (2006), John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido
- [5] de Sá G. F., Malta O. L., de Mello Donegá C., Simas A. M., Longo R. L., Santa-Cruz P. A., da Silva Jr E. F., *Coord. Chem. Rev.*, **196** (2000) 165.
- [6] Drescher M., Hentschel M., Kienberger R., Tempea G., Spielmann C., Reider G.A., Corkum P.B., Krausz F., *Science*, **291** (2001) 1923.
- [7] Peyre P., Fabbro R., Berthe L. and Dubouchet C., “Laser shock processing of materials, physical processes involved and examples of applications”. *Journal of laser applications* **8** (1996), 135-141
- [8] Nesbitt E. A. and Wernick J. H.. “Rare Earth Permanent Magnets” (1973), Murray Hill, New Jersey.
- [9] Hanitsch R., Mag J. and Mag G. *Mat*, **80** (1989) 119.

Capítulo 3

SÓLIDOS CRISTALINOS Y AMORFOS

3.1 Introducción

Como se sabe, la fluorescencia de iones de TR^{3+} se ve reducida por los procesos no radiativos generados en las matrices sólidas, en especial en las matrices de estructura desordenada por el gran número de sitios de iones de TR^{3+} no equivalentes presentes. Sin embargo, esta coexistencia de múltiples sitios diferentes es la propiedad estructural del medio amorfo responsable de ampliar el ancho de banda de las emisiones de los iones de TR^{3+} , característica requerida para amplificación óptica paramétrica y acción láser que promueven. En consecuencia, es preciso considerar medios amorfos de gran extensión espectral de transparencia (ultravioleta-visible-infrarrojo medio: UV-Vis-IRM) que al mismo tiempo exhiban una baja producción de infrarrojos para inhibir la dispersión de energía radiativa por calor. En este sentido, las matrices vítreas boroteluritas son idóneas para amplificación óptica de los iones de TR^{3+} ya que exhiben: (1) bajas pérdidas de radiación de bombeo revelando una alta sección eficaz de absorción derivada de la diversidad de sitios [1]; (2) gran capacidad para modular el medio de ganancia [2]; y (3) amplio bandgap óptico. Básicamente estas propiedades del medio amorfo han impulsado el desarrollo de la tecnología fotónica útil en telecomunicación de alta densidad [2], cómputo ultrarrápido [3], y la eficiencia en iluminación e imagenología asociada a la alta brillantez de su fluorescencia [4], de manera relevante, la espectroscopia de femto y attosegundos por emisión de Rayos-X característicos de muy alta energía, han sido logradas con el uso de materiales preamplificadores ópticos basados en iones de TR^{3+} [5]. Tales materiales son mejor conocidos como amplificadores paramétricos de TR^{3+} .

Por tanto, es preciso conocer las formas específicas en que se agrupan y distribuyen en el material los átomos y moléculas ya que las propiedades espectroscópicas del ión de TR^{3+} dependen del arreglo molecular que exhibe la matriz que los aloja. Las posibles configuraciones de la mínima unidad molecular de la matriz, sus distribuciones a lo largo del material, y las principales características de los arreglos estructurales que determinan a los sólidos cristalinos y amorfos, son discutidas en el presente capítulo.

3.2 Estructura y propiedades de los sólidos cristalinos y amorfos.

El término sólido describe un estado de la materia en el que los átomos, iones o moléculas que lo componen se encuentran tan compactados que sus movimientos de traslación y rotación se verifican idéntica y simultáneamente debido a la muy limitada libertad de movimiento. Atendiendo al tipo de enlace, configuración y distribución molecular, los sólidos se clasifican en general, en cristalinos o amorfos. Las propiedades físicas que exhiben estos dos tipos de arreglos estructurales fundamentales de los sólidos determinan las propiedades espectroscópicas de los iones de TR^{3+} .

Se sabe que la estructura más estable de un sólido es la que presenta el “empaquetamiento” molecular más compacto. Esta mínima configuración espacial de las moléculas, componentes del sólido, pueden ser confinadas en un espacio denominado celda. La celda que contiene a la mínima unidad estructural del material puede ser plana o tridimensional. En términos generales, las celdas unitarias tridimensionales promueven ordenamiento reticular. En oposición, las celdas unitarias planas promueven desorden reticular. La celda tridimensional es susceptible de presentarse en forma de paralelepípedo regular de minúsculas dimensiones denominada celda unitaria. En los cristales, la repetición de unidades estructurales tridimensionales idénticas asegura la periodicidad de aparición continua de celdas tridimensionales iguales que finalmente formarán una red ordenada conocida como red cristalina, ver Figura 3.1. Esta forma de un paralelepípedo regular que presentan las celdas permite que compartan mutuamente vértices, aristas o planos adyacentes habilitando la reproducción de la red cristalina [8] mediante operaciones puntuales de traslación de sus vectores base [9], haciendo que se divida el espacio en volúmenes iguales. Debido a este arreglo ordenado de celdas, los efectos de una perturbación en un sólido cristalino son de largo alcance, a lo largo de muchas distancias moleculares. En tanto que en los sólidos amorfos o no cristalinos las celdas son planas y presentan diferentes configuraciones, por tanto, no comparten vértices, aristas o planos adyacentes. Como no existe un ordenamiento y, por consiguiente, periodicidad de disposición de celdas en los sólidos amorfos, los efectos de una perturbación sólo alcanzan unas cuantas distancias moleculares, es decir, los efectos de una perturbación son de corto alcance. Se conoce que la estructura más estable de una molécula se determina por la cantidad de enlaces permitidos para el átomo o ión de interés

con otros átomos, iones o moléculas, llamado número de coordinación. El número de coordinación define entonces el entorno químico de un ión o átomo de interés permitiendo determinar si el “empaquetamiento” molecular presenta estructura espacial o plana y por ello, la reproducción periódica o no de las celdas unitarias que lo contienen.

Atendiendo a las simetrías posibles respecto a puntos, aristas o planos, de un átomo o ión de interés, Bravais demostró que cualquier red cristalina puede ser construida a partir de una celda unitaria estructuralmente equivalente. Bravais clasificó 14 posibles estructuras tridimensionales de celdas unitarias que pueden ser agrupadas en sistemas cristalinos afines conocidas como las redes de Bravais [8], ver Figura 3.2. Bravais enfatiza los puntos de la red situados en las caras o en los vértices de la celda con posibilidad de ser compartidos con otras celdas. Es preciso puntualizar que un cristal puede estar formado por más de un tipo de celda unitaria, es decir, por más de un tipo de mínima estructura molecular, sin embargo, existe siempre una celda unitaria dominante que asegura en el sólido un arreglo reticular ordenado. En los cristales, la estructura de cada celda corresponde a alguna de las celdas de Bravais mostradas en la Figura 3.2, por lo que el entorno químico de un ión o átomo de interés es mayoritariamente el mismo teniendo como primeros vecinos a otras celdas estructuralmente equivalentes con las que comparte puntos, aristas y superficies.

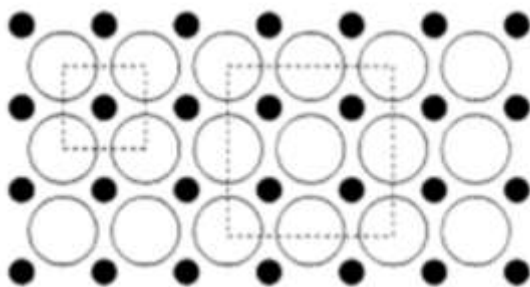


Fig. 3.1 Representación puntual de una celda unitaria en redes periódicas (●). Cualquier estructura periódica se puede construir a partir del desplazamiento de la celda unitaria.

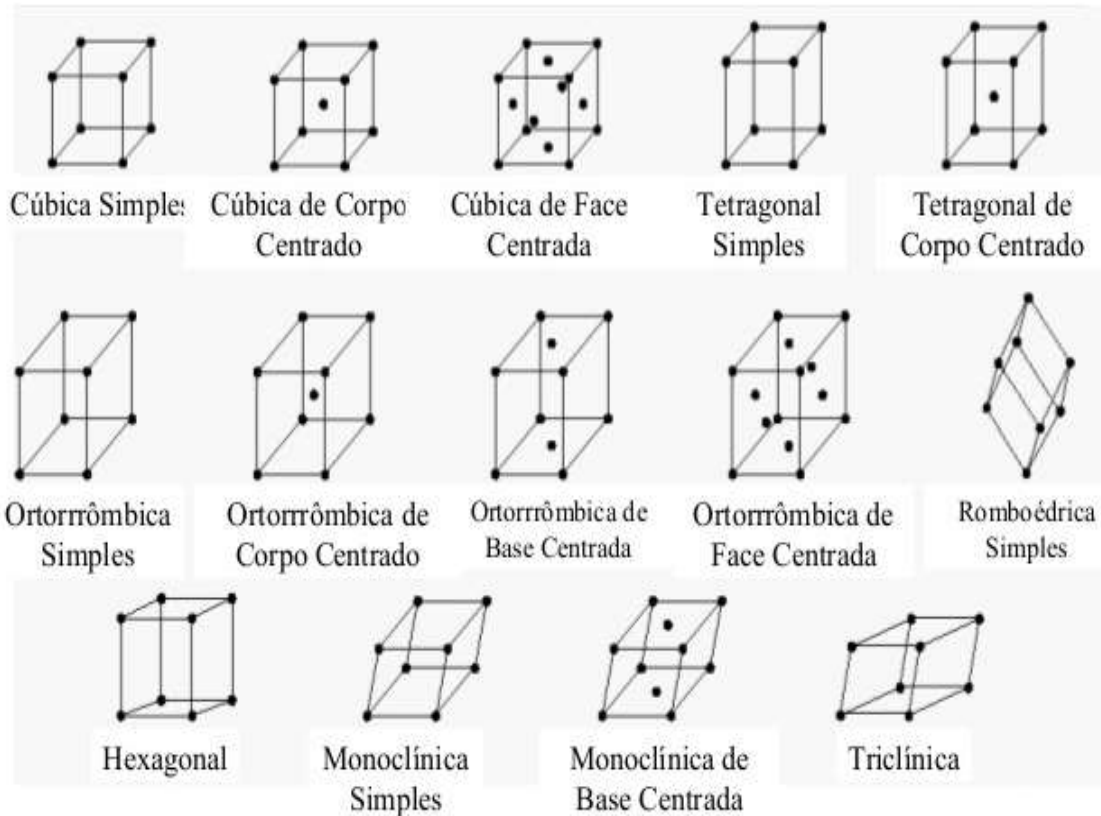


Fig. 3.2 Celdas unitarias de las 14 posibles redes de Bravais [10]

En contraste, en los sólidos amorfos también llamados sólidos no cristalinos, el entorno químico del ión o átomo de interés varía, por lo que este tipo de sólidos está constituido por celdas unitarias estructuralmente diferentes. Al no poder compartir puntos, aristas y superficie entre celdas continuas, se deduce que las moléculas que constituyen al sólido amorfo se forman con un escaso número de enlaces. Debido a un bajo número de coordinación, los ángulos formados por estos enlaces presentan pequeñas variaciones que se van acumulando a grandes distancias comprometiendo una configuración molecular plana. Por tanto, en los sólidos amorfos la configuración más probable del entorno químico es entonces, de celdas bidimensionales de las que se conocen cinco tipos [8]. Esta configuración plana induce un pobre grado de “empaquetamiento” molecular haciendo que los materiales amorfos sean menos rígidos que los cristales. Entre las matrices amorfas que más intensifican las propiedades ópticas no lineales de iones de TR^{3+} , se encuentran los vidrios, las cerámicas y los polímeros.

3.3 Leyes de Zachariasen

Existen varias teorías para describir las estructuras vítreas, sin embargo, la teoría más práctica para los fines particulares del presente trabajo, es la propuesta por Zachariasen, también llamada *Modelo del retículo al azar* [11]. Basado en las bandas difusas desplegadas en los diagramas de difracción de rayos X (RX) del silicio (SiO_4) vítreo, que ponían en evidencia un desorden geométrico dentro de su estructura, Zachariasen dedujo que los poliedros de oxígeno presentes en los óxidos cristalinos también se deberían encontrar en materiales vítreos, ver Figura 3.3, con la única diferencia de que estos poliedros (triángulos, tetraedros u octaedros) variaban en orientación espacial aleatoriamente cuando estaban presentes en los vidrios lo que provocaba que la estructura del vidrio silicato se convirtiera en no periódica y carente de simetría aunque con distribución uniforme. Una de las características de los vidrios más útiles para la producción de fluorescencia de los iones de TR^{3+} , es su naturaleza isotrópica⁷ como consecuencia de esta ausencia de simetría en la red, ver Figura 3.3 [11]. Derivado de tales experimentos Zachariasen clasificó por vez primera la estructura de los vidrios basados en óxidos.

