



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TESIS

**ANÁLISIS JUDD-OFELT DE LOS IONES DE Dy^{3+} EN EL VIDRIO
AL-BTN**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

IVAN ANIBAL AYALA MAYA

ASESORES:

DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

DR. JORGE OROZCO VELAZCO



TOLUCA, MÉXICO.

Noviembre 2023

Contenido

Introducción	1
Capítulo 1 Los iones trivalentes de Tierras Raras (TR ³⁺).....	3
1.1 Descubrimiento de las Tierras Raras	3
1.2 Configuración electrónica	5
1.3 Aplicaciones de los iones de TR ³⁺	7
1.3.1 Dispositivos luminiscentes	7
Referencias	9
Capítulo 2 Sólidos amorfos y cristalinos.....	10
Introducción.....	10
2.1 Sólidos amorfos y cristalinos.....	10
2.2 Sólidos cristalinos.....	10
2.3 Redes de Bravais	11
2.4 Sólidos amorfos	14
2.5 Estado vítreo y las reglas de Zachariasen.....	14
2.6 El vidrio borotelurita	15
Referencias	17
Capítulo 3 La teoría Judd-Ofelt.....	19
3.1 Reseña histórica.....	19
3.2 Reglas de selección de Laporte	20
3.3 Teoría Judd-Ofelt (JO)	21
3.4 Metodología Judd-Ofelt.....	25
3.4.1 Parámetros espectroscópicos de absorción.....	25
3.4.2 Parámetros espectroscópicos de emisión.....	28
Referencias	29
Capítulo 4 Equipos y técnicas espectroscópicas	30
Introducción.....	30
4.1 Absorción	30
4.2 Espectroscopia de Absorción.....	32
4.2.1 Técnica.....	32
4.2.2 Instrumentación	32
4.3 Espectroscopia de emisión.....	35
4.3.1 Técnica.....	35
4.3.2 Instrumentación	36
4.4 Vidas medias.	38
4.4.1 Técnica.....	38
Referencias	40
Capítulo 5 Resultados, conclusiones y perspectivas	41
Introducción.....	41
5.1 Desarrollo experimental	41
5.2 Absorción	42
5.3 Análisis Judd-Ofelt.....	44
5.4 Emisión.....	45

5.5 Línea láser ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	51
5.6 Conclusiones y perspectivas.....	52
5.6.1 Conclusiones.....	52
5.6.2 Perspectivas	53
Referencias	54
ANEXO I	55
Ajuste Judd-Ofelt.....	55

Figuras

Fig. 1.1 Elementos de Tierras Raras (enmarcados en rojo) como un subgrupo de la serie de los lantánidos.....	3
Fig. 1.2 Cronología del descubrimiento de las TR y sus descubridores.....	5
Fig. 2.2.1 Representación bidimensional de arreglos de Si, a) cristalino, b) vidrio SiO ₂ , c) vidrio SiO ₂ -Na ₂ O. Figura tomada de la referencia [2].....	11
Fig. 2.3.1 Las catorce redes de Bravais. Figura tomada de la referencia [4]	12
Fig. 3.3.1 Desdoblamiento de los niveles de energía de la configuración 4f ⁹ 5d (Tb ³⁺) considerando aproximación RS intermedia debido al H_f	22
Fig. 3.3.2 Desdoblamiento de los niveles de energía de la configuración 4f ⁹ 5d por el potencial del campo ligando V_c	24
Fig. 4.2 1 Espectrofotómetro de haz simple. Figura tomada de la referencia [2].....	33
Fig. 4.3 2 Espectrofotómetro de doble haz. Figura tomada de la referencia [2].....	34
Fig. 4.3.1 Esquema de niveles de energía y transiciones involucrados en los procesos de excitación y emisión. Las líneas continuas describen relajaciones radiativas desde un estado inicial (i) hacia los estados finales (k, j, m). Las líneas curvadas indican transiciones no radiativas.....	36
Fig. 4.3.2.1 Diagrama del espectrofluorímetro. Figura tomada de la referencia [2].....	37
Fig. 4.5.1 Diagrama del dispositivo para obtener los tiempos de vida media y representación gráfica. Figura tomada de la referencia [2].....	39
Fig. 5.2.1 Espectro de absorción del vidrio Al-BTN:Dy ³⁺	43
Fig. 5.4.1 Espectro de emisión de la matriz Al-BTN:Dy ³⁺ (1% molar).	46
Fig. 5.4.2 Esquema de niveles Stark y transiciones: excitación (↑), emisión (↓), decaimiento no radiativo (↘) y reabsorción por relajación cruzada (↗).....	47

Tablas

Tabla 1.1 Número atómico (Z), símbolo químico, nombre y configuración electrónica de los elementos de TR y de los iones de TR^{3+} . Entre paréntesis, término que designa al estado base de cada configuración determinado por las Reglas de Hund [4] junto con el radio iónico (r_i , pm).....	7
Tabla 2.3.1 Celdas de Bravais, características estructurales.....	13
Tabla 2.3.2 Clasificación de cristales y propiedades físicas.....	14
Tabla 3.1 1 Reglas de selección para los operadores dipolo eléctrico y magnético y cuádruplo eléctrico.....	20
Tabla 5.3.1 Parámetros radiativos de absorción: longitudes de onda baricentro (λ_b^{abs} , nm), energía de transición (E , cm^{-1}), intensidades de absorción experimentales (S_{exp} , $\times 10^{-20} cm^2$) y calculadas (S_{cal} , $\times 10^{-20} cm^2$), fuerzas del oscilador dipolar experimentales (f_{exp} , $\times 10^{-6} cm^2$) y calculadas (f_{cal} , $\times 10^{-6} cm^2$) de las transiciones observadas en el espectro de absorción del vidrio Al-BTN: Dy^{3+} , junto con los residuales ($\times 10^{-20} cm^2$) y el rms del ajuste JO. Se muestran también los parámetros JO (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) acompañados de sus respectivos errores experimentales.....	45
Tabla 5.4.1 Principales parámetros espectroscópicos de emisión de los iones de Dy^{3+} en el vidrio Al-BTN: longitudes de onda pico de emisión (λ_e^p , nm), probabilidad de transición radiativa por contribuciones dipolar eléctrica (A_{de} , s^{-1}), dipolar magnética (A_{dm} , s^{-1}) y total ($A = A_{de} + A_{dm}$, s^{-1}), distribución de fluorescencia radiativa (β_R , %), vida media radiativa (τ_{rad} , μs) de los niveles considerados junto con la vida media experimental (τ_{exp} , μs) del nivel ${}^4F_{9/2}$, y eficiencia cuántica (η , %) de la transición láser ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (en amarillo).....	48
Tabla 5.5.1 Parámetros espectroscópicos de la transición láser ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, longitud de onda (λ , nm), energía (E , cm^{-1}), distribución de fluorescencia (β_R , %), vida media (τ_{rad} , μs) y experimental (τ_{exp} , μs), eficiencia cuántica (η , %), parámetros JO (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , $\times 10^{-20} cm^2$), y su tendencia.....	51

Introducción

Los iones de tierras raras triplemente ionizados (TR^{3+}) han sido objeto de amplio estudio desde 1937 cuando Van Vleck describió en su artículo nombrado “The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids” donde analiza los mecanismos responsables de las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ a partir de espectros de emisión de los iones de TR^{3+} , ya que desde los registros de Henry Becquerel en 1888, los iones de TR^{3+} comenzaron a tomar notoriedad entre la comunidad científica. En la actualidad los iones de TR^{3+} continúan siendo tema de estudio debido a sus relevantes aplicaciones en imagenología, generación de luz blanca y aplicación láser, entre otras.

Se sabe que las propiedades radiativas que presentan los iones de TR^{3+} , dependen de la estructura molecular del material que los aloja. De entre los materiales que pueden ser considerados como adecuados anfitriones de los iones TR^{3+} , destacan los vidrios debido a que sus cualidades estructurales mejoran la amplificación óptica favoreciendo la actividad láser.

En particular, los iones de Dy^{3+} son considerados principalmente, para la generación de luz blanca debido a que poseen tres líneas de emisión fundamentales; ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (azul), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (amarillo), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (rojo). No obstante, la línea de emisión correspondiente a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, la cual presenta la mayor probabilidad de acción láser en el amarillo, continúa siendo escasamente estudiada. Así, en el presente trabajo se explora espectroscópicamente las capacidades radiativas de los iones de Dy^{3+} inmersos en un vidrio borotelurita-sodio (BTN) al que se le ha adicionado como ion dopante, el modificador estructural aluminio (Al) con el objetivo de mejorar la probabilidad de actividad láser en el amarillo.

La determinación de los principales parámetros espectroscópicos de los iones de Dy^{3+} inmersos en la matriz Al-BTN se obtuvo a partir de los espectros de absorción y emisión de acuerdo con el formalismo Judd-Ofelt (JO). A continuación, se resumen los contenidos de los capítulos que forman el presente trabajo.