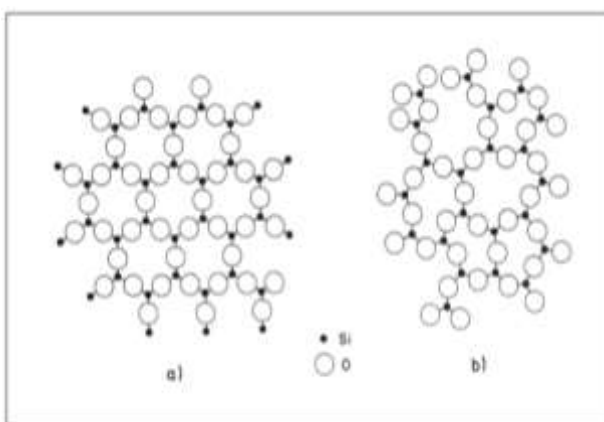


Fig. 3.3 Estructura a) ordenada y b) desordenada del silicio vítreo. La geometría del grupo poliédrico (SiO_4) es igual en una red periódica que en el silicio vítreo, pero difiere en orientación presentándose asimétrica en el arreglo amorfo lo que induce su carácter isotrópico.

Un vidrio, también se considera como una constitución de iones positivos y negativos (cationes y aniones) que se disponen de forma alternada formando así un “empaquetamiento” compacto. Este empaquetamiento depende de las condiciones geométricas y eléctricas, dado que cada ion positivo (catión) se rodea de un determinado número de iones

⁷ La naturaleza isotrópica de un sistema asegura que sus propiedades físicas son las mismas en cualquier dirección. Es decir, los materiales isotrópicos mantienen constantes sus propiedades físicas independientemente de la orientación de seguimiento, también son llamados materiales isotópos [11].

negativos(aniones) formando un conjunto denominada poliedro de coordinación. Zachariasen, partiendo de las ideas de Goldschmidt estable cuatro reglas para la formación vítrea de un óxido de fórmula general $AmOn$, es decir formador de vidrio teniendo en cuenta que una red aleatoria continua pudiera ser originada por la variación de los ángulos de enlace y una rotación en el ángulo entre poliedros adyacentes. Las reglas establecidas son las siguientes:

- 1.- El número de coordinación de aniones de oxígeno que rodea al catión A debe ser pequeño.
- 2.- No más de dos cationes de A están unidos a un anión de oxígeno.
- 3.- Los poliedros de oxígenos sólo pueden compartir vértices, no caras ni aristas.
- 4.- Al menos tres vértices de cada poliedro se comparten con otros poliedros.

Las tres primeras reglas, permiten que los poliedros de los cationes se orienten con libertad generando así una simetría irregular, de modo que la cuarta regla asegura que la simetría puede crecer en las tres dimensiones del espacio. Es importante mencionar que Zachariasen fue el primero en nombrar como iones formadores de una red a aquéllos que cumplen con las reglas antes enunciadas. Entre los formadores de vidrio más comunes están el silicio (Si), germanio (Ge), boro (B) y telurio (Te). También introdujo otro tipo de iones, los iones modificadores de red (no formadores), con la libertad de situarse en los huecos presentes a lo largo de la red vítrea sin ser parte de ésta, pero con la capacidad de romper la continuidad establecida por los iones formadores. La presencia de estos tipos de iones modifica significativamente las propiedades físicas y químicas del vidrio, ver Figura 3.4.

De la naturaleza amorfa de los vidrios, se infiere que un vidrio no requiere de composiciones estrictamente estequiométricas para su formación, por lo que es posible proponer una gran diversidad de composiciones simplemente variando las concentraciones de sus componentes fundamentales y/o la inclusión de diferentes iones modificadores, para reestructurar las propiedades físicas las cuales, a su vez, producirán variaciones en el comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} . Se deduce entonces, que un vidrio es capaz de modular las propiedades espectroscópicas de los iones TR^{3+} .

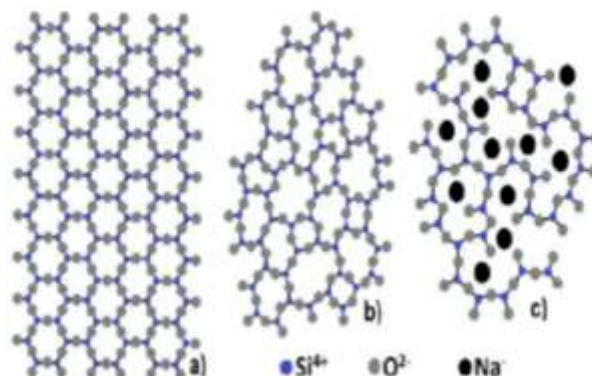


Fig. 3.4 Representación bidimensional de la estructura del Si por 3 Oxígenos [SiO_2]. a) estructura cristalina, b) vidrio de SiO_2 y c) vidrio de $\text{SiO}_2\text{-NaO}$.

3.4 Propiedades estructurales de los vidrios boroteluritas

De la gran variedad de vidrios disponibles, los vidrios más eficientes para incorporar iones de TR^{3+} son principalmente los vidrios basados en óxidos de silicio o vidrios silicatos (Si_2O_3), óxidos de boro o vidrios boratos (B_2O_3), y óxidos de germanio o germanatos (Ge_2O_3), porque además de ser excelentes formadores de vidrio, intensifican la respuesta radiativa no lineal de los iones de TR^{3+} . La tabla 3.1 presenta los parámetros de interés de algunos de los principales vidrios usados en la incorporación de iones de TR^{3+} .

Como ya se ha mencionado, la estructura de la red o matriz determina las características físicas y químicas que favorecen las propiedades espectroscópicas de los iones de TR^{3+} , con el fin de mejorar el rendimiento cuántico de las emisiones láser de los iones de TR^{3+} , así como la facilidad y bajo costo de fabricación de vidrios para amplificación paramétrica, la composición de la matriz de boro (B) con telurio (Te) es ampliamente propuesta por ser una de las más prometedoras para la producción de láseres de alto rendimiento así como la fabricación de dispositivos optoelectrónicos más eficientes. A continuación, se describen las estructuras y principales características de los vidrios basados en óxidos de boro, telurio y con la combinación de ambos, vidrios boroteluritas.

Tabla 3.1 Comparación de propiedades de vidrios teluritas, silicatos, fluoruros y calcogenuros [19].

| Propiedad Vidrio | Teluritas | Silicatos | Fluoruros | Calcogenuros |
|--|-----------------------|------------------|------------|--------------|
| Índice de refracción (n) | 1.8-2.3 | 1.46 | 1.5 | 2.83 |
| Índice de refracción no lineal (n) | 2.5×10^{-19} | 10^{-20} | 10^{-21} | $< 10^{-21}$ |
| Rango de transmisión (μm) | 0.4-5.0 | 0.2-2.5 | 0.2-0.7 | 0.8-16 |
| Energía de fonón más alta (cm^{-1}) | 800 | 1000 | 500 | 300 |
| Longitud de onda fluorescente pico (μm) | 2.8 | 2.2 | 4.4 | 7.4 |
| Naturaleza de enlace | Iónico-covalente | Iónico-covalente | Iónico | Covalente |
| Solubilidad de iones de TR^{3+} | Media | Baja | Media | Baja |
| Solubilidad en agua | Baja | Baja | Media | Baja |

3.4.1 Vidrios boratos

La estructura del vidrio de boro está fundamentada en la unidad molecular del óxido de boro, B_2O_3 , de ahí que sean más conocidos como vidrios boratos. En cristales y vidrios, el átomo de B^x (con $x = +1, +2$ y $+3$) se coordina con tres o cuatro átomos de oxígenos formando BO_3 y BO_4 , respectivamente. Estas dos unidades al combinarse forman grupos estructurales B_yO_z como anillos de boroxol, pentaborato, tetraborato, grupos diborato, entre otros compuestos, ya que la disponibilidad de los orbitales p del B^x permite cambiar su estado de hibridación y su número de coordinación [12]. En cristales, su disposición molecular se caracteriza por cadenas de triángulos de oxígenos todos enlazados con el ión central de B^x . Sin embargo, el vidrio borato consiste de una red irregular de triángulos BO_3 enlazados únicamente por puentes de oxígenos. La unidad importante en esta estructura es el grupo boroxol, ya que contiene seis átomos en total entre átomos de boro y de oxígeno formando

anillos ligados por enlaces B-O-B, de aparición alternada en la red tridimensional, ver Figura 3.5.

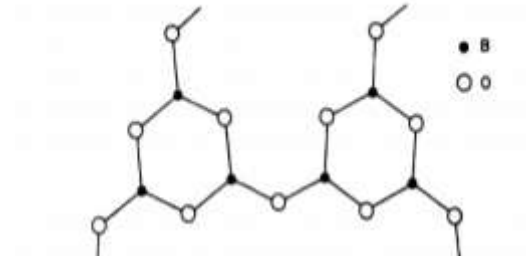


Fig. 3.5 Representación esquemática del grupo boroxol.

El espacio alrededor de cualquier grupo boroxol no está completamente ligado con otros grupos vecinos, lo cual resulta en una estructura abierta que promueve una baja viscosidad del sistema B_2O_3 vítreo en comparación con la que presentan los vidrios silicatos (SiO_2) o germanatos (GeO_2), por ejemplo [13]. Debido a este tipo de propiedades, los vidrios boratos se han considerados como un excelente material tecnológicamente importante por mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas, ya que estos vidrios poseen baja emisión de infrarrojos, alta transparencia, alta estabilidad térmica y adecuada solubilidad de iones de TR^{3+} .

3.4.2 Vidrios boroteluritas

Se conoce que el óxido de telurio, Te_2O_3 , promueve cristalización por lo que no es formador de vidrio [18]. Por consiguiente, una red constituida de unidades estructurales Te_2O_3 forma un cristal telurita. Sin embargo, esta estructura ordenada puede ser alterada con la incursión de iones modificadores de red específicos generando con ello diferentes unidades estructurales de telurio. Se han identificado ocho diferentes unidades estructurales de telurio, las cuales se clasifican básicamente como unidades piramidales trigonales asimétricas (trigonal bi-pyramid: tbp ó TeO_4) o piramidales trigonales (trigonal pyramid: tp o TeO_3) [13], ver Figura 3.6.

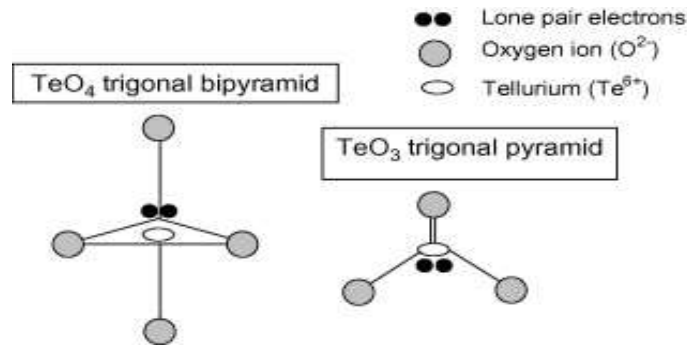


Fig. 3.6 Unidades de estructura en cristal telúrico: (a) bipirámide trigonal TeO₄ (tbp) y (b) pirámide trigonal TeO₃ (tp) [15]

Estas unidades estructurales contienen los oxígenos que no forman puentes. En unidades tp, únicamente tres oxígenos están unidos al átomo de telurio y uno de los oxígenos forma doble enlace, ver Figura 3.6 Sin embargo, para determinar la estructura de la matriz vítrea telurita fue necesario estudiar por difracción de rayos X la composición TeO₂-Li₂O [16] de donde se determinó que los vidrios teluritas se formaban con 3 tipos de unidades estructurales de telurio asegurando que los átomos de telurio estaban rodeados de 4 átomos de oxígenos, formados así por poliedros bi-piramidales de TeO₄ aproximadamente con la distancia de una unidad TeO₂ cristalino, los números de coordinación de la red vítrea del telurio son 4, 3+1 y 3, ver Figura 3.7. De esta manera, la unidad estructural TeO₂ se considera un formador condicional de vidrio mediante su transformación en unidades TeO₃ y/o TeO₄ promovidas por enlaces con iones modificadores de red logrando una estructura local diferente a la de su análogo cristalino. En particular, el estado vítreo se estabiliza con la adición de iones alcalinos, alcalinotérreos y de metales de transición [16-17], lo cuales generan las unidades de tipo tp que hacen que las unidades estructurales de tbp destruyan el arreglo cristalino. En combinación con otros óxidos como B₂O₃, V₂O₅, WO₃, PbO, ZnO, Ag₂O, las unidades estructurales de TeO₂ forman vidrios ópticos adecuados para operación láser de los iones de TR³⁺ [15-18].