En el **Capítulo 1** se expone una reseña histórica del descubrimiento de los elementos de Tierras Raras (TR) y la descripción de su peculiar configuración electrónica. Finalmente se muestra la relevancia que tienen los iones de TR^{3+} para algunas aplicaciones optoelectrónicas.

En el **Capítulo 2** se abordan, desde la perspectiva de la Física del Estado Sólido, las características de los sólidos cristalinos y amorfos, las redes de Bravais y las ventajas estructurales que presentan los vidrios sobre los cristales para favorecer la fluorescencia de los iones de TR^{3+} . Finalmente se describen las propiedades estructurales y físicas del vidrio Al-BTN.

En el **Capítulo 3** se describe la teoría Judd-Ofelt desde sus precedentes con el problema propuesto por Van Vleck, hasta la construcción del Hamiltoniano JO que considera las diferentes interacciones que precisan la dinámica de las transiciones radiativas de los iones de TR^{3+} observando las Reglas de Paridad de Laporte. También se describe la Metodología JO donde se reportan las expresiones para el cálculo de los principales parámetros espectroscópicos de absorción y emisión.

En el **Capítulo 4** se describen las técnicas y los equipos espectroscópicos para el registro de vidas medias de los niveles electrónicos, así como de los espectros de absorción y de emisión de los iones de TR^{3+} .

En el **Capítulo 5** se presenta el análisis JO que caracteriza el comportamiento radiativo de los iones de Dy^{3+} inmersos en la matriz Al-BTN a partir de los resultados experimentales. Finalmente, las propiedades luminiscentes de los iones de Dy^{3+} son comparadas con las que se reportan para otros vidrios con la misma concentración inicial de iones ópticos. El capítulo contiene también, las conclusiones del análisis y las perspectivas de estudio.

Capítulo 1 Los iones trivalentes de Tierras Raras

(TR³⁺)

1.1 Descubrimiento de las Tierras Raras

Los elementos que forman el grupo de las Tierras Raras (TR) son un subconjunto del grupo de los Lantánidos ubicándose en la tabla periódica desde el elemento Cerio (Ce) con número atómico $Z = 58$ hasta el elemento Lutecio (Lu) con número atómico $Z = 71$ como puede apreciarse en la **Fig. 1.1**.

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

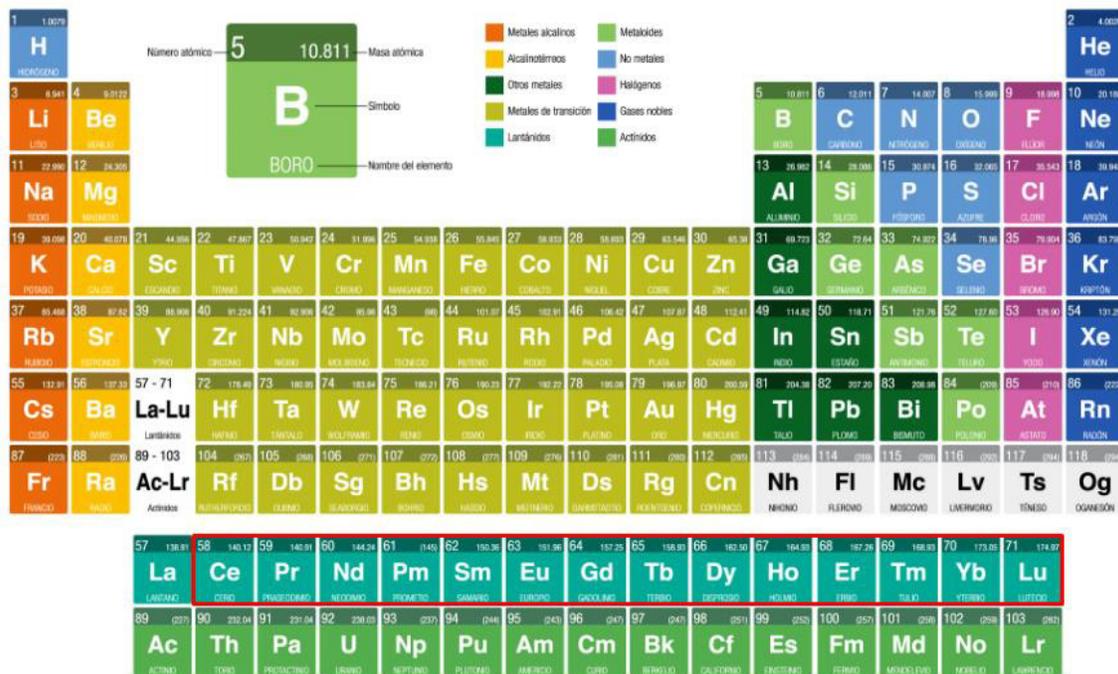


Fig. 1.1 Elementos de Tierras Raras (enmarcados en rojo) como un subgrupo de la serie de los lantánidos.

Debieron pasar 160 años de investigación para determinar sus propiedades físicas y químicas a partir de su descubrimiento en 1787 [1] debido a la ausencia de métodos químicos adecuados para separar las TR de los minerales en los cuales estaban inmersas de forma natural. El nombre de TR surge porque se creía que estos elementos eran muy poco abundantes en la naturaleza debido a su desconocimiento, de cualquier manera, al analizar sus propiedades tanto físicas como químicas, se determinó que eran similares por lo que conformaron un subgrupo químico. El primer elemento de TR fue descubierto a la mitad del siglo XVIII en una mina de Suecia, sin embargo, fue hasta el año 1804 cuando se dio a conocer por el reporte de dos investigaciones simultáneas, una de ellas realizada por los científicos Jöns Jacob Berzelius y Wilhem Hinsinger, y la otra por Martin Heinrich Klaproth Hinsinger, donde se proponía que este nuevo mineral no era más que un óxido de algún elemento desconocido al cual optaron por nombrarlo **cerio** [1].

El segundo elemento de TR fue descubierto en un mineral negro por un lugarteniente sueco y mineralogista aficionado llamado Carl Axel Arrhenius en 1787 en el pueblo de Ytterby, Suecia [1]. Arrhenius nombró simplemente a este mineral como **piedra negra**. Posteriormente, en 1794 Johan Gadolin [1] determinó que era un mineral muy similar a la aluminita y a la cal después de someterlo a un análisis más riguroso [1]. No obstante, en 1801 el científico Anders Gustaf Ekerberg analizó la **piedra negra** confirmando que se trataba del elemento **yttria** como ya había sido nombrando por Gadolin en un análisis previo en honor a la población donde fue descubierto. En ese mismo año, los químicos Klaproth y Nicolas Louis Vauquelin confirmaron las investigaciones de Ekerberg y Gadolin pero denominaron a la **piedra negra** como **gadolinita**. Años más tarde, Carl Gustaf Mosander implementó técnicas químicas basadas en el color de las sustancias para separar a los minerales **cerio** e **yttria** del mismo mineral **cerio**. Mosander descubrió que en realidad existían dos elementos desconocidos a las cuales nombró lantano en 1839 y didimio, este elemento también resulto ser no homogéneo tiempo después, en 1842. Usando las mismas técnicas de separación, Mosander también pudo aislar del mineral **yttria**, a otros dos elementos desconocidos: el **erbio (Er)** y el **terbio (Tb)** en 1843 concluyendo que los elementos separados exhibían propiedades físicas y químicas similares.

Después de varias investigaciones al respecto el grupo de los elementos de las TR pudo conformarse con la creación del **promethium** [1], el cual fue obtenido de forma sintética en el año 1947. La **Fig. 1.2** presenta un esquema cronológico del descubrimiento de los elementos de TR.

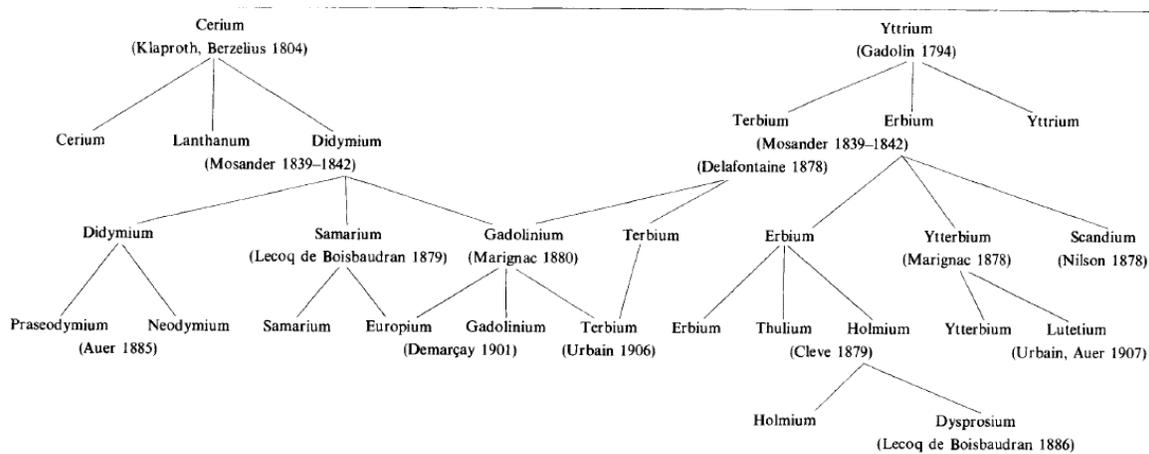


Fig. 1.2 Cronología del descubrimiento de las TR y sus descubridores. Imagen tomada de la referencia [1].