Por ello los vidrios basados en TeO₂ poseen propiedades únicas como alto índice de refracción, baja energía fonónica (700-800 cm⁻¹), transparencia ≈400 nm y 500 μm ideal para aplicaciones ópticas en el rango espectral UV-Vis-IR [17-19], baja temperatura de fusión, alta constante dieléctrica, buena tramitancia de radiación infrarroja (0.4-6 μm) alta solubilidad de los iones de TR³⁺ (10-50 veces mayor que en la matriz de silicio, por ejemplo)

sin inducir cristalización [20]. Tales propiedades hacen que los vidrios ricos en Telurio dopados con iones de TR^{3+} sean materiales de alta demanda para aplicaciones fotónicas como fibra en comunicación óptica de en diversas ventanas, y láser de conversión ascendente.

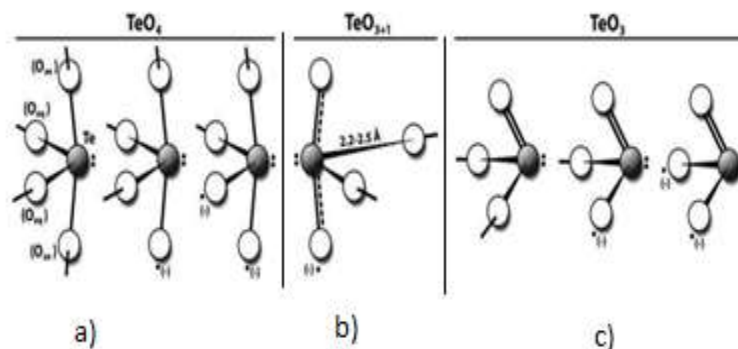


Fig. 3.7 Representación de unidades estructurales en vidrios. a) TeO_4 (tbp), b) TeO_{3+1} , y c) TeO_3 (tp). Los electrones del par solitario se muestran como pequeños puntos negros cerca del átomo Te oscuro central.

Uno de los temas de actual interés en ciencia de materiales es la investigación de las propiedades estructurales de vidrios procesados con dos formadores para aplicaciones ópticas. En estos casos se persigue perturbar la estructura de red de uno de los formadores para inducir unidades estructurales mixtas para el mejoramiento de la luminiscencia de los iones de TR^{3+} . Por ejemplo, se ha observado que el uso simultáneo de dos redes mejora significativamente las propiedades eléctricas de la matriz mixta en tanto que la ganancia de electrones ha incrementado en uno o dos órdenes de magnitud al agregar B_2O_3 a los óxidos TeO_2 , SiO_2 y P_2O_5 en presencia de modificadores de red como Li^+ , Na^+ Ag^+ [20-21]. En especial, la generación de estas nuevas estructuras mixtas ha posicionado a los vidrios boroteluritas (B_2O_3 - TeO_2) dopados con iones de TR^{3+} como un campo importante de exploración para el actual desarrollo de la tecnología fotónica.

3.5 Sistema B_2O_3 - TeO_2

Como ya se ha mencionado, los vidrios boroteluritas procesados con la combinación de dos formadores de vidrios como B_2O_3 y TeO_2 , conduce a una estructura compleja [22]. La estructura mixta de la composición vítrea B_2O_3 - TeO_2 varía con la concentración de alguno de reactivos componentes. Se ha determinado que los vidrios con bajo contenido de B_2O_3

presentan una estructura de red continua de grupos TeO_4 , BO_4 y BO_3 , mientras que vidrios que contienen 50% de B_2O_3 llegan a compartir vértices en clústeres⁸ de Telurio cristalino, grupos aislados de BO_4 , B_2O_5 , BO_3 y grupos condensados de Borato [23]. Independientemente de la concentración de B_2O_3 en la matriz $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$, los vidrios boroteluritas presentan un porcentaje significativo de boro tetraédrico (BO_4) en su estructura debido a que las unidades de TeO_2 actúan como un ion modificador [24]. Las unidades estructurales mixtas que induce la participación de TeO_2 en vidrios boratos disminuye su naturaleza higroscópica⁹, reduce su energía fonónica, aumenta su índice de refracción y la transmisión en el IR [19]. En términos generales, la matriz borotelurita vítrea exhibe atractivas propiedades para generación eficiente de luz láser de los iones de TR^{3+} : buena estabilidad vítrea, alta durabilidad química y mecánica, bajo punto de mezclado, alta homogeneidad, buena solubilidad, naturaleza no higroscópica, energía de fonón máxima menor a 700 cm^{-1} , amplia región óptica de transparencia, alto índice de refracción [25]. Entre las principales aplicaciones ópticas de los vidrios boroteluritas dopados con iones de TR^{3+} se encuentran: láseres de alto rendimiento, amplificadores ópticos de banda ancha, generación de pulsos ultracortos, fibra para comunicación óptica densa, sistemas de detección alta sensibilidad como los sensores ópticos, y diversos dispositivos optoelectrónicos útiles en tecnología de redes, cómputo, iluminación e imagenología [26]. Por tales razones, el presente proyecto propone el procesamiento de un vidrio boro-telurio-sodio (BTN) mezclado con pequeñas concentraciones de iones modificadores de magnesio (BTNM) como matriz anfitriona, que pudiera mejorar los parámetros espectroscópicos de los iones ópticamente activos de Dy^{3+} para amplificación óptica de banda ancha [27] y actividad láser en el amarillo, atendiendo a su demandante utilidad en tecnología fotónica de alto rendimiento en la línea 573 nm [27].

⁸El término cluster parece apropiado para un grupo finito de átomos de metal que se mantienen unidos principalmente, o al menos en una medida significativa, por enlaces directamente entre los átomos de metal, aunque algunos átomos no metálicos también pueden estar íntimamente asociados con el cluster [29].

⁹ Sustancia capaz de absorber humedad del medio. Gracias a esta propiedad las sustancias higroscópicas se utilizan como desecantes, ya que absorben el agua de otros compuestos.

3.6 Referencias

- [1] Tanabe S., *J. Non-Crys. Sol.*, **259** (1999) 1-9.
- [2] Tanabe S., “Photonics Based on Wavelength Integration and Manipulation” *IPAP Books* (2005) 101–112.
- [3] Mishra S.K., “Microwave amplitude modulation technique to measure spin-lattice (T1) and spi-spin (T2) relaxation times” (2006), Ed. Springer.
- [4] Lecoq P., Gektin A. and Korzhik M., “Scintillation and Inorganic Scintillators, Cap. 1 of Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering” (20017), Ed. Springer, 2a ed.
- [5] Dimitar Popmintchev, Carlos Hernández-García, Franklin Dollar, Christopher Mancuso, Jose A. Pérez-Hernández, Ming-Chang Chen, Amelia Hankla, Xiaohui Gao, Bonggu Shim, Alexander L. Gaeta, Maryam Tarazkar, Dmitri A. Romanov, Robert J. Levis, Jim A. Gaffney, Mark Foord, Stephen B. Libby, Agnieszka Jaron-Becker, Andreas Becker, Luis Plaja, Margaret M. Murnane, Henry C. Kapteyn, Tenio Popmintchev, Ultraviolet surprise: Efficient soft x-ray high-harmonic generation in multiply ionized plasmas, *Research Reports*, **350** (2015) 1225-1230.
- [8] Kittel, C., “Introducción a la física del estado sólido” (1993) 2a ed., Reverté, Barcelona.
- [9] McKelvey John P., “Física del Estado Sólido y de Semiconductores” (1991) LIMUSA, México.
- [10] <http://slideplayer.es/slide/5304137/>
- [11] Zachariasen W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3841-3851.
- [12] Nirmal Kaur, Atul Khanna¹, and Krishna P. S. R. “Preparation and characterization of boro-tellurite glasses”, *Solid State Physics AIP Conf. Proc.* 1591 (2014) 802-804.
- [13] Doremus R.H., “Glass Science” (1973) John Wiley, New York.
- [14] H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel “Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO₂-ZnO system”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 151 (1992)134-142.
- [15] McCloy John S., Riley Brian J., Lipton Andrew S., Windisch Charles F., Washton Nancy M., Olszta Matthew J., and Rodriguez Carmen P., “Structure and Chemistry in Halide Lead–Tellurite Glasses”, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 3456–3466

- [16] Animesh Jha, Billy Richards, Gin Jose, Toney Teddy-Fernandez, Purushottam Joshi, Xin Jiang, Joris Lousteau. "Rare-earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials, Progress in Materials Science 57 (2012) 1426–1491.
- [17] Neov S., Kozhukharov V., Gerasimova I., Krezhov K. and Sidzhimov B. "A model for structural recombination in tellurite glasses" Journal of Physics C: Solid State Physics 12 (1979) 2475-2485.
- [18] Bürger H., Kneipp K., Hobert H., Vogel W., Kozhukharov V. and Neov S. Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO₂-ZnO system. Journal of Non-Crystalline Solids 151(1–2) (1992) 134-142.
- [19] Wang J.S., Vogel E.M. and Snitzer E. "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices" Optical Materials, 3 (1994) 187-203.
- [20] R.A.H. El-Mallawany, "Tellurite glasses Handbook (Physical Properties and Data)" (2002) CRC Press, U.S.A.
- [21] Khaled M. A., Elzahed H., Fayek S. A. and El-Ocker M. M. "Optical absorption, infrared and differential thermal analysis studies of borotellurite glass containing nickel, Materials Chemistry and Physics 37 (1994) 329-332.
- [22] Dimitriev Y. and Kashchieva E. "Immiscibility in the TeO₂-B₂O₃ system" Journal of Materials Science 10 (1975) 1419-1424.
- [23] Sekiya T., Mochida N., Ohtsuka A. and Soejima A., "Raman spectra of BO_{3/2}.TeO₂ glasses" , Journal of Non-Crystalline Solids 151(1992) 222-228.
- [24] Raov K. J. and Bhat M. H. "Investigation of lithium chloride–lithium borate–tellurium dioxide glasses: an example of complex anionic speciation" Physics and Chemistry of Glasses 42 (2001) 255-264.
- [25] Kashchieva Elena, Pankova Milka, Dimitriev Yanko, "Liquid Phase Separation In The Systems TeO₂-B₂O₃-M₂O₃ (M₂O₃ = Al₂O₃, Ga₂O₃, Sc₂O₃, La₂O₃, Bi₂O₃)" Ceramics Silikáty 45 (2001) 111-114.
- [26] Bouzigues, C., Gacoin, T., Alexandrou, A., "Biological applications of rare-earth based nanoparticles" ACS Nano, 5 (2011) 8488 - 8505.
- [27] Lakshminarayana G., Kaky K.M., Baki S.O., Lira A., Nayar P., Kityk I.V., Mahdi M.A., J. Alloys Compd. 690 (2017) 799-816.

[28] Lira A., Speghini A., Camarillo E., Bettinelli M., Caldiño U., *Opt. Mat.* 38 (2014) 188–192.

[29] Cotton F. A., “Metal Atom Clusters in Oxide Systems” *Inorg. Chem.* 3 (1964),1217.

Capítulo 4

ESPECTROSCOPIA Y TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

4.1 Introducción

Un material luminiscente es aquél que es capaz de producir luz mediante una perturbación de diversa naturaleza [1]. La radiación electromagnética emitida por estos materiales cuando son perturbados es fundamentalmente visible (VIS), pero su rango espectral puede abarcar los umbrales de energía desde el próximo al ultravioleta próximo (PUV) hasta el cercano infrarrojo (CIR). Es común acompañar al término “luminiscencia” con el tipo de fuente que la produjo, por ejemplo, la fotoluminiscencia es obtenida por radiación electromagnética, la catodoluminiscencia por un haz de electrones energéticos, la electroluminiscencia por voltaje eléctrico, la triboluminiscencia por energía mecánica, la quimioluminiscencia por una reacción química, por mencionar algunos. Estos materiales tienen la capacidad de producir luz debido a que se encuentran constituidos por una red que contiene iones ópticamente activos. En todos los casos, la luminiscencia es una transición desde estados excitados hacia otros estados excitados de energía inferior incluyendo al estado basal del sistema, como respuesta del sistema ante una perturbación.

La luminiscencia es útil en diversas aplicaciones de iluminación e imagenología, sin embargo, la aplicación más importante en la tecnología fotónica actual, son las fuentes que proporcionan luz coherente [2]. En este sentido, los materiales idóneos para la producción de acción láser están basados en iones de Tierras Raras triplemente ionizados (TR^{3+}), los cuales son iones ópticamente activos que se incorporan a diversos compuestos de amplio bandgap en muy pequeñas concentraciones [1]. Por consiguiente, los iones de TR^{3+} despliegan un amplio espectro de fluorescencia ante la interacción con un campo de radiación abarcando desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo (IR) [3]. En el presente capítulo se detallan los equipos y las principales técnicas espectroscópicas empleados para la caracterización de las propiedades radiativas del sistema en estudio $BTNM:Dy^{3+}$.

4.2 Interacción luz – medio material

El presente trabajo se restringe a la producción de luz por métodos fotoluminiscentes por lo que los temas a ilustrar en el presente capítulo versan en la interacción de luz con medios materiales. La radiación electromagnética correspondiente a la región visible u óptica abarca desde 300 hasta 800 nm como se muestra en la Figura 4.1, siendo ésta la región donde se ubica la respuesta radiativa de los iones de TR^{3+} .