Sin embargo, son los iones de TR^{3+} los que han impulsado el desarrollo de la tecnología fotónica de nuestros días debido a sus propiedades físicas y químicas derivadas de su singular configuración electrónica, tema de la siguiente sección.

1.2 Configuración electrónica

Las TR son una serie de elementos que poseen propiedades físicas y químicas similares asociadas a sus configuraciones electrónicas, las cuales son compartidas con dos elementos de los metales de transición: el **Sc** y el **Yb**. Las TR que normalmente se encuentran en forma de óxidos, presentan los estados de oxidación TR^{2+} , TR^{3+} y TR^{4+} , siendo el más estable el estado triplemente ionizado [2-3] poseedor de un alto número de coordinación, normalmente mayor a seis. En general, los iones de TR^{3+} exhiben propiedades ópticas y magnéticas dependientes de su muy particular configuración electrónica. En particular, las propiedades ópticas de los iones de TR^{3+} les permite desplegar emisión en el espectro UV-visible-CIR (cercano a infrarrojo) [3].

El número atómico Z indica el número de electrones que posee cada elemento de la tabla periódica y, por tanto, el número de protones. La manera en la que se acomodan los electrones de cada elemento determina sus propiedades físicas y químicas. De acuerdo con las reglas de Madelung [3], cada átomo tiene capas electrónicas que van del 1 al 7, nombradas capas K, L, M, N, O, P y Q. A su vez, cada capa electrónica está formada por subcapas u orbitales atómicos s , p , d , f , g , ..., etc., que alojan a un número determinado de electrones de acuerdo con el Principio de exclusión de Pauli [4].

La serie de los lantánidos (desde $Z = 57$ hasta $Z = 71$), ver Fig. 1.1, presenta la configuración electrónica $4f^{n+1} 5d^1, 6s^2$ con $n = 0$ hasta $n = 14$ [2]. Dentro de la serie de los lantánidos, se distinguen los elementos de las TR (desde $Z = 58$ hasta $Z = 71$) con configuración electrónica $4f^n 5d^1, 6s^2$ con $n = 1$ hasta $n = 14$ [2], elementos donde la subcapa $4f$ comienza a llenarse. Es decir, el elemento L_n no pertenece al grupo de TR ya que no presenta electrones en la subcapa $4f$ a la que llamaremos de aquí en adelante simplemente como capa $4f$. El orbital $4f$ es la capa de valencia de los iones de TR^{3+} pero, a diferencia de otros elementos de la tabla periódica, es una capa interna por lo que sus electrones se encuentran apantallados por los electrones de las capas más externas $5s^2$, $5p^6$ y $6s^2$, y la capa $5d^1$ que comienza a llenarse. Al remover dos electrones de la capa $6s^2$ y uno de la capa $5d^1$ se obtienen los iones de TR^{3+} . Debido a que la capa $5d$ se encuentra próxima a la $4f$, los electrones de esta última pueden ser promovidos a la capa $5d$.

Tabla 1.1 Número atómico (Z), símbolo químico, nombre y configuración electrónica de los elementos de TR y de los iones de TR^{3+} . Entre paréntesis, término que designa al estado base de cada configuración determinado por las Reglas de Hund [4] junto con el radio iónico (r_i , pm).

Z	Símbolo	Elemento	Configuración electrónica		r_i
			TR	TR ³⁺	
58	Ce	Cerio	4f ¹ 5d ¹ 6s ² (¹ G ₄)	4f ¹ (² F _{5/2})	1.010
59	Pr	Praseodimio	4f ³ 6s ² (⁴ I _{9/2})	4f ² (³ H ₄)	0.990
60	Nd	Neodimio	4f ⁴ 6s ² (⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})	0.983
61	Pm	Prometio	4f ⁵ 6s ² (⁶ H _{5/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)	0.970
62	Sm	Samario	4f ⁶ 6s ² (⁷ F ₀)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	0.958
63	Eu	Europio	4f ⁷ 6s ² (⁸ S _{7/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)	0.947
64	Gd	Gadolinio	4f ⁷ 5d ¹ 6s ² (⁹ D ₂)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	0.938
65	Tb	Terbio	4f ⁹ 6s ² (⁶ H _{15/2})	4f ⁸ (⁷ F ₆)	0.923
66	Dy	Disprosio	4f ¹⁰ 6s ² (⁵ I ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	0.912
67	Ho	Holmio	4f ¹¹ 6s ² (⁴ I _{15/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)	0.901
68	Er	Erbio	4f ¹² 6s ² (³ H ₆)	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})	0.890
69	Tm	Tulio	4f ¹³ 5p ¹ 6s ² (² F _{7/2})	4f ¹² (³ H ₆)	0.880
70	Yb	Iterbio	4f ¹³ 5p ¹ 6s ² (¹ S ₀)	4f ¹³ (² F _{7/2})	0.868

1.3 Aplicaciones de los iones de TR³⁺.

Los iones de TR³⁺ han impulsado de manera vertiginosa, el desarrollo de la tecnología fotónica de nuestros días. Las principales aplicaciones de los iones de TR³⁺ se enuncian a continuación.

1.3.1 Dispositivos luminiscentes

Un cuerpo caliente puede emitir luz, como el hierro que al someterlo a altas temperaturas se observa de color naranja-amarillo. A este efecto se le llama incandescencia, pero cuando un cuerpo emite luz por una fuente de excitación electromagnética, se le nombra luminiscencia que es considerada simplemente como un tipo de radiación de cuerpo frío [3]. Como ya se ha mencionado, los iones de TR³⁺ exhiben luminiscencia en el rango espectral del UV-Vis-CIR por lo que son usados primordialmente, para producción de luz altamente brillante, fabricación de pigmentos y, muy especialmente, para generación de luz láser.

Los pigmentos en su mayoría son creados a base de metales de transición, sin embargo, algunos metales pesados resultan ser tóxicos por lo que se debe recurrir a una forma más

eficiente y sin peligro para generarlos. Uno de los mejores pigmentos amarillos producido actualmente, es el basado en iones de Pr^{3+} [2].

Por su parte, la producción de láseres basados en iones de TR^{3+} se debe a los perfiles muy intensos y afilados que despliegan sus bandas de absorción y emisión, semejantes a los observados en transiciones atómicas. Tales bandas son producidas por transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ [7]. Finalmente, se menciona que la luminiscencia de los iones de TR^{3+} puede ser producida en medios sólidos cristalinos y amorfos, así como en solución.

Referencias

- [1] F. Azabadvary, *The History of The Discovery and Separation of The Rare Earths*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, 11(1988) 33-80.
- [2] R.S. Puche, C. Cascales, P. Porcher y P. Maestro, *Tierras Raras: Materiales Avanzados*, Anales de la Real Sociedad Española de Química, 4(2000) 11-26.
- [3] J.H.L. Voncke (2016) *The Rare Earths Elements an Introduction*, Springer Briefs in Earths Sciences, 1st ed., Dordrecht, Netherlands.
- [4] D.J. Griffiths (2005) *Introduction to Quantum Mechanics*, Reed College, Pearson Prentice Hall, New Jersey, EUA.
- [5] A. Franczak, K. Binnemans, J. Fransaer, *Magnetomigration of Rare-Earth Ion in Inhomogeneous Magnetic Fields*, Royal Society of Chemistry, Cornell University Library, 18 (2016) 27342-27350.
- [6] Y.C. Sun, *Rare Earth Materials in Optical Storage and Data Processing Applications*, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Springer Series in Materials Science, 83 (2005) 379-429.
- [7] B. Bartolo , O. Forte, Eds. (2006) *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, Conference proceedings, B.M. Walsh, *Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices*, II. Mathematics, Physics and Chemistry, 231(2006) 403–433, Springer, Amsterdam, Netherlands.

Capítulo 2 Sólidos amorfos y cristalinos

Introducción

Las propiedades físicas y químicas de la materia dependen fundamentalmente de su composición, distribución espacial de los átomos enlazados, así como de su estado de agregación. En consecuencia, las propiedades que exhiben los materiales brindan aplicaciones específicas útiles en investigación para la subsecuente generación de tecnología. En este sentido, la materia en estado sólido ha adquirido gran relevancia para el desarrollo especialmente, de la tecnología optoelectrónica. Desde los primeros estudios desarrollados por mineralogistas [1], la física que concierne a los metales ha sido ampliamente estudiada lográndose obtener una teoría bastante extensa sobre las diversas propiedades de los sólidos. En particular, las propiedades ópticas de los iones de Tierras Raras (TR^{3+}) inmersos en los sólidos han podido ser estudiadas a partir de modelos mecánico-cuánticos que dan cuenta de los mecanismos de su interacción con radiación electromagnética. Tales modelos se basan fundamentalmente, en el análisis de los espectros luminiscentes (absorción, excitación y emisión) de los iones ópticos.

2.1 Sólidos amorfos y cristalinos

Dependiendo de la configuración espacial de las moléculas, existen dos tipos de arreglos moleculares en los sólidos: los que presentan un arreglo molecular ordenado, sólidos cristalinos, y los que presentan arreglo molecular desordenado, sólidos amorfos. El presentar uno u otro arreglo molecular, resulta en propiedades estructurales diferentes del sólido.

2.2 Sólidos cristalinos

Los sólidos cristalinos son más comúnmente llamados cristales. Debido a su disposición molecular ordenada, el arreglo estructural es periódico. Es así que, la primera línea de moléculas forma una base o red a partir de la cual se puede reproducir el cristal. No obstante, la red puede presentar defectos de red como vacancias o deformaciones estructurales. Por tal motivo, este tipo de arreglo es también conocido como arreglo reticular, ver **Fig. 2.2.1(a)**.

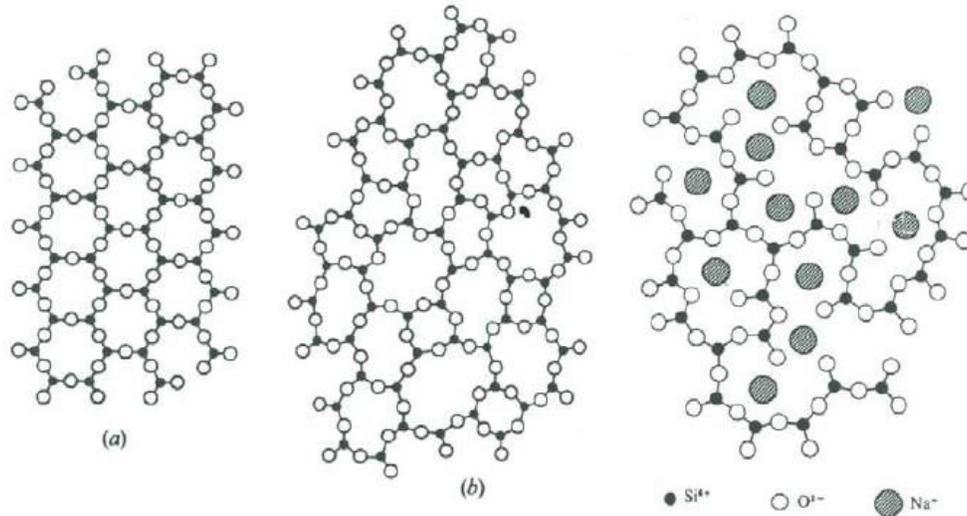


Fig. 2.2.1 Representación bidimensional de arreglos del Si, a) cristalino, b) vidrio SiO_2 , c) vidrio $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Figura tomada de la referencia [2].

2.3 Redes de Bravais

De acuerdo con Bravais, una red cristalina ideal es aquella donde todas moléculas que la forman son consideradas como puntos reticulares. La red cristalina ideal se obtiene al repetir en todos los puntos de la red la unidad molecular más pequeña del cristal de estructura particular [1,3,4]. Esta unión de puntos reticulares, forman la base estructural del cristal.

Debido a la disposición tridimensional de los átomos al enlazarse para constituir moléculas en un cristal, sólo existe un número finito de formas de acomodar las bases en el espacio para generar el cristal. Estas redes son conocidas como redes de Bravais. Bravais demostró en 1848 que sólo hay 14 redes cristalinas, así todas las estructuras cristalinas se pueden obtener a partir de 14 patrones estructurales básicos, ver **Fig. 2.3.1**.

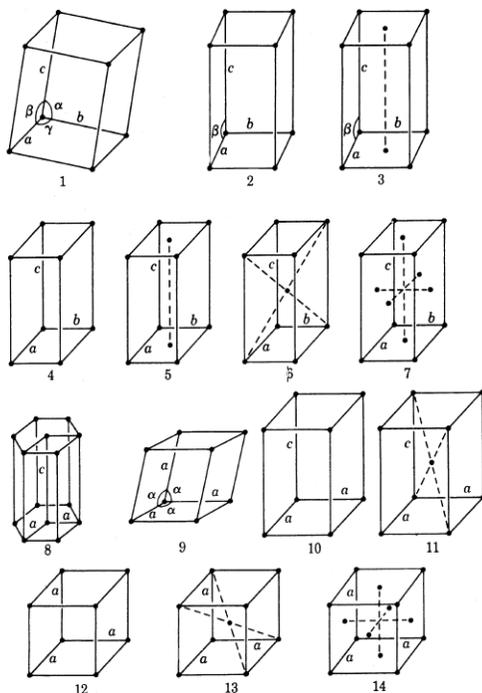


Fig. 2.3.1 Las catorce redes de Bravais. Figura tomada de la referencia [4].

Las 14 diferentes redes de Bravais están agrupadas por el tipo de celda o región espacial mínima que contiene a la estructura fundamental que en total son siete: triclinica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal cúbica, trigonal y hexagonal, ver **Tabla 2.3.1**. Por tanto, la unidad estructural fundamental debe de satisfacer ciertas operaciones de simetría respecto a puntos, aristas y planos. En el caso de cristales sencillos la celda consta de sólo un tipo de red de Bravais, pero en cristales más complejos las bases pueden constar de más de un tipo de red de Bravais [3].

Tabla 2.3.1 Celdas de Bravais, características estructurales.

Sistema	Número de redes	Restricciones de ángulos y ejes
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha, \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha, \beta, \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

De acuerdo al tipo de enlace [1,3,4], los sólidos cristalinos muestran diferentes propiedades físicas y químicas. Las propiedades fundamentales que presentan los cristales es que son anisotrópicos con un punto de fusión bien definido. A continuación, se presenta una clasificación general de los cristales basada en el tipo de enlace:

- ❖ Cristales metálicos (metales): compuestos de moléculas formadas por cationes unidos por electrones.
- ❖ Cristales iónicos: compuestos de moléculas formadas por atracción de cationes formando enlaces iónicos.
- ❖ Cristales covalentes: compuestos de moléculas formadas por átomos con enlaces covalentes.
- ❖ Cristales moleculares: compuestos de diversas formaciones moleculares debidas a fuerzas intermoleculares.

En tanto que la **Tabla 2.3.2** muestra una clasificación de los cristales debido a sus propiedades físicas.

Tabla 2.3.2 Clasificación de cristales y propiedades físicas.

Tipo de cristal	Propiedades físicas
Metálico	Blandos-duros, maleables, dúctiles, alta conducción térmica y eléctrica.
Iónico	Duros, quebradizos, alto punto de fusión, baja conducción térmica y eléctrica.
Covalente	Muy duros, punto de fusión muy alto, baja conductividad térmica y eléctrica.
Molecular	Blandos, punto de fusión bajo, baja conductividad térmica y eléctrica.

2.4 Sólidos amorfos

Los sólidos amorfos presentan una infinidad de arreglos estructurales ocasionando la pérdida de periodicidad en la disposición de las moléculas componentes. Un ejemplo de sólido amorfo es el vidrio que es técnicamente, un líquido sobre-enfriado a partir de un punto de fusión no definido. Por tanto, el vidrio está compuesto de cadenas de diversas moléculas enlazadas en serie, ver **Fig. 2.2.1(b)** y **(c)**. No obstante, el desordenamiento molecular que presentan los sólidos amorfos, su propiedad física relevante es que son isotrópicos.

2.5 Estado vítreo y las reglas de Zachariasen

Actualmente, los avances científicos derivados del estudio de cristales y vidrios dopados con iones de TR^{3+} son de gran importancia, ya que sus propiedades físicas y químicas son útiles para diversas aplicaciones fotoluminiscentes en imagenología, iluminación, telecomunicación de banda ancha, cómputo ultrarrápido, entre otras. [5,6,7,8,9].