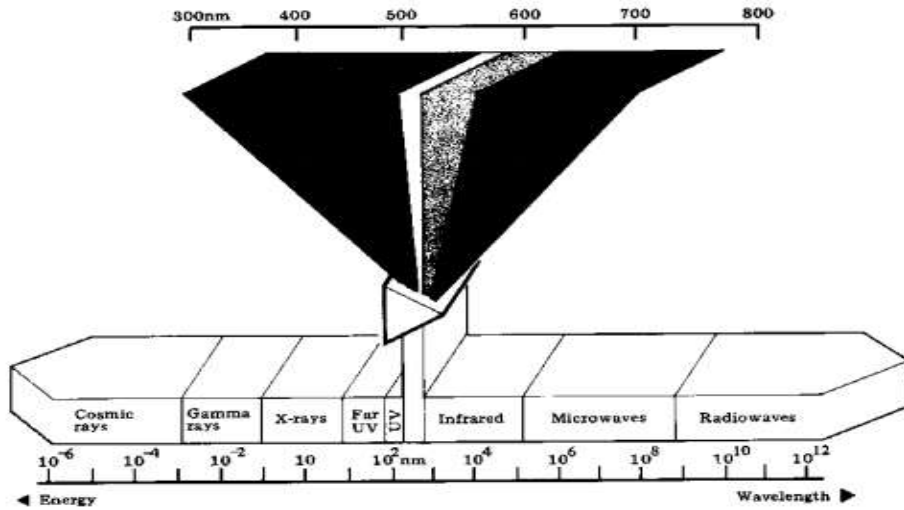


Fig. 4.1 Espectro de radiación electromagnética en nanómetros (nm). El incremento de energía es de izquierda a derecha.

En general, los fenómenos de interacción de un campo de radiación electromagnética con medios materiales, son explicados desde la mecánica cuántica. El campo de radiación electromagnética está constituido por seudopartículas llamadas fotones. El fotón, es el cuanto de energía electromagnética carente de masa y carga, y exhibe propiedades tanto de onda como de partícula. Como onda, el fotón interactúa con la materia transfiriendo su energía dada por la expresión:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \dots \dots \dots (4.1),$$

donde E es la energía del fotón, h la constante de Planck, ν la frecuencia, c es la velocidad de la luz en el vacío y λ es la longitud de onda.

La energía de la radiación electromagnética puede ser expresada en varias unidades. Las más comúnmente usadas en espectroscopía son: longitud de onda (nm), número de onda (cm^{-1}), frecuencia (Hz) y energía (J, eV).

4.3 Procesos radiativos

Un proceso radiativo, es un proceso cuántico que consiste en la absorción y la subsecuente emisión de fotones en el rango visible producidos por interacción del campo de radiación con los electrones¹⁰ de un sistema¹¹. En general, la luminiscencia de un material ópticamente activo comprende tres procesos radiativos fundamentales: absorción, excitación y emisión. El proceso de absorción es producido por un campo de luz compuesto por fotones de diversas energías. Contrariamente, el proceso de excitación es generado exclusivamente por radiación monocromática por lo que también es denominado proceso de absorción selectiva.

Una transición de absorción o excitación del sistema electrónico ocurre cuando la energía de los fotones componentes del campo de luz es resonante con el cambio de energía ΔE entre el estado basal y los estados electrónicos propios del sistema [6]:

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} = h\nu \dots \dots \dots (4.2)$$

A diferencia de un proceso de absorción, en un proceso de excitación activado con luz monocromática, existe la posibilidad de producir transiciones de absorción entre estados excitados intermedios siempre que la energía ΔE sea resonante con la diferencia de energía entre tales estados.

En tanto que, un proceso de emisión consiste en la liberación de la energía ΔE de absorción o excitación por decaimientos o relajamientos radiativos hacia estados excitados inferiores o el estado basal de los electrones del sistema. Los procesos de emisión pueden ser espontáneos

¹⁰ Los procesos radiativos difieren de los procesos radioactivos ya que estos últimos son el resultado de una interacción de un campo de radiación electromagnética con las partículas elementales que conforman el núcleo de los átomos componentes del sistema. Los procesos radioactivos producen radiación electromagnética en rangos espectrales de más alta energía por lo que son no visibles.

¹¹ El fonón es el cuanto de energía vibracional en sólidos.

o en todo caso, estimulados por radiación monocromática de bombeo. Los procesos de emisión en sólidos están acompañados por procesos no radiativos debido a transiciones vibracionales que disipan energía radiativa en forma de calor por producción de fonones.

Se puede observar a manera de ejemplo en la Figura 4.2(a) la absorción de un fotón por el sistema electrónico, produciendo una transición desde el estado basal E_1 hacia un primer estado excitado E_2 . El número de transiciones observadas desde el estado basal hacia diversos estados excitados da lugar a un espectro de absorción. En cuanto al proceso de emisión, éste consiste en el decaimiento de energía de los electrones desde un nivel excitado hacia otros estados excitados de menor energía o directamente hacia el estado basal para recuperar su estado de mínima energía, ver Figura 4.2(b). El número de decaimientos observados desde los estados excitados da lugar al espectro de emisión. Ahora bien, el tiempo de permanencia de los electrones del sistema en un estado excitado antes de relajarse, depende de la vida media de ese nivel. Los estados con más larga vida media se les conoce como estados metaestables y, por consiguiente, pueden recolectar una mayor población de electrones induciendo una despoblación del estado basal del sistema, fenómeno conocido como inversión de población. Al término de la vida media del nivel metaestable, un único fotón puede desencadenar el relajamiento radiativo de todos los electrones excitados simultáneamente, fenómeno conocido como emisión estimulada la cual genera amplificación óptica. La Figura 4.2(c) esquematiza ambos fenómenos. La amplificación óptica consiste de fotones emitidos con la misma ΔE que mantienen una misma relación de fase, por lo que la luz emitida es monocromática y presenta un alto grado de coherencia, características fundamentales de la luz láser (LASER: Light Amplification by Stimulated Emission).

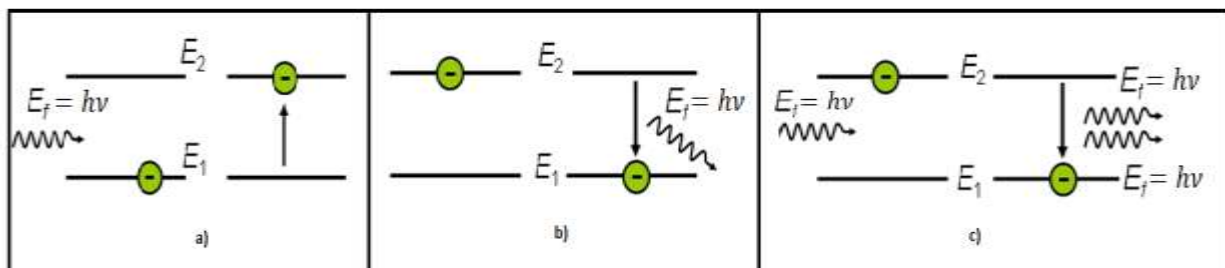


Fig. 4.2 (a) Proceso de absorción desde el estado fundamental E_1 hacia un estado excitado E_2 ; (b) Proceso de emisión espontánea (relajamiento radiativo); (c) Proceso de emisión estimulada y amplificación óptica.

Finalmente, el espectro de excitación es generado por el monitoreo selectivo de una longitud de onda de emisión para registrar los posibles estados excitados del sistema que originaron tal emisión. Los espectros de absorción, excitación y emisión fundamentan el análisis de las propiedades espectroscópicas de los iones de TR^{3+} .

Como ya se ha mencionado, los decaimientos radiativos pueden suscitarse hacia estados excitados inferiores y no necesariamente al estado basal como es el caso de los láseres de tres o cuatro niveles más eficientes, ver Figura 4.3.

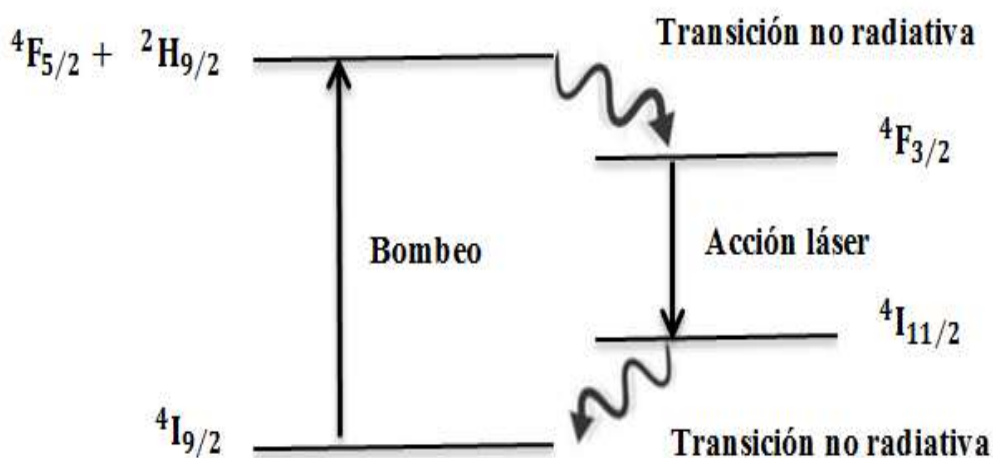


Fig. 4.3 Sistema láser de 4 niveles del vidrio BTN:Nd [13].

4.4 Espectroscopía óptica

La espectroscopía óptica es un conjunto de técnicas y equipos que cuantifican la interacción de radiación electromagnética con la materia en el rango PUV-VIS-CIR del espectro basada en el análisis de la intensidad que se absorbe o emite. La intensidad de absorción o emisión se encuentra en función de la configuración electrónica del ión ópticamente activo, su concentración y las propiedades estructurales de la matriz que los aloja. Por medio de estos instrumentos y técnicas, se pueden registrar los espectros de absorción, excitación y emisión de los iones ópticamente activos inmersos en un medio para el análisis de sus propiedades radiativas.

En el presente trabajo se analizan las propiedades espectroscópicas de los iones de Dy³⁺ en un vidrio borotelurita conteniendo trazas de magnesio (BTNM), por lo que es de interés proporcionar información sobre las técnicas y equipos espectroscópicos usados para el registro de las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ responsables de su luminiscencia.

4.4.1 Espectroscopía de absorción

La espectroscopía de absorción consiste en incidir luz blanca sobre el material a analizar. El haz incidente contiene una infinidad de longitudes de onda por lo que sólo unas cuantas de ellas excitarán a los iones ópticamente activos que encuentra en su trayectoria, de tal manera que la intensidad de la radiación transmitida al interior del material se ve disminuida respecto a la radiación de bombeo por procesos de reabsorción interna. Tal proporcionalidad está definida por la ley de Beer-Lambert [9] que se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier región espectral:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \dots\dots\dots (4.3),$$

donde I_0 es la intensidad de la fuente de bombeo que pasa a través del material de espesor x , e I es la intensidad de luz transmitida. El parámetro α es el coeficiente de absorción óptica (C.A.O.) dependiente de la concentración de iones y de la trayectoria del haz.

Como los iones ópticamente activos exhiben diversos niveles energéticos correspondientes a los diferentes estados propios del sistema cuántico, pueden absorber fotones resonantes provenientes de la luz blanca. Por consiguiente, se formarán tantas bandas de absorción como estados propios del sistema pueda registrar el equipo dando lugar a un espectro de absorción característico. La Figura 4.4 muestra un espectro de absorción de iones de Sm³⁺ con configuración $4f^5$ en una matriz telurita (TeGeKLiNb), en donde se despliegan bandas atribuidas a transiciones desde el estado base $^6H_{5/2}$ hacia diferentes estados excitados en la región Vis-UV.

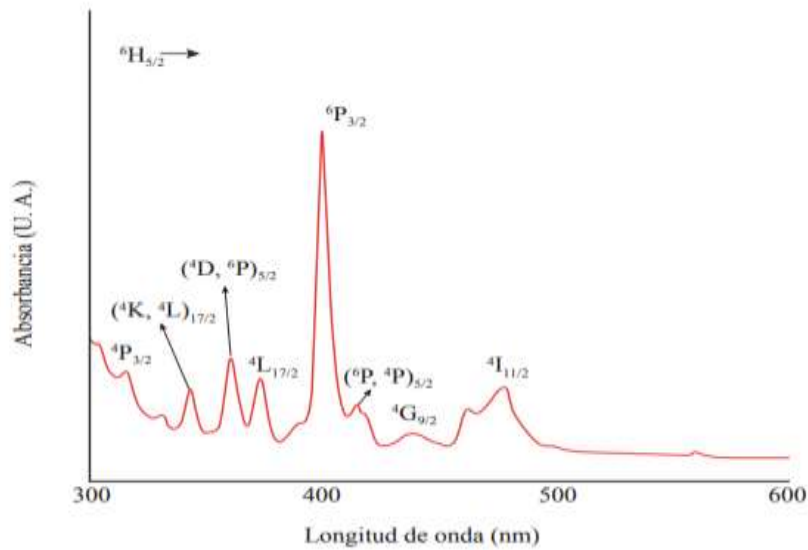


Fig. 4.4 Espectro de absorción del vidrio TeGeKLiNbSm³⁺ en el rango espectral 300 - 600 nm [7].