El principal uso de vidrios y cristales en luminiscencia, es que sirvan de material anfitrión para iones ópticamente activos de TR^{3+} . Debido a sus propiedades estructurales, estos sólidos ayudan a que el ion potencie la generación de procesos ópticos no lineales como la acción

láser. No obstante que los vidrios son obtenidos a partir de líquidos sobre-enfriados, también pueden ser obtenidos usando otras técnicas como la descomposición química de vapor, por daño estructural como resultado de radiación a cristales [2], o por combinación de específicas unidades químicas. Esta última técnica se basa en el uso de óxidos formadores vítreos que verifiquen las reglas propuestas por el físico William H. Zachariasen [10]. En sus estudios de difracción de rayos-X en cristales y vidrios, Zachariasen pudo observar que algunos óxidos podían formar vidrios bajo específicos criterios de combinación química:

1. Un átomo de oxígeno no está ligado a no más de dos átomos formadores de vidrio.
2. El número de coordinación de un átomo formador de vidrios es pequeño.
3. Los poliedros de oxígeno comparten esquinas con otros, pero no bordes o caras.
4. Los poliedros están unidos en una red tridimensional.

Gracias a estas reglas, Zachariasen pudo predecir la formación de nuevos vidrios basados en óxidos formadores vítreos. Algunos de los vidrios procesados en la época de Zachariasen se basaron en el uso de los siguientes formadores vítreos: B_2O_3 , BSi_2O_2 , Ge_2O_2 , BP_2O_5 , entre otros [10].

2.6 El vidrio borotelurita

El vidrio borotelurita está compuesto por óxido de telurio Te_2O y borato B_2O_3 . El óxido de telurio Te_2O por sí mismo, cristaliza. Sin embargo, la adición de borato B_2O_3 induce la vitrificación. En este sentido se dice que el óxido de telurio Te_2O es un formador vítreo condicional [11].

El vidrio borato posee un número de coordinación con el oxígeno igual a tres (B_2O_3), o hasta cuatro (B_2O_4), presenta una gran fuerza de enlace covalente B-O, bajo índice de refracción,

alto punto de fusión, alta energía fonónica entre los 1300 y 1500 cm^{-1} , forma vidrios estables y alta solubilidad con iones de TR^{3+} [11,12]

Por otro lado, el vidrio basado en óxido de telurio TeO_2 , presenta bajo punto de fusión, buena estabilidad térmica, baja energía fonónica entre los 700 y 800 cm^{-1} y un alto índice de refracción [11,12].

Por tanto, los vidrios boroteluritas muestran un muy adecuado balance químico que promueve baja energía fonónica, alta estabilidad térmica, durabilidad química y de fácil procesamiento. Al adicionar un metal como el aluminio (Al) en forma de óxido Al_2O_3 a los vidrios boroteluritas, es probable que se produzca una cristalización local que intensifique la luminiscencia de los iones de TR^{3+} y, en particular, la eficiencia láser como se ha reportado para iones de Nd^{3+} [11,12].

Referencias

- [1] J.J.M. Martínez (2012), *Física del Estado Sólido*, 3a ed., Universidad de Extremadura, Cáceres, España.
- [2] R.A. Íñiguez P, *Propiedades Termo-Ópticas y Luminiscentes de Vidrios de Germanio*, Tesis de Licenciatura, División de Ingeniería, Universidad de Sonora, México, 2007.
- [3] C. Kittel (1975), *Introducción a la Física del Estado Sólido*, 3a ed., Reverté, Barcelona, España.
- [4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin (1976.), *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, EUA.
- [5] E.C. Cardillo, *Fenómenos de Transporte de Carga en Sistemas Vítreos Formados a Partir de Óxidos*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2012.
- [6] C.V. Priscilla E. *Emisión por Conversión Hacia Abajo Para la Generación de Luz Blanca en Vidrios Cerámicos Contaminados con Tb^{3+}/Eu^{3+} , Tb^{3+}/Sm^{3+} y Eu^{2+}* , Tesis de Maestría Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., León, Guanajuato, México, 2016.
- [7] S.G.C. Vicente, *Caracterización Espectroscópica a Altas Temperaturas de Vidrios Activados con Erblio-Iterbio y Pulsos Cortos Autogenerados en Fibras de Láser de Erblio*, Tesis Doctoral, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México.
- [8] Y.C. Sun, *Rare Earth Materials in Optical Storage and Data Processing Applications*, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, 83(1970) 379-429,
- [9] R.L. Cone, C.W. Thiel, Y.C. Sun, T. Böttger. *Rare Earth Doped Materials with Application to Optical Signal Processing, Quantum Information Science and Medical Imaging Technology*, Quantum Information Science and Medical Imaging Technology, R.M. MacFarlane, 8272(2012) 82720E.
- [10] W.H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass*, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841- 3851.

[11] H.A. Silim, *Composition Effect on Some Physical Properties and FTIR Spectra of Alumino–Borate Glasses Containing Lithium, Sodium, Potassium and Barium Oxides*, Egypt. J. Solids, 29(2006) 293-302.

[12] N. Kaur, A. Khanna, M. González B. F. González and B. Chen, *Effects of Al^{3+} , W^{6+} , Nb^{5+} and Pb^{2+} on the Structure and Properties of Borotellurite Glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 429(2015) 153-163.

Capítulo 3 La teoría Judd-Ofelt

3.1 Reseña histórica

Las propiedades ópticas de los iones trivalentes de Tierras Raras (TR^{3+}) continúan siendo objeto de estudio debido al gran impulso que brindan al desarrollo de la tecnología fotónica de nuestros días. Por tanto, la actual producción comercial de dispositivos optoelectrónicos se basa mayoritariamente en materiales dopados con iones de TR^{3+} .

El estudio de los iones de TR^{3+} se inició en el siglo XIX con el trabajo de H. Becquerel en 1888, sin embargo, sus propiedades físicas y químicas, así como el porqué de tan altas intensidades de emisión, tardaron cerca de un siglo en poder explicarse. Fue hasta mediados del siglo XX que pudo ser desarrollada una teoría que explicara, desde la mecánica cuántica, la alta intensidad y el perfil afilado de las bandas de emisión de los iones de TR^{3+} . En 1937 J.H. Van Vleck publicó un artículo donde se proponían por primera vez, posibles mecanismos responsables de las transiciones de los electrones de valencia $4f$ de los iones de TR^{3+} que originan las emisiones en el visible [1]. En ese trabajo, Van Vleck mostró que había ciertas transiciones permitidas y otras prohibidas dependiendo de la paridad del observable y de las funciones de onda involucradas. El objetivo central era plantear si las transiciones electrónicas que originaban la luz eran intraconfiguracionales o interconfiguracionales basándose en las Reglas de Paridad de Laporte [1]. Van Vleck llamó a este problema un *Puzzle* [2] y propuso los siguientes posibles mecanismos sin precisar una conclusión:

1. interconfiguracional entre la capa $4f$ y $5d$ permitida por dipolo eléctrico,
2. intraconfiguracional $4f - 4f$ permitida por dipolo magnético o cuadrupolo eléctrico,
3. intraconfiguracional $4f - 4f$ por dipolo eléctrico prohibida por Regla de Laporte,

Los mecanismos de transición propuestos por Van Vleck fueron analizados en 1945 por Broer [2] proporcionando probables soluciones al *Puzzle* de los iones de TR^{3+} , Broer

descartó la primera posibilidad (1) debido al contraste entre los anchos de banda más extendidos de las emisiones interconfiguracionales $4f - 5d$ y aquéllas de las líneas de emisión observadas en los iones de TR^{3+} . Las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ por dipolo magnético podrían verificarse para algunas transiciones de pobre intensidad, pero no para la mayoría de las transiciones observadas, en tanto que, las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$ por cuadrupolo eléctrico podrían presentarse en todas las transiciones, pero son tan débiles para ser observadas (2). Por consiguiente, el único mecanismo que podría impulsar las transiciones de los iones de TR^{3+} debería ser por radiación dipolar eléctrica (3) y, por tanto, las transiciones que originaban las bandas luminiscentes debían ser transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. No obstante, este tipo de transiciones está prohibida por las Reglas de paridad de Laporte, así que la solución debería considerar una perturbación que provocaba el campo eléctrico generado localmente por el grupo de ligandos (campo ligando) sobre los electrones $4f$.

3.2 Reglas de selección de Laporte

Las reglas de selección de Laporte para grupos centrosimétricos indican cuándo una transición es permitida o prohibida por paridad sin necesidad de realizar el cálculo de integrales muy complejas. Una transición entre los estados electrónicos de un átomo o ion, puede o no ocurrir dependiendo de la paridad de las funciones de onda de los estados electrónicos no cerrados y de la paridad del observable que la impulsa de acuerdo a la delta de Kröenecker. Las reglas de selección por dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuádruplo eléctrico son las siguientes [4]

Tabla 3.1 2 Reglas de selección para los operadores dipolo eléctrico y magnético y cuádruplo eléctrico.

Observable	S	L	J (no 0 \leftrightarrow 0)	Paridad
Dipolo eléctrico	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1$	impar
Dipolo magnético	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	par
Cuádruplo eléctrico	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$	par

3.3 Teoría Judd-Ofelt (JO)

Las propiedades ópticas del ion de TR^{3+} dependen de las propiedades físicas y químicas del material anfitrión, en especial, de sus propiedades estructurales. El ion de TR^{3+} en el sitio¹ dentro de un sólido, ya sea cristalino o amorfo, está bajo la influencia del entorno químico del material anfitrión vía un campo eléctrico conocido como campo cristalino o campo ligando. Este campo eléctrico es el originado por los iones enlazantes considerados como cargas puntuales estáticas. La configuración de tales iones define un potencial eléctrico local que perturba a los iones de TR^{3+} en el sitio.

Debido a la alta intensidad y angostura de las bandas de los iones de Pr^{3+} y Nd^{3+} [4] observadas por vez primera alrededor de 1887, las transiciones que devuelven luz se atribuyeron a una interacción de campo débil de la radiación de bombeo con los electrones $4f$ por el efecto pantalla en electrones $4f$ por capas más externas [4-6].

Por tanto, el primer Hamiltoniano propuesto para explicar el comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} , fue el Hamiltoniano del ion libre (H_f):

$$H_f = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(S_i \cdot l_i) \quad (3.3.1).$$

donde el primer término es la suma de las energías cinéticas de todos los electrones del ion de TR^{3+} ; el segundo término es la suma de los potenciales eléctricos de todos los electrones del ion de TR^{3+} en el campo del núcleo que experimenta los electrones de la capa $4f$; el tercer término es la suma de los potenciales de repulsión entre los electrones $4f$, y el cuarto término es la interacción de espín-órbita (SL) de los electrones $4f$. Los primeros dos términos de (3.3.1) son modelados en la aproximación de campo central (H_0) por lo que las funciones de onda del sistema $4f$ son armónicos esféricos ($Y_m^l(\theta, \phi) = R(r)\Phi(\theta, \phi)$) de paridad par, en tanto que el cuarto término de interacción SL se desarrolla en la aproximación

¹ Se le llama sitio a la molécula que contiene al ion de TR^{3+} . Al ser introducidos los iones de TR^{3+} como dopantes significa que su concentración en el material es baja en comparación con la concentración de los demás componentes. En consecuencia, la mayoría de las moléculas constituyentes del sólido no forman sitios.

Russell-Saunders RS de campo intermedio ($J = \sum_i l_i + \sum_i s_i = L + S$) para sistemas polielectrónicos [2]. Por tanto, el Hamiltoniano del ión libre H_f queda definido como:

$$H_f = H_0 + H_c + H_{RS} \quad (3.3.2)$$

Con excepción del primer término, los restantes términos de (3.3.2), proporcionan un desdoblamiento del estado basal del ion de Tb^{3+} como puede apreciarse en la **Fig. 3.3.1**. Como en la aproximación de campo central los electrones se mueven independientemente del campo del núcleo, la energía del ion indicada por H_0 , sólo se recorre ligeramente a partir del estado basal $4f$ puro. El tercer término proporciona un primer desdoblamiento de niveles a partir del estado definido por H_0 desplegándose las multiplicidades de espín $2S+1$ (número de electrones desapareados). Finalmente, la interacción SL rompe la degeneración de los niveles $2S+1$, pero no del momento angular total J .

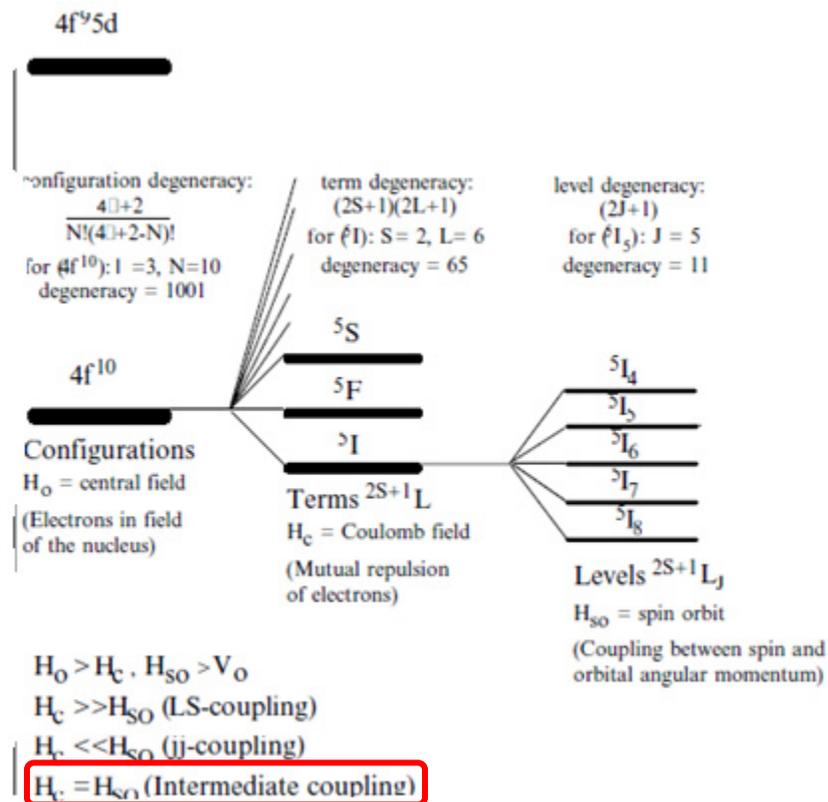


Fig. 3.3.1 Desdoblamiento de los niveles de energía de la configuración $4f^9 5d$ (Tb^{3+}) considerando aproximación RS intermedia debido al H_f .

Ya que la interacción espín-órbita en (3.1) no define un único momento angular total del sistema de TR^{3+} , J , es decir, los momentos angulares totales son aún una combinación arbitraria de los momentos angulares orbital L y de espín S totales. Es gracias al campo ligando que se promueve el desdoblamiento de los niveles de energía en (3.2) del momento angular total J definido por el momento orbital y de espín totales L y S , debido a la representación irreducible de los números cuánticos, ver la **Fig. 3.3.2**. De esta forma, el potencial eléctrico del campo ligando, V_C , se adiciona como una perturbación al H_f (3.3.1) obteniéndose así, el Hamiltoniano Judd-Ofelt:

$$H_{JO} = H_f + V_C \quad (3.3.3).$$

El H_{JO} asume que todas las transiciones son radiativas impulsadas por dipolo eléctrico y que el estado basal $4f$ se encuentra equipolado² [2]. La contribución por dipolo magnético ocurre en pocas transiciones y contribuye con menor intensidad en las transiciones que verifican las siguientes Reglas de Selección derivadas de la solución de la expresión (3.3.3) [7]:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (3.3.4)$$

En resumen, la acción de los términos del H_{JO} (3.3.3) sobre los electrones $4f$ son: el Hamiltoniano de campo central (H_0) desdobra ligeramente la energía basal $4f$, la interacción repulsiva entre electrones $4f$ remueve la degeneración en S y L , y la interacción espín-órbita destruye la degeneración en J . Finalmente, la interacción con el campo ligando, V_C , remueve la degeneración en M_j , ver Fig. 3.3.2.

² La consideración de “equipoblamiento del estado basal $4f$ ” asumida teóricamente, en la parte experimental se satisface con espectroscopia de absorción a temperatura ambiente. Esta condición que asume el H_{JO} (3.3) es necesaria para poder considerar igualdad de probabilidades de transición de absorción de los electrones $4f$ desde el estado basal.