Experimentalmente, para obtener un espectro de absorción, se requiere de un espectrofotómetro de absorción el cual consta principalmente de los siguientes componentes: (1) fuente de excitación: lámpara emisora de luz blanca, (2) compartimiento de la muestra (celdas de vidrio o de cuarzo), (3) sistema óptico: filtros ópticos, lentes y redes de difracción para direccionar y focalizar el haz de luz, (4) sistema dispersor: monocromador de excitación el cual recibe el haz incidente para la selección del rango espectral de absorción, y (5) sistema detector con fotomultiplicador de eficiencia moderada: recibe la señal de la luz transmitida a cada longitud de onda, la amplifica y la transforma en señal eléctrica que envía finalmente a un ordenador, ver Figura 4.5.

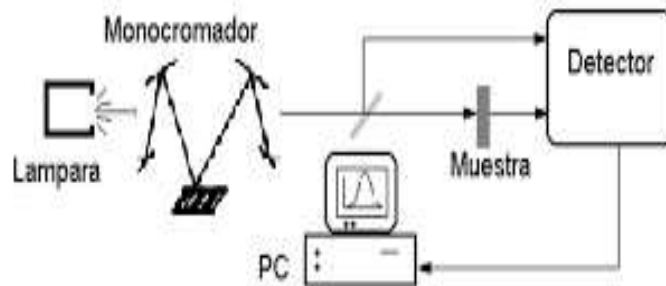


Fig. 4.5 Estructura de un espectrofotómetro de absorción.

El espectrofotómetro de absorción cuantifica la densidad de fotones resonantes con los niveles electrónicos del medio activo en unidades de densidad óptica (DO) o absorbancia por unidad de longitud que recorre la luz en la muestra mediante la expresión:

$$DO(\lambda) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \dots \dots \dots (4.4)$$

De acuerdo a la Ley de Beer–Lambert (4.3), la relación final entre las intensidades incidente y transmitida, el coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ que relaciona la DO del medio con la distancia de penetración o camino óptico, x es:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 \times DO(\lambda)}{x} \dots \dots \dots (4.5)$$

El parámetro que cuantifica la sección eficaz de absorción (σ) o probabilidad de absorción de la muestra, se encuentra en función de α y de la concentración de iones ópticamente activos (N), presentes en el medio:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha}{N} \dots \dots \dots (4.6)$$

El espectrofotómetro utilizado para la captura del espectro de emisión del vidrio BNTM:Dy³⁺ es de doble haz para un registro inmediato de la DO .

La caracterización de los iones de Dy³⁺ en el vidrio BTNM de acuerdo al formalismo Judd-Ofelt (JO), está basada en el análisis sistemático de las intensidades de absorción de los iones ópticamente activos del ión de TR³⁺ y la espectroscopía de absorción óptica a temperatura ambiente es por tanto indispensable.

4.4.2 Espectroscopía de emisión y excitación

Como se mencionó en la sección 4.3, un espectro de emisión es un registro del número de fotones producidos en los decaimientos electrónicos. Los espectros de emisión de muestras ópticamente activas pueden obtenerse con un espectrofluorímetro dotado con lámparas de luz PUV-VIS-CIR potentes o con luz láser como fuentes de excitación. La

estructura y funcionamiento los espectrofluorímetros es análoga a la de los espectrofotómetros con la diferencia de que cuentan con dos sistemas dispersores: el monocromador de excitación y el monocromador de emisión para la selección de longitudes de onda de excitación y de emisión. Para el registro de espectros de emisión, el monocromador de excitación fija una longitud de onda de excitación, en tanto que el monocromador de emisión selecciona el rango espectral donde se desplegarán las emisiones de interés, ver Figura 4.6 Para el registro de un espectro de excitación, el monocromador de emisión fija una longitud de onda de emisión a monitorear y el monocromador de excitación selecciona el rango espectral donde se generarán las posibles transiciones de excitación responsables de esa emisión.

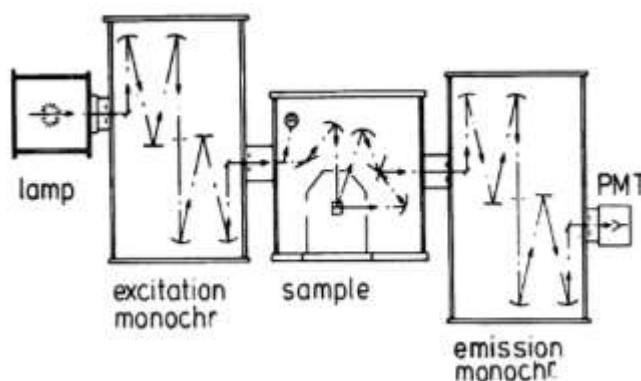


Fig. 4.6 Configuración esquemática de un espectrofluorímetro para la medición de los espectros de excitación y emisión [8]

En contraste, la espectroscopía láser requiere de equipos periféricos adicionales principales como cortador de haz de entrada, sistema lock-in para sintonizar la fase del haz incidente con la del haz de salida, los monocromadores de excitación y emisión, detectores de estado sólido y fotomultiplicador de mayor eficiencia para amplificación y conversión de la señal de salida. En la Figura 4.7, se muestran los espectros de excitación y emisión de los iones de Tb^{3+} en películas de óxido de aluminio impurificadas con iones de Tb^{3+} (AOT).

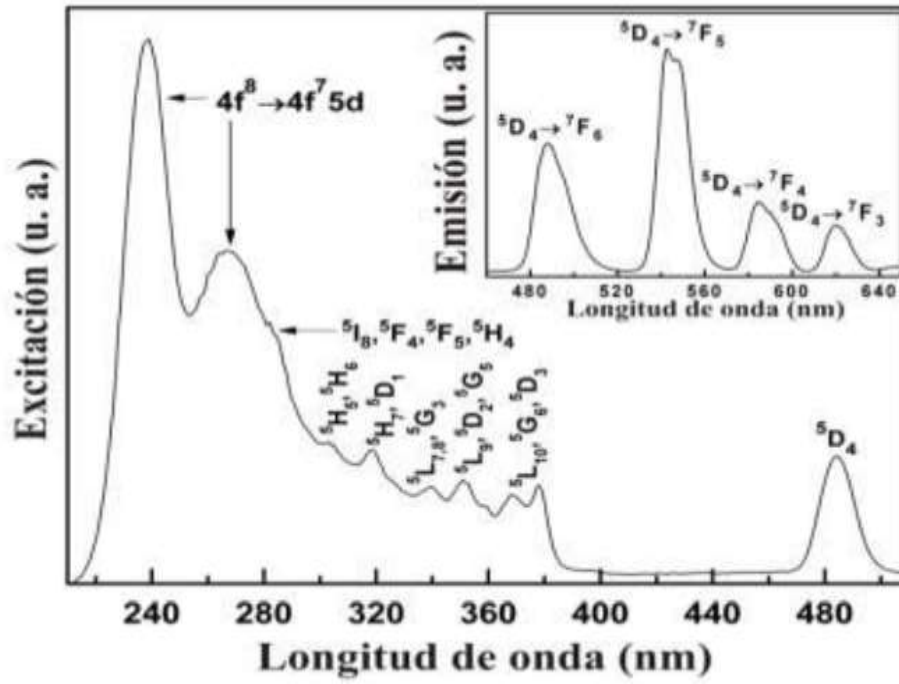


Fig. 4.7 Espectros de excitación y de emisión para las películas de AOT [14]

4.5 Referencias

- [1] Blasse G. and B.C. Grabmaier. "Luminescent materials" (1994) Springer-Verlang. 1^a ed., Berlin, Rusia.
- [2] Garlick G.F.J., "Luminescence in solids", *Science Progress*, **52** (1964) 3-25.
- [3] Lira-Campos A., Mayorga-Rojas M., "Luminiscencia up-convertida de iones TR³⁺", *Revista Mexicana de Física*, **57** (2011) 114–118.
- [4] Henderson B. and Imbusch G.F. "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" (1989) Claredon Press-Oxford, Great Britain.
- [5] Gardens O.G., "Trends in Optical Materials" (2007) Nova Science Publisher, USA.
- [6] Hofmann, Andreas. "Spectroscopic Techniques: I Spectrophotometric Technique" (2010) Griffith University, Cambridge.
- [7] Herrera Carrillo A., Sarmiento Santos A. and Barón González A. J., "Thermal and Spectral Analysis of Sm⁺³ Ion in a Glass Matrix with TeO₂", *Revista Ciencia en Desarrollo*, **6** (2015)161-165.
- [8] Vij D. R. "Luminescence of Solids" (1998) Springer Science Business Media, New York, U.S.A.
- [9] Sutton, D., "Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición" (1975), Reverté, México.
- [10] Kartik N., Shinde S.J., Dhoble H.C., and Swart K.P. "Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting" (2012) Springer. Berlin, Rusia.
- [11] Joseph R. Lakowicz. "Principles of Fluorescence Spectroscopy" (2006) Springer 3ra edición, USA.
- [12] Van Die A., Blasse G. and W F Van der Weg. "An investigation of Cr³⁺ luminescence in borate glasses" *J. Phys. C: Solid State Phys*, **18** (1985) 3379–3386.
- [13] Camacho Velázquez, F.J., Tesis "Determinación de propiedades espectroscópicas de un vidrio borotelurita dopado con Nd³⁺ para telecomunicación de banda ancha" (2018), Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México, México.
- [14] Martínez-Martínez R., Altamirano-Juárez D.C., Yescas-Mendoza E., Falcony C. and Caldiño U. "Generating White Light through Al₂O₃ and HfO₂ Activated by Ce³⁺, Tb³⁺ and Mn²⁺ on Thin Films." *Naturaleza y Desarrollo*, **9** (2012) 56-70.

Capítulo 5

RESULTADOS

5.1 Introducción

El capítulo presenta la caracterización espectroscópica de los iones de Dy^{3+} inmersos en la matriz vítrea BTNM, tema central de la presente tesis. Los principales parámetros espectroscópicos del vidrio BTNM: Dy^{3+} se obtuvieron con los parámetros JO, Ω_t con $t = 2, 4, 6$, los cuales fueron determinados mediante un análisis sistemático del espectro de absorción de los iones ópticamente activos. En particular, los parámetros espectroscópicos de la línea láser, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (amarillo) de los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTNM, son discutidos.

Los resultados obtenidos son comparados con los reportados para otros vidrios dopados con iones de Dy^{3+} que exhiben adecuada amplificación óptica de banda ancha y eficiencia láser en el amarillo. Finalmente se describen las conclusiones sobre el análisis realizado, así como las perspectivas de investigación en estudios de posgrado.

5.2 Hipótesis

La transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ de los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTNM, debido a sus propiedades espectroscópicas, puede ser emisión estimulada en el amarillo.

5.3 Experimental

El procesamiento de las muestras fue realizado por el Dr. Luis Mariscal Becerra en los laboratorios del Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) campus Zacatenco en Cd. de México. Para la composición del vidrio se emplearon los siguientes reactivos: B_2O_3 , TeO_2 , NaCO_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3$ y Dy_2O_3 con una pureza del 99.99% para el procesamiento del vidrio borotelurita con traza de iones de magnesio y dopado con iones de Dy^{3+} en estudio (BTNM: Dy^{3+}). La composición inicial fue de $38.9\text{B}_2\text{O}_3 - 35\text{TeO}_2 - 25\text{NaCO}_2 - 1.1\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 : 1.5\text{Dy}_2\text{O}_3$ (en % molar). Los óxidos se colocaron en un crisol de alúmina sinterizado y se fundieron durante 5 horas a 800°C . La mezcla se enfrió sobre una placa de cobre hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente la muestra fue envejecida durante 12 horas a 350°C

para obtener estabilidad térmica y estructural. El vidrio BTNM:Dy³⁺ se cortó y pulió con calidad óptica. La concentración final de iones activos resultó ser de 1.8069X10²⁰ iones/cm³ y fue estimada a partir de la densidad de la muestra obtenida por el método de Arquímedes con alcohol como líquido de inmersión. El índice de refracción del vidrio BTNM:Dy³⁺ ($n = 1.53$) se obtuvo utilizando un equipo Metricon 2010 basado en acoplamiento de prismas con excitación de la muestra a 633 nm. El espectro de absorción óptica de la muestra se registró utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5.0 de doble haz. La fluorescencia del vidrio BTNM:Dy³⁺ y la vida media del nivel con posibilidad de actividad láser del ión Dy³⁺ (⁴F_{9/2}) fueron registradas utilizando un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 equipado con una lámpara Xe a 450W y una lámpara Xe pulsada para los estados estacionarios y los modos pulsados, respectivamente.