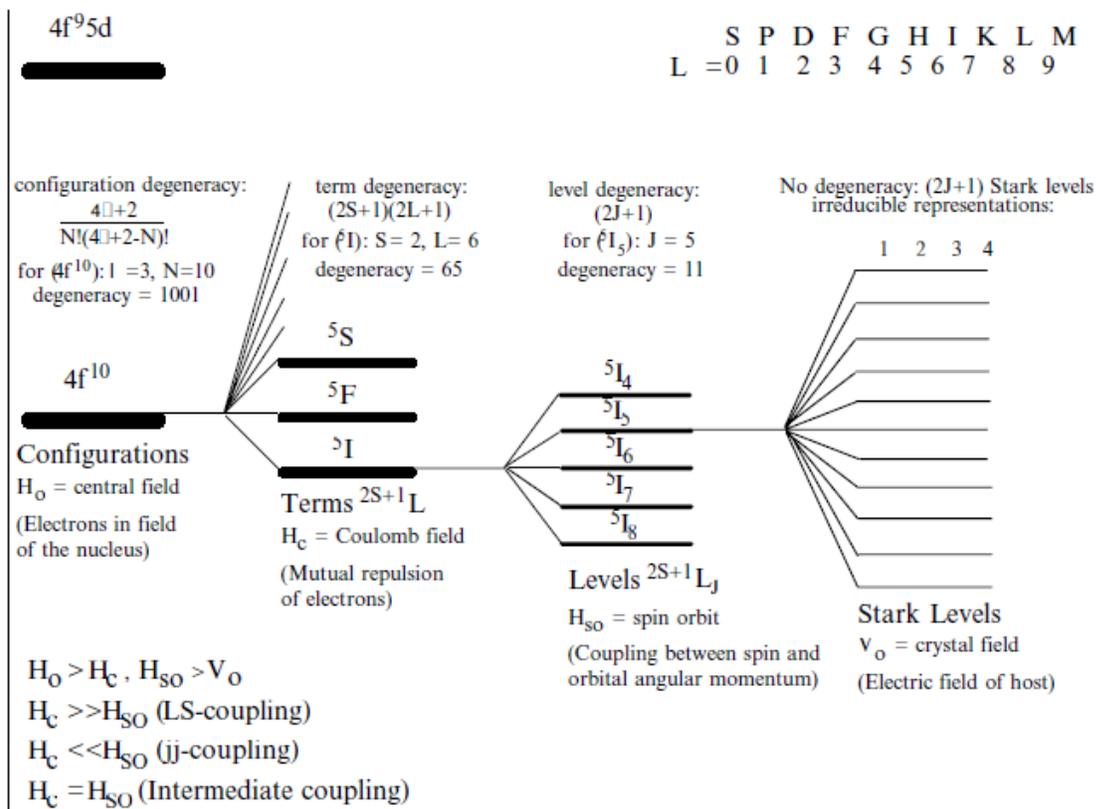


Fig. 3.3.2 Desdoblamiento de los niveles de energía de la configuración $4f^9 5d$ por el potencial del campo ligando V_C .

Debido a que el H_{J0} (3.3.3) tiene simetría esférica por la aproximación de campo central en H_0 , el término V_C puede ser expandido en términos de armónicos esféricos mezclando al mismo tiempo, funciones de onda de diferente paridad para relajar la regla de Laporte. En el desarrollo para obtener las energías de los niveles electrónicos $4f$ a partir del H_{J0} (3.3.3), se calculan los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos, $\|U^{(t)}\|^2$, con $U^{(t)}$ operador tensorial unitario de rango t [6]. Tanto los elementos de matriz doblemente reducidos, $\|U^{(t)}\|^2$, como las energías de los niveles electrónicos $4f$ (niveles Stark) del ion de TR^{3+} permanecen prácticamente invariables independientemente de la composición química de la matriz anfitriona debido al efecto pantalla que experimentan los electrones $4f$.

El H_{J0} (3.3.3) permite determinar los llamados parámetros JO ($\Omega_{t=2,4,6}$) por medio de un ajuste entre el espectro de absorción del ion de TR^{3+} y los elementos de matriz doblemente

reducidos, $\|U^{(t)}\|^2$, usando el método de mínimos cuadrados. Los tres parámetros JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) permiten calcular los principales parámetros espectroscópicos que describen el comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} inmersos en diversas matrices sólidas e inclusive en solución. Los parámetros JO nos informan sobre las propiedades estructurales de la matriz que definen las propiedades ópticas de estos iones de TR^{3+} : el parámetro Ω_2 indica la pérdida de centrosimetría en los sitios y el grado de covalencia del ion óptico con el grupo de ligandos³ ($TR^{3+}-O$), a su vez, el parámetro Ω_6 indica el grado de acoplamiento vibracional ion-red que promueve la mezcla de estados de paridad opuesta necesarios para habilitar las transiciones intraconfiguracionales $4f - 4f$. Finalmente, aunque el parámetro Ω_4 no está definido individualmente, en conjunto con el parámetro Ω_6 se asocia a la rigidez del material.

El ajuste JO que permite la obtención de los parámetros JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) se reporta detalladamente en el Anexo I.

3.4 Metodología Judd-Ofelt.

El conjunto de expresiones JO basadas en los parámetros JO, $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, que determinan los principales parámetros espectroscópicos de los iones de TR^{3+} se conoce como metodología JO. Los parámetros JO son obtenidos por medio del ajuste JO realizado entre las intensidades calculadas con el hamiltoniano H_{JO} (3.3.3) y las observadas del espectro de absorción, aunque también pueden calcularse entre las fuerzas del oscilador dipolar eléctrico (DE) y las fuerzas del oscilador experimentales con contribución exclusiva de tipo DE, ver Anexo I.

3.4.1 Parámetros espectroscópicos de absorción

Las intensidades de absorción de las bandas observadas de los iones de TR^{3+} son obtenidas usando la expresión siguiente [8]

³ Por cuestiones de practicidad, el símbolo químico del oxígeno en $TR^{3+}-O$ es representativo de los diferentes iones con los que se enlaza el ion de TR^{3+} para formar sitios.

$$S_{exp} = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2 N \lambda} (2J + 1) \chi_{DE} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (3.4.1.1),$$

donde la integral indica el área de la banda de absorción en términos del coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ expresada en unidades de cm^{-1} [8]

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303 * DO}{x} \quad (3.4.1.2),$$

donde x es la trayectoria óptica, c la velocidad de la luz, h la constante de Planck, λ la longitud de onda del baricentro o del pico de la banda en cm, N es la concentración de iones de TR3+ por cm^3 , e la carga del electrón, χ_{DE} la corrección al índice de refracción por contribución DE ecuación (3.4.1.3) y $(2J + 1)$ la multiplicidad del nivel basal del ion del ion de TR3+, J . La concentración de iones N y el índice de refracción n , son determinados experimentalmente [8].

$$\chi_{DE} = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \quad (3.4.1.3).$$

Las intensidades calculadas por DE se obtienen con la siguiente ecuación [8]

$$S_{cal} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle f^N J || U_t || f^N J' \rangle |^2 \quad (3.4.1.4),$$

Siendo $| \langle || U_t || \rangle |^2$ los elementos de matriz doblemente reducidos con U_t operador tensorial unitario, J, J' son los estados inicial y final de la transición y $\Omega_{t=2,4,6}$ los parámetros JO. Los valores de $| \langle || U_t || \rangle |^2$ son obtenidos al resolver las integrales radiales que aparecen al calcular los valores esperados de las fuerzas del oscilador DE con las funciones de onda del Hamiltoniano H_{JO} (3.3.3).

La fuerza del oscilador experimental es determinada a partir del espectro de absorción con la siguiente expresión [8]

$$f_{exp} = \frac{4\epsilon_0 m_e c^2}{N e^2 \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (3.4.1.5).$$

Y la fuerza del oscilador calculado por DE es [8]

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda} \frac{1}{2J+1} \chi_{DE} * \frac{S_{cal}}{e^2} \quad (3.4.1.6).$$

Las intensidades calculadas (3.4.1.1) y las fuerzas del oscilador por DE calculadas (3.4.1.6), dependen fuertemente del entorno químico a través de los elementos de matriz doblemente reducidos derivados de las integrales radiales de interacción. Aunque débiles y escasas, las contribuciones por dipolo magnético (dm) a la intensidad de las transiciones $4f - 4f$ de absorción que pudieran presentarse, deben de ser calculadas si las siguientes reglas de selección lo permiten [8]

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0; \Delta J = 0, \pm 1 \quad (3.4.1.7).$$

La intensidad de transición por contribución dm es obtenida con [8]

$$S_{dm} = \left[\frac{eh}{4\pi m_e c} \right]^2 |\langle f^N J || L + 2S || f^N J' \rangle|^2 \quad (3.4.1.8),$$

donde $L + 2S$ es el operador dm y $|\langle f^N J || L + 2S || f^N J' \rangle|^2$ son los cuadrados de los elementos de matriz para las transiciones por dm susceptibles de ser calculados con las ecuaciones S_{exp} (3.4.1.1), S_{cal} (3.4.1.4), f_{exp} (3.4.1.5), f_{cal} (3.4.1.6) [8].

Y la expresión para obtener la fuerza por contribución dm (f_{dm}) es [8]

$$f_{dm} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda} \frac{1}{2J+1} \chi_{dm} * \frac{S_{dm}}{e^2} \quad (3.4.1.9),$$

siendo χ_{dm} la corrección al índice de refracción por contribución magnética considerando un material isotrópico, tiene la siguiente expresión para absorción [8]

$$\chi_{dm} = n \quad (3.4.1.10).$$

Las expresiones S_{dm} (3.4.1.8) y f_{dm} (3.4.1.9) son debidas al acoplamiento SO de los electrones de la capa $4f$ por lo que son independientes del entorno químico [6,8]. En el caso de las transiciones de absorción S_{exp} (3.4.1.1) y f_{exp} (3.4.1.5) pueden tener contribución dm al ser permitidas por las reglas de selección (3.4.1.7), por lo que las intensidades S_{dm} (3.4.1.8) y las fuerzas del oscilador f_{dm} (3.4.1.9) deben ser sustraídas ya que la teoría JO solo considera las transiciones por DE para su ajuste.