Los perfiles de tiempo de descomposición se registraron en el modo de fosforescencia con un tiempo de retardo de 0,01 ms después del pulso de excitación de 3 μs de anchura media en una ventana de muestreo de 5 ms. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

5.4 Resultados

Las siguientes secciones muestran los resultados experimentales de absorción y de fluorescencia obtenidos del vidrio en estudio BTNM:Dy³⁺ así como un análisis comparativo de las propiedades espectroscópicas de los iones de Dy³⁺ en el vidrio BTNM respecto a otros medio vítreos con adecuada amplificación óptica y rendimiento cuántico.

5.4.1 Absorción

El espectro de absorción del vidrio BTNM:Dy³⁺, ver Figura 5.1, muestra seis bandas identificadas con las transiciones desde el estado basal de los iones del Dy³⁺ reportadas en las tablas de Jayasankar [1]: ⁶H_{15/2} → ⁶H_{11/2}, ⁶H_{9/2} + ⁶F_{11/2}, ⁶H_{7/2} + ⁶F_{9/2}, ⁶H_{5/2} + ⁶F_{7/2}, ⁶F_{5/2} y ⁶F_{3/2} + ⁶F_{1/2}. Dos bandas definen transiciones individuales (⁶H_{15/2} → ⁶H_{11/2} y ⁶H_{15/2} → ⁶F_{5/2}), en tanto que las cuatro bandas restantes se desplegaron traslapadas (⁶H_{15/2} → ⁶H_{9/2} + ⁶F_{11/2}, ⁶H_{7/2} + ⁶F_{9/2}, ⁶H_{5/2} + ⁶F_{7/2} y ⁶F_{3/2} + ⁶F_{1/2}). La banda asociada con la transición ⁶H_{15/2} → ⁴I_{15/2} aparece prácticamente imperceptible debido al borde de absorción del vidrio BTNM el cual

se despliega a partir de 427 nm hacia el ultravioleta (UV) por lo que no fue tomada en cuenta para el ajuste JO.

En el mismo espectro de absorción, Figura 5.1, se observa que la banda en 1266 nm presenta la mayor intensidad como se espera ya que la transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ es la transición hipersensible de los iones de Dy^{3+} ($\|U^2\|^2 = 0.9349$). Todas las bandas de absorción se observan en la región del IR ($\sim 800 - 1800$ nm), excepto la transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{1/2,3/2}$ la cual se visualiza dentro de la región visible (746 nm). Las seis primeras bandas de absorción fueron consideradas para el cálculo de los parámetros de intensidad JO, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , de acuerdo al ajuste JO propuesto en el Anexo y grosor de 0.2 cm.

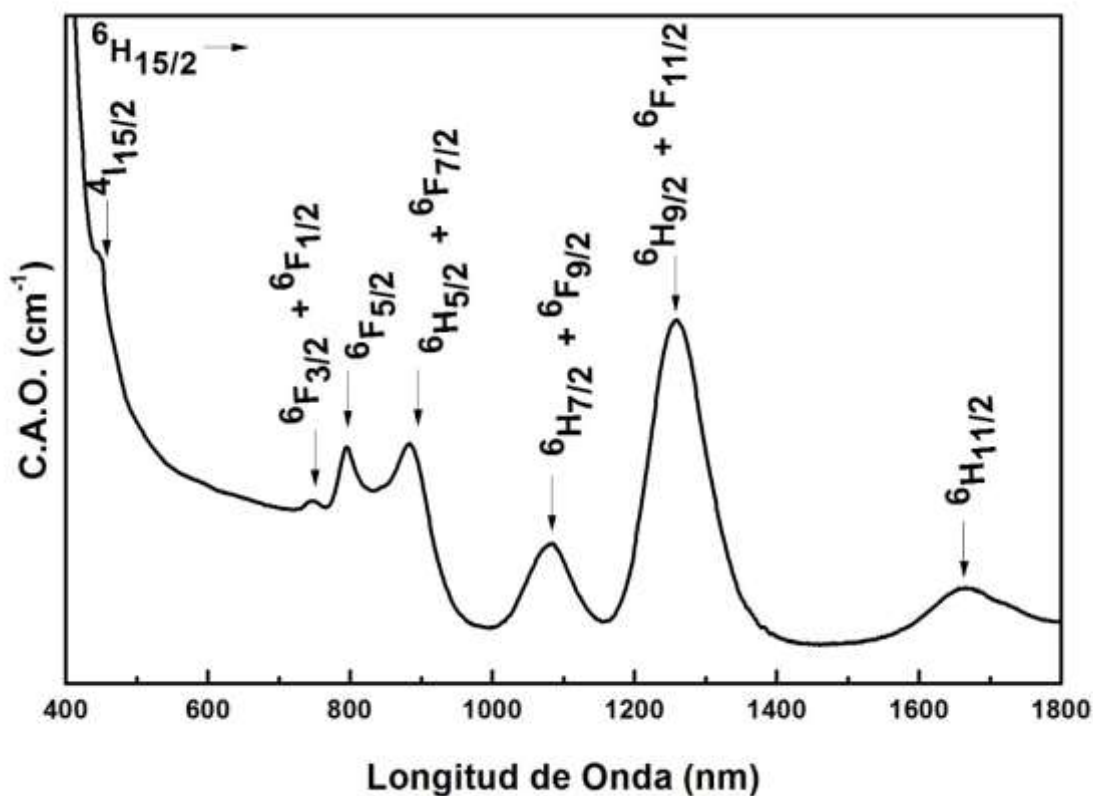


Fig. 5.1 Espectro de absorción del vidrio BTM: Dy^{3+} . Las intensidades son reportadas en unidades de Coeficiente de Absorción Óptica (C.A.O.).

El ajuste JO fue realizado entre las intensidades experimentales, S_{exp} (1.6), y los elementos de matriz doblemente reducidos ($\|U^t\|^2$ con $t = 2, 4, 6$) reportados en la referencia [1]. Una vez determinados los parámetros JO: Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , se calcularon las intensidades por dipolo eléctrico, S_{de} (1.5), considerando el total de bandas observadas ($N = 6$). Los errores experimentales asociados a los parámetros JO fueron obtenidos también por ajuste JO considerando las diferencias entre ambas intensidades como se especifica en el Anexo. Por reglas de selección ninguna transición de absorción de los iones activos presentó contribución dipolar magnética [2]. La tendencia de los parámetros JO fue $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$. El *rms* del ajuste JO fue determinado entre las fuerzas del oscilador experimentales, f_{exp} (1.7), y las fuerzas del oscilador por dipolo eléctrico, f_{de} (1.4) obteniéndose un valor grande ($6.641 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$). Los parámetros espectroscópicos de absorción calculados para el vidrio BTNM:Dy³⁺, ver apartado 1.3.1, son listados en la Tabla 5.1 junto con el factor de calidad espectroscópico, $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ [3].

Tabla 5. 1 Longitudes de onda baricentro (λ_b , nm), energías de transición (E , cm^{-1}), intensidades de absorción experimentales ($S_{exp} \times 10^{-20}$, cm^2) y calculadas ($S_{de} \times 10^{-20}$, cm^2), fuerzas del oscilador experimental ($f_{exp} \times 10^{-6}$, cm^2) y calculado ($f_{de} \times 10^{-6}$, cm^2) de las bandas observadas en el vidrio BTNM: Dy³⁺; parámetros JO y errores experimentales asociados ($\times 10^{-20}$, cm^2), *rms* del ajuste ($\times 10^{-6}$, cm^2) y el factor de calidad espectroscópico (χ).

| Transición | λ_b | E | S_{exp} | S_{de} | f_{exp} | f_{de} |
|--|-------------|-------|-----------|----------|-----------|----------|
| ⁶ H _{15/2} → | | | | | | |
| ⁶ H _{11/2} | 1666 | 6003 | 9.430 | 9.534 | 2.810 | 5.310 |
| ⁶ H _{9/2} + ⁶ F _{11/2} | 1265 | 7903 | 44.290 | 44.280 | 17.383 | 32.400 |
| ⁶ H _{7/2} + ⁶ F _{9/2} | 1079 | 9264 | 9.934 | 9.934 | 4.569 | 8.539 |
| ⁶ H _{5/2} + ⁶ F _{7/2} | 862 | 11595 | 7.016 | 7.056 | 4.039 | 7.592 |
| ⁶ F _{5/2} | 797 | 12548 | 3.321 | 3.025 | 2.069 | 3.522 |
| ⁶ F _{3/2} + ⁶ F _{1/2} | 746 | 13403 | 0.372 | 0.536 | 0.248 | 0.666 |

rms = 6.641

Parámetros JO

$$\Omega_2 = 38.444 \pm 0.211$$

$$\Omega_4 = 5.711 \pm 0.338$$

$$\Omega_6 = 8.757 \pm 0.237$$

$$\chi = 0.652$$

5.4.2 Fluorescencia

Se excitó a los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTNM con longitud de onda de excitación $\lambda_{exc} = 386$ nm hacia los niveles traslapados $^4K_{17/2} + ^4I_{13/2} + ^4F_{7/2} + ^4M_{19/2,21/2}$ (absorción del estado basal) para obtener el espectro de emisión mostrado en la Figura 5.2. Las cinco bandas de emisión observadas aparecen centradas en 455, 482, 574, 664 y 753 nm correspondiendo a las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2} + ^6F_{11/2}$ respectivamente, las cuales fueron identificadas con las tablas reportadas de Jayasankar [1]. La banda de emisión centrada en 574 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) es la emisión con posibilidad de actividad láser del material en estudio BTNM:Dy³⁺ ya que domina el espectro. En tanto que la banda asociada con la transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ en 455 nm, registró la más pobre intensidad de emisión.

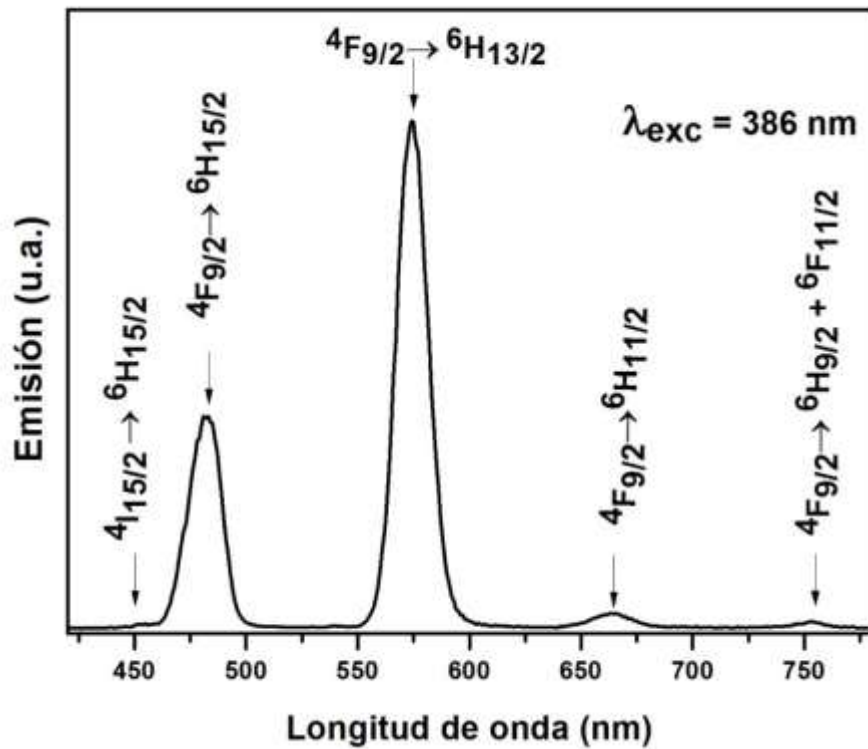


Fig. 5.2 Espectro de emisión de los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTNM.

La Figura 5.3 muestra los niveles de energía RS observados y las transiciones de los iones de Dy^{3+} en la matriz vítrea BTNM. Los niveles RS se calcularon con las longitudes de onda pico de las bandas observadas en el espectro de emisión, ver Figura 5.2, y con los baricentros de

las bandas de absorción, ver Figura 5.1, convertidas a unidades de energía (cm^{-1}). La primera flecha ubicada de izquierda a derecha de la Figura 5.3, indica la absorción del estado basal correspondiente a la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{M}_{19/2,21/2} + {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{I}_{17/2}$ ($\lambda_{exc} = 386 \text{ nm}$), las flechas curvas (\curvearrowright) indican dos decaimientos no radiativos secuenciales de los iones de Dy^{3+} hacia los niveles ${}^4\text{I}_{15/2}$ y ${}^4\text{F}_{9/2}$, desde donde se despliegan las emisiones asociadas con las transiciones hacia los niveles excitados inferiores ${}^6\text{H}_{15/2, 13/2, 11/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$ con posiciones centradas en 483, 574, 663 y 753 nm, respectivamente, indicadas con las flechas restantes. La emisión láser de los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTNM es la identificada en la Figura 5.3 con flecha de color amarillo registrada a 574 nm. Finalmente, se observa un tercer decaimiento no radiativo denotado con la transición ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ que lleva al sistema a su estado de equilibrio.

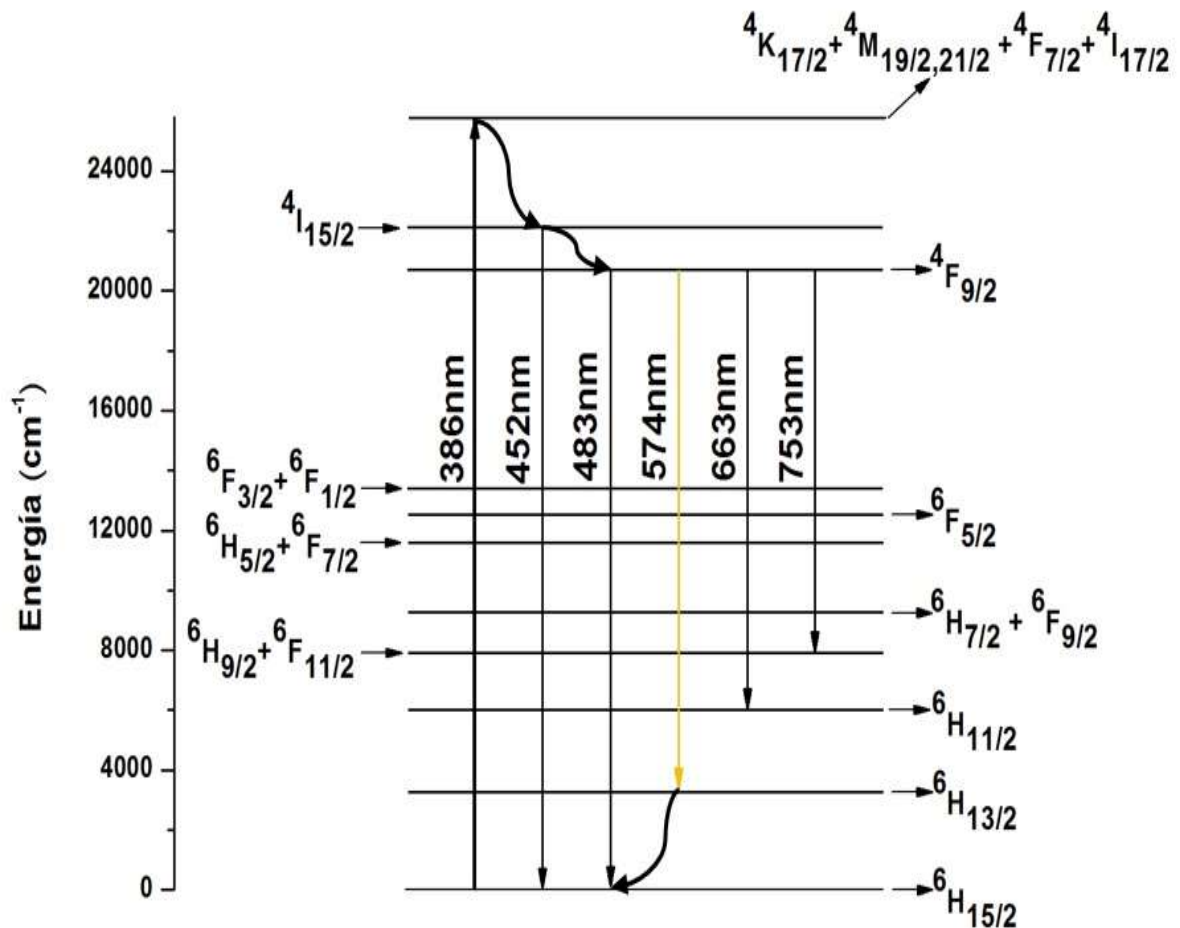


Fig. 5.3 Esquema de niveles RS de transiciones radiativas de excitación, emisión (\uparrow, \downarrow) y no radiativas (\curvearrowright) de los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTNM.

Haciendo uso de los parámetros JO , Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , y del análisis del espectro de fluorescencia mostrado en la Figura 5.2 se procedió a calcular los principales parámetros espectroscópicos que caracterizan el comportamiento radiativo de los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTNM los cuales son listados en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Longitudes de onda de emisión baricentro (λ_{em} , nm), probabilidad de transición radiativa por contribución dipolar eléctrica (A_{de} , s^{-1}), magnética (A_{dm} , s^{-1}) y total (A , s^{-1}), distribución de luminiscencia (β), vida media radiativa (τ_{rad} , μs), de los diversos niveles emisores, y vida media medida (τ_m , μs) y eficiencia cuántica η (%) de la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$.

| Emisiones | | λ_{em} | A_{de} | A_{dm} | A | β | τ_{rad} |
|------------------------------|------------------------------|----------------|----------|----------|------|---------|--------------|
| ${}^6H_{13/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 3027 | 121.25 | 6.49 | 128 | 1.00 | 7829 |
| ${}^6H_{11/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 1666 | 398.07 | | 398 | 0.92 | 2305 |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 4276 | 31.43 | 4.26 | 36 | 0.08 | |
| | | | | | | 1.00 | |
| ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 1265 | 4219.38 | | 4219 | 0.92 | 218 |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 2415 | 338.71 | | 339 | 0.07 | |
| | ${}^6H_{11/2}$ | 5547 | 25.86 | 2.59 | 28 | 0.01 | |
| | | | | | | 1.00 | |
| ${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 1079 | 1524.35 | | 1524 | 0.56 | 367 |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 1672 | 1070.40 | | 1070 | 0.39 | |
| | ${}^6H_{11/2}$ | 3067 | 116.04 | | 116 | 0.04 | |
| | ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ | 7351 | 9.88 | 1.62 | 12 | 0.00 | |
| | | | | | | 1.00 | |
| ${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 862 | 2123.44 | | 2123 | 0.62 | 291 |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 1203 | 324.55 | | 325 | 0.09 | |
| | ${}^6H_{11/2}$ | 1788 | 750.98 | | 751 | 0.22 | |
| | ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ | 2709 | 179.69 | | 180 | 0.05 | |
| | ${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$ | 4289 | 48.45 | 8.96 | 57 | 0.02 | |
| | | | | | | 1.00 | |

| | | | | | | | |
|--|------------------------------|------------|----------------|------|-------------|-------------|-----|
| ${}^6F_{5/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 797 | 1153.59 | | 1154 | 0.51 | 446 |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 1079 | 567.51 | | 568 | 0.25 | |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 1203 | 324.55 | | 325 | 0.09 | |
| | ${}^6H_{11/2}$ | 1788 | 750.98 | | 751 | 0.22 | |
| | ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ | 2709 | 179.69 | | 180 | 0.05 | |
| | ${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$ | 4289 | 48.45 | 8.96 | 57 | 0.02 | |
| | | | | | | 1.00 | |
| ${}^6F_{3/2} + {}^6F_{1/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 746 | 249.08 | | 249 | 0.14 | 555 |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 988 | 866.34 | | 866 | 0.48 | |
| | ${}^6H_{11/2}$ | 1351 | 351.65 | | 352 | 0.20 | |
| | ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ | 1818 | 166.45 | | 166 | 0.09 | |
| | ${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$ | 2416 | 151.78 | | 152 | 0.08 | |
| | ${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$ | 5532 | 16.24 | | 16 | 0.01 | |
| | ${}^6F_{5/2}$ | 11699 | 0.17 | 0.32 | 0 | 0.00 | |
| | | | | | | 1.00 | |
| ${}^4F_{9/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 483 | 502.51 | | 503 | 0.14 | 275 |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 574 | 2621.32 | | 2621 | 0.72 | |
| | ${}^6H_{11/2}$ | 663 | 274.46 | | 274 | 0.08 | |
| | ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ | 753 | 139.93 | | 140 | 0.04 | |
| | ${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$ | 874 | 61.32 | | 61 | 0.02 | |
| | ${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$ | 1098 | 13.41 | | 13 | 0.00 | |
| | ${}^6F_{5/2}$ | 1226 | 27.01 | | 27 | 0.01 | |
| | ${}^6F_{3/2} + {}^6F_{1/2}$ | 1370 | 0.37 | | 0 | 0.00 | |
| | | | | | | 1.00 | |
| ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ | τ_m | 261 | | | | | |
| | η | 94.85 % | | | | | |

| | | | | | | |
|----------------|------------------------------|------|---------|------|------|-----|
| ${}^4I_{15/2}$ | ${}^6H_{15/2}$ | 452 | 1834.21 | 1834 | 0.31 | 376 |
| | ${}^6H_{13/2}$ | 531 | 407.69 | 408 | 0.10 | |
| | ${}^6H_{11/2}$ | 620 | 183.83 | 184 | 0.04 | |
| | ${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$ | 703 | 169.96 | 170 | 0.50 | |
| | ${}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$ | 778 | 61.03 | 61 | 0.05 | |
| | ${}^6H_{5/2} + {}^6F_{7/2}$ | 950 | 1.90 | 2 | 0.00 | |
| | ${}^6F_{5/2}$ | 1044 | 0.74 | 1 | 0.00 | |
| | ${}^6F_{3/2} + {}^6F_{1/2}$ | 1147 | 1.57 | 2 | 0.00 | |
| | ${}^6F_{9/2}$ | 7042 | 1.87 | 2 | 0.00 | |
| | | | | | 1.00 | |

Los resultados experimentales y los calculados basados en la Teoría JO, son comparados con aquéllos reportados para otros vidrios dopados con iones de Dy^{3+} en medio vítreos con adecuada amplificación óptica y rendimiento cuántico listados en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Resultados experimentales de los parámetros JO ($\times 10^{-20}$, cm^2), probabilidad de transición total (A, s^{-1}), distribución de luminiscencia (β), vida media radiativa (τ_{rad} , μs), vida media medida (τ_m , μs) y eficiencia cuántica η (%) de la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ de los iones de Dy^{3+} en diversas matrices.

| VIDRIO PARÁMETRO | BTNM* | TZPPN[4] | BWZnLiNa[5] | ZPD[6] | ZN[7] |
|---------------------|-------|----------|-------------|--------|-------|
| Ω_2 | 38.44 | 5.66 | 26.62 | 7.30 | 5.40 |
| Ω_4 | 5.71 | 0.84 | 6.21 | 1.14 | 1.00 |
| Ω_6 | 8.75 | 2.17 | 17.19 | 0.86 | 0.03 |
| A | 2621 | 2678 | 2039 | 785 | 933 |
| β | 0.72 | 0.63 | 0.63 | 0.59 | 0.68 |
| τ_{rad} | 275 | 374 | 311 | 1273 | 1071 |
| τ_m | 261 | 335 | 212 | 1022 | 797 |
| η | 95 | 90 | 68 | 80 | 74 |

* Vidrio en estudio

De la Tabla 5.3 se observa que, en general, los valores de los parámetros JO, coeficiente de distribución β y la eficiencia cuántica η de los vidrios BTNM: Dy^{3+} y el vidrio

BWZnLiNa:Dy³⁺ [5], son los más altos en comparación con los que muestran los demás vidrios tabulados. Ambos vidrios exhiben valores similares con excepción del valor del parámetro Ω_6 del vidrio BWZnLiNa:Dy³⁺ [5] que presenta un valor más grande por un orden de magnitud que el obtenido para el vidrio en estudio lo que indica que el vidrio BTNM: Dy³⁺ induce una menor producción de fonones. Por su parte, el valor del parámetro Ω_2 para estos vidrios es grande, revelando que la fluorescencia de los iones de Dy³⁺ es prácticamente debida a importante pérdida centrosimétrica de los sitios. En cuanto al coeficiente de distribución β de la transición láser en el amarillo ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (574 nm), el valor más alto lo presenta el vidrio en estudio BTNM: Dy³⁺ (0.72). Finalmente, la eficiencia cuántica η del vidrio en estudio resultó ser la más alta (95%) de entre los vidrios comparados, sólo siendo similar a la del vidrio TZPPN [4].

5.5 Análisis de resultados

La calidad del ajuste JO del vidrio BTNM: Dy³⁺ definida por el *rms* ($\times 10^{-6}$) resultó ser grande como resultado de una desviación significativa entre las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico experimental (f_{exp}) y calculado (f_{de}). Esta gran diferencia es debida al más grande valor entre el elemento de matriz doblemente reducido $\|U^2\|^2$ (0.9349), que define a la transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ de los iones de Dy³⁺ como ultra sensible, y los valores nulos de la mayoría de las transiciones observadas, como puede verificarse en la Tabla 5. No obstante, los errores experimentales asociados a los parámetros JO, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , del vidrio en estudio, resultaron ser un orden de magnitud menor ($\times 10^{-21}$ cm²), revelando un aceptable grado de confiabilidad para evaluar las capacidades radiativas de los iones de Dy³⁺ en función de las principales propiedades estructurales de la matriz BTNM.

La tendencia $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$, indica que la fluorescencia de los iones de Dy³⁺ en la matriz BTNM, es debida básicamente a una gran pérdida centrosimétrica de los sitios ya que muestra el más grande valor del parámetro Ω_2 (38.444 ± 0.211) de los tres parámetros JO. Por su parte, el valor intermedio de Ω_6 en la tendencia, indica un moderado grado de acoplamiento ión-red que favoreció la mezcla de estados $4f$ con $5d$.

La Teoría JO, a partir de los resultados de la Tabla 5.2, predice que la transición de emisión ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ para el vidrio en estudio BTNM:Dy³⁺, es la transición que presenta la mayor probabilidad de ser emisión estimulada en el amarillo (574 nm) debido al más alto valor del coeficiente de distribución β (0.72) respecto al resto de las transiciones calculadas desde el nivel ${}^4F_{9/2}$, y por supuesto, por la alta eficiencia cuántica η del nivel emisor obtenida (94.85 %). Ambos resultados teóricos son consistentes con la intensidad de fluorescencia observada en la Figura 5.1. En general, los resultados reportados en la Tabla 5.3 destacan al vidrio BTNM:Dy³⁺ como el material que exhibe los más altos valores de los parámetros JO y los coeficientes de distribución β para la transición láser en el amarillo ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$. $12 \Omega_6$ ($8.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) del vidrio en estudio es elevado comparado con el que reportan tres de los vidrios listados en la misma tabla, excluyendo al que se reporta para el vidrio BWZnLiNa:Dy³⁺ ($17.19 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [5]. De la comparación de los resultados que caracterizan la línea láser de los iones de Dy³⁺ mostrados en la Tabla 5.3 destacan aquéllos referidos a los vidrios BTNM:Dy³⁺ y BWZnLiNa:Dy³⁺ [5], con la característica común de que ambos vidrios presentan en su composición al sodio y al boro. En particular, de la comparación entre los valores del parámetro Ω_6 , se puede inferir que el vidrio BTNM:Dy³⁺ presenta una más baja producción de infrarrojos que aquélla que muestra el vidrio BWZnLiNa:Dy³⁺ [5], situación que favoreció la eficiencia cuántica η (95%) del nivel ${}^4F_{9/2}$ a pesar de una vida media medida relativamente baja en comparación con el resto de los vidrios reportados en la Tabla 5.3. No obstante que el vidrio BTNM:Dy³⁺ exhibe un alto valor del parámetro Ω_6 ($8.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) respecto a los otros vidrios presentados en la Tabla 5.3, éste es un orden de magnitud menor que el valor del parámetro Ω_2 ($38.44 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para el mismo vidrio, infiriéndose un fuerte acoplamiento ión-red pero que, por propiedades estructurales de la matriz BTNM, se puede incrementar la fluorescencia de los iones de Dy³⁺. Por consiguiente, se puede deducir que la composición vítrea B-Te inhibe la creación de un mayor número de fonones con la incorporación de iones modificadores de red como el sodio y el magnesio en mínimas cantidades.

Analizando la dinámica de transiciones de los iones de Dy³⁺ en el vidrio BTNM, como se ilustra en la Figura 5.3, se puede considerar al vidrio BTNM:Dy³⁺ se aproxima a sistema láser de cuatro niveles, si es considera como un sólo decaimiento no radiativo a las transiciones secuenciales ${}^4K_{17/2} + {}^4M_{19/2,21/2} + {}^4F_{7/2} + {}^4I_{17/2} \rightsquigarrow {}^4I_{15/2} \rightsquigarrow {}^4F_{9/2}$.

5.6 Referencias

- [1] Jayasankar C.K., Rukmini E. “Spectroscopic investigations of Dy³⁺ ions in borosulphate glasses”. *Physica B*, **240** (1997) 273-288.
- [2] Van Vleck J.H., *J. Phys. Chem.* **41** (1937) 67.
- [3] Kaminskii A.A., “Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes” (1996) CRC Press, Florida.
- [4] Damak Kamel, Yousef El Sayed, Rüssel Christian and Maâlej Ramzi. “White light generation from Dy³⁺ doped tellurite glass.” *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. **134** (2014) 55–63.
- [5] Lakshminarayana G., Baki S.O., Lira A., Kityk I.V., Caldiño U., Kaky KawaM., and Mahdi M.A. “Structural, termal and optical investigations of Dy³⁺ doped B₂O₃–WO₃–ZnO Li₂O Na₂O glasses for warm white light emitting applications”. *Journal of Luminescence*. **186** (2017)283–300
- [6] Lira A., Speghini A., Camarillo E., Bettinelli and Caldiño U. “Spectroscopic evaluation of Zn(PO₃)₂:Dy³⁺ glass as an active medium for solid state yellow laser” *Optical Materials*. **38** (2014) 188–192
- [7] Caldiño U., Lira A., Meza-Rocha A.N., Pasquini E., Pelli S., Speghini A., Bettinelli M., Righini G.C. “White light generation in Dy³⁺ and Ce³⁺/ Dy³⁺ doped zinc–sodium–aluminosilicate glasses”. *Journal of Luminescence*. **167** (2015) 327–332.

CONCLUSIONES

1.- De la tendencia resultante de los tres parámetros JO, $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$, se concluye que la activación de la fluorescencia de los iones de Dy^{3+} fue debida a las siguientes características estructurales del vidrio BTN:

- Fuerte pérdida centrosimétrica de los sitios de Dy^{3+} .
- Formación de sitios de Dy^{3+} con enlaces predominantemente covalentes.
- Moderado acoplamiento ión-red que favorece una baja carga térmica que indujo una regular mezcla de estados de paridad opuesta.

2.- Del más alto valor de distribución de fluorescencia β dentro del grupo de decaimientos radiativos estimados por la Teoría JO desde el nivel $^4F_{9/2}$, la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (574 nm zona espectral del amarillo) es la emisión con probabilidad de acción láser de los iones de Dy^{3+} en el vidrio BTNM.

3.- La incorporación de iones de Na^+ en forma de bicarbonato de sodio y de iones de Mg^{2+} en muy baja concentración, modificaron la estructura reticular del vidrio borotelurita (B-Te) induciendo gran distorsión de los sitios y reduciendo la generación de fonones.

4.- Del análisis del esquema de transiciones, Figura 5.2, se concluye que el vidrio BTNM: Dy^{3+} define un eficiente sistema láser prácticamente al de 4 niveles debido al bombeo hacia los niveles traslapados $^4K_{17/2} + ^4M_{19/2,21/2} + ^4F_{7/2} + ^4I_{17/2}$ ($\lambda_{exc} = 386$ nm).

5.- La Teoría JO estima una excelente operación láser de banda ancha para amplificación paramétrica en el amarillo del vidrio BTNM: Dy^{3+} como lo demuestran sus propiedades espectroscópicas comparables a aquéllas que exhiben otros vidrios útiles para amplificación paramétrica que genere pulsos láser ultracortos en tiempos de femto y attosegundos.

PERSPECTIVAS

-Procesamiento de una serie de vidrios boroteluritas (BT) dopados con una concentración fija de iones de Dy^{3+} y variaciones en las concentraciones de los óxidos de telurio y boro, para un análisis comparativo de las propiedades espectroscópicas de los iones ópticamente activos determinadas con el formalismo JO para amplificación paramétrica.

-Observar la modulación de las propiedades radiativas de los iones de Dy^{3+} con la variación de las propiedades estructurales debidas a diferentes concentraciones de los formadores de vidrio (B-Te) y modificadores estructurales (Na-Mg) para un mejor control de la luminiscencia.

-Realizar espectroscopía Raman y FTIR para comparar con la información sobre propiedades estructurales que evalúan los tres parámetros JO, Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 .

ANEXO

Ajuste Judd-Ofelt

La determinación de los parámetros JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , se realiza mediante un ajuste por el método de mínimos cuadrados entre las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico de cada una de las bandas de absorción del ión de TR^{3+} observadas, f_{exp} (1.7), y los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos, $|\langle A|U^t|B\rangle|^2$. Los elementos de matriz asociados al operador tensorial unitario $U^{(t)}$ para una transición dipolar eléctrica deben de atender a la regla de selección $t \leq 2l$ con $l = 1,2,3$ para estados $4f$.

De la teoría JO se sabe que la fuerza del oscilador dipolar eléctrico f_{de} (1.4) es proporcional a los elementos de matriz doblemente reducidos:

$$f_{de} = cte. \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle A'|U^t|B'\rangle|^2 = cte. (\Omega_2 U_2^2, \Omega_4 U_4^2, \Omega_6 U_6^2) \dots (A1)$$

con $\langle A'|$ y $|B'\rangle$ estados perturbados inicial y final de la transición.

La relación (A1) define una función lineal cuyas variaciones son posibles de ajustar al considerarla como una expresión polinomial del tipo:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n \dots \dots \dots (A2)$$

donde los términos $a_0, a_1 \dots, a_n$ son constantes y n define el grado del polinomio.

Usando la relación (A2), los parámetros de intensidad $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, en la expresión (A1) pueden ser determinados considerándolos como las variables:

$$y = a_2 \Omega^{(2)} + a_4 \Omega^{(4)} + a_6 \Omega^{(6)} \dots \dots \dots (A3)$$

siendo a_2, a_4, a_6 los coeficientes de los parámetros de intensidad, Ω_t . El grado de esta relación es $n = 6$

La variación, δ_i , entre los puntos los datos reales derivados del evento, Y , y los valores esperados de la recta definida por (A3), y_i , puede ser obtenida mediante la siguiente operación:

$$\delta_i = Y_i - y_i = Y_i - a_0 - a_1x_i - a_2x_i^2 - \dots - a_nx_n^2 \dots (A4),$$

donde el número de parejas para cada evento i es $N = \sum_{i=1}^N (y_i, x_i)$. Si $N = 3$, $f_{de} \rightarrow y_i$, $f_{exp} \rightarrow Y_i$, $x_i \rightarrow \Omega_t$ y $a_i \rightarrow U_t^2$, entonces el desarrollo por mínimos cuadrados es válido. La relación equivalente a la expresión (A4) para la f_{de} (1.4) de (A1) es:

$$\delta_i = f_{exp_i} - f_{de_i} = f_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i$$

cuyo cuadrado es:

$$[\delta_i]^2 = [f_{exp} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i]^2 \dots \dots \dots (A5)$$

La suma de los cuadrados de las variaciones individuales $[\delta_i]^2$ entre los datos esperados f_{de} (A1) y los observados f_{exp} (1.7) es:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N [\delta_i]^2 = \sum_{i=1}^N [f_{exp_i} - \Omega_2(U_2^2)_i - \Omega_4(U_4^2)_i - \Omega_6(U_6^2)_i]^2 \dots \dots \dots (A6)$$

El proceso de ajuste para determinar la mejor recta consiste en minimizar las variaciones definidas en (A6) para cada una de las parejas de datos, con respecto a las variables a determinar Ω_t :

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_2} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{2i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^4 + \Omega_4 U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 U_{6i}^2 U_{2i}^2 = 0)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_4} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{4i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 U_{4i}^4 + \Omega_6 U_{6i}^2 U_{4i}^2 = 0)$$

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \Omega_6} = \sum_{i=1}^N (-f_{exp_i} U_{6i}^2 + \Omega_2 U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 U_{6i}^4 = 0) \dots \dots (A7)$$

Finalmente, los parámetros de intensidad Ω_t son determinados al resolver el sistema de ecuaciones lineales (A7):

$$\begin{aligned}\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{2i}^2 \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 &= \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{4i}^2 \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 &= \sum_{i=1}^N f_{exp_i} U_{6i}^2 \dots\end{aligned}\quad (A8)$$

La calidad del ajuste la evalúa el *rms*:

$$rms = \left[\frac{\Sigma(desviaciones^2)}{No.niveles-No.parámetros JO} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (A9)$$

donde el número de niveles representa el número de bandas de absorción observadas mientras que el número de parámetros JO son siempre tres: $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$.

En el caso de realizar el ajuste JO usando las intensidades experimentales, S_{exp} (1.6), y los elementos de matriz doblemente reducidos, $| \langle A | U^t | B \rangle |^2$, el sistema de ecuaciones (A8) se modifica como:

$$\begin{aligned}\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{2i}^2 \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{4i}^2 \\ \Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 &= \sum_{i=1}^N S_{exp_i} U_{6i}^2 \dots\end{aligned}\quad (A10)$$

Una vez determinados los parámetros de intensidad JO: $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, es posible calcular las intensidades de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico, S_{de} (1.5). De esta manera, el error experimental asociado se determina con las diferencias entre S_{de} y S_{exp} de idéntica manera a (A8):

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^4 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{2i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{2i}^2 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{2i}^2$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{4i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^4 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^2 U_{4i}^2 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{4i}^2$$

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 = \sum_{i=1}^N \delta_i U_{6i}^2 \dots \dots (A11)$$