3.4.2 Parámetros espectroscópicos de emisión

Para determinar los parámetros espectroscópicos de emisión de los iones de TR3+, se deben de calcular las probabilidades de emisión radiativa por DE y dm, siendo las de tipo dm permitidas por las reglas de selección.

La probabilidad de emisión radiativa por DE desde un estado inicial J a un estado final J' se calcula con la siguiente expresión [8]

$$A_{cal}(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^2}{3h\lambda^3(2J+1)} \chi_{de} * S_{cal} \quad (3.4.2.1),$$

en tanto para la probabilidad de emisión por contribución dm tiene la siguiente expresión [8]

$$A_{dm}(J \rightarrow J') = \frac{2\pi n^2 e^2}{m_e c \lambda^2 \epsilon_0} * f_{dm} \quad (3.4.2.2),$$

siendo así la probabilidad de transición radiativa total la siguiente [8]

$$A(J \rightarrow J') = A_{cal} + A_{dm} \quad (3.4.2.3).$$

La distribución de la intensidad de fluorescencia se estima por el coeficiente de distribución de fluorescencia β , desde el estado inicial J hasta un posible estado excitado J' y se obtiene con la siguiente expresión [8]

$$\beta_{J J'} = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \quad (3.4.2.4).$$

La vida media radiativa del nivel emisor J , se define como el tiempo que tiene un electrón en un estado excitado antes de decaer a un estado J' , ya sea el estado basal u otro estado excitado de menor energía que J . Por lo cual la expresión para la vida media radiativa τ_{rad} se define como [8]

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A(J \rightarrow J')} \quad (3.4.2.5),$$

finalmente, el cociente entre la vida media experimental τ_{exp} y la vida media radiativa τ_{rad} nos da la eficiencia cuántica del nivel emisor [8]

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (3.4.2.6).$$

Referencias

- [1] J. H. Van Vleck, *The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids*, J. Phys. Chem. 41(1936) pp 67–80.
- [2] B. Bartolo , O. Forte, Eds. (2006) *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, Conference proceedings*, B.M. Walsh, *Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices*, II. Mathematics, Physics and Chemistry, Springer, 231(2006) 403–433, Amsterdam, Netherlands.
- [3] D. J. Griffiths (2005) *Introduction to Quantum Mechanics*, 2nd ed., Pearson Education, New Jersey, EUA.
- [4] John W. Adams, *The Visible Region Absorption Spectra of Rare-Earth Minerals*, U. S. Geological Survey, Denver, Colorado, *The American Mineralogist*, 5(1965) pp 356-366.
- [5] F.H. Spedding, *Interpretation of the Spectra of Rare Earth Crystals*, American Physical Society, 37(1931) 777-779.
- [6] Robert D. Peacock, *The Intensities of Lanthanide $f - f$ Transitions, Structure and Bonding*, Structure and Bonding, Springer, 22(2007) 83-122.
- [7] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, *Spectra Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+}* , Journal of Chemical Physics, 42 (1965) 3797.
- [8] Amin, J., Dussardier, B., Schweizer, T. y Hempstead, M. *Spectroscopic analysis of Er^{3+} transitions in lithium niobate*, Elsevier, Journal of luminescence, 69 (1996) 17-26.

Capítulo 4 Equipos y técnicas espectroscópicas

Introducción

El conjunto de técnicas y equipos que permiten la observación de los efectos de la interacción radiación-materia se denomina espectroscopia. Los diversos equipos y técnicas espectroscópicas nos permiten observar y registrar el comportamiento de la materia a nivel subatómico ante radiación electromagnética de energía específica, con el objetivo de caracterizar sus propiedades físicas y químicas. En particular, la espectroscopia luminiscente permite caracterizar el comportamiento radiativo de los iones de TR^{3+} dependientes de las propiedades estructurales del material (sólido o en solución) donde se encuentran inmersos. Tales propiedades ópticas que caracterizan a los iones de TR^{3+} son obtenidas a partir de un análisis sistemático de sus espectros de absorción y emisión dentro del rango espectral PUV-Vis-CIR registrados por los diferentes equipos de espectroscopia óptica (espectrofotómetro espectrofluorímetro ó espectroscopia láser).

4.1 Absorción

En un medio dieléctrico e isotrópico, la intensidad de la radiación electromagnética $I(x)$ a través del material, decae proporcionalmente a la distancia transmitida x (camino óptico) como:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (4.1.1),$$

con A la absorbancia del medio, ϵ coeficiente de extinción molar que contiene información sobre la composición del material, c concentración molar del ion óptico, radiación incidente en $x = 0$ [1-3], $I(0) = I_0$, e $I(x)$ la intensidad del haz transmitido una distancia x .

Resolviendo la ec. (4.1.1) para la intensidad del haz transmitido se obtiene la Ley de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.1.2)$$

donde α es el Coeficiente de Absorción Óptica (Optical Absorption Coefficient, por sus siglas en inglés) definido como:

$$\alpha = \frac{2.303}{x} D.O. \quad (cm^{-1}) \quad (4.1.3)$$

El término $D.O.$ es la densidad óptica o absorbancia (A) de la radiación de bombeo (cantidad de fotones absorbidos).

El Coeficiente de Absorción Óptica, α , presenta tres casos:

1. Si $\alpha > 0$ la intensidad de la absorción decrece a lo largo de la dirección de propagación
2. Si $\alpha = 0$ no hay absorción.
3. $\alpha < 0$ la intensidad de la absorción aumenta a lo largo de la dirección de propagación.

Debido a la atenuación del haz de bombeo al atravesar el sólido, ver Ec. (4.1.2), es claro que el coeficiente de absorción, α , depende de la composición del material así como de su espesor que es la máxima trayectoria óptica x que pudiera recorrer el haz transmitido. Por tanto, a mayor trayectoria óptica x el haz transmitido interactuará con una más alta densidad de sitios, con el consecuente empobrecimiento de la intensidad del haz emitido por incremento de relajaciones fonónicas y la migración de energía intersitios.

Finalmente podemos definir la transmitancia, T , o fracción de fotones de la luz de bombeo no absorbidos como:

$$T = 1 - A \quad (4.1.4).$$

4.2 Espectroscopia de Absorción

4.2.1 Técnica

Para registrar el espectro de absorción de los iones ópticamente activos inmersos en una matriz sólida o líquida, se usa una lámpara de luz blanca de potencia específica como fuente excitadora. Se hace pasar el haz de luz blanca sin la muestra para registrar la intensidad del haz de referencia (I_{ref}) por un fotodetector. Posteriormente, se coloca la muestra y se hace pasar el haz de luz blanca a través de ella. El fotodetector registra ahora, la intensidad inicial de la luz absorbida por los iones ópticamente activos $I_o(x = 0)$ y se selecciona un rango espectral de barrido en el monocromador. La intensidad de salida de la muestra $I(x)$ es capturada por otro fotodetector y los fotones colectados en él se conducen hacia un tubo fotomultiplicador unido a un contador de electrones (meter). El tubo fotomultiplicador va a multiplicar la cantidad de electrones requeridos por efecto fotoeléctrico, para alcanzar una adecuada intensidad de corriente eléctrica que permita desplegar en pantalla el espectro de absorción. La luz blanca contiene un número infinito de frecuencias PUV-Vis-CIR dentro de las cuales se encuentran aquéllas resonantes con las transiciones que viabiliza la específica configuración electrónica del ion óptico. El espectro de absorción consiste entonces, en el registro de varias bandas cuyas longitudes de onda definen energías que se encuentran asociadas a las energías de las transiciones electrónicas desde el estado basal (E_0) hacia los diferentes estados excitados del ion de TR^{3+} , $E_0 + hv_{bombeo} = E_{exc}$, en determinadas regiones espectrales.

4.2.2 Instrumentación

El espectro de absorción de los iones ópticamente activos es registrado en un equipo experimental llamado Espectrofotómetro de Absorción. El espectrofotómetro sólo registra Absorbancia o Densidad Óptica, ver ecuación (4.1.3). Por precisión, los espectrofotómetros son de dos tipos: el espectrofotómetro de haz simple (una señal de registro) y el espectrofotómetro de doble haz de registro (dos señales de registro independientes). Por extensión de registro, los espectrofotómetros UV-Vis-IR cuentan con dos lámparas de diferente potencia como fuentes excitadoras que amplían el rango espectral de observación, a diferencia de los espectrofotómetros UV-Vis que sólo cuentan con una fuente.

El espectrofotómetro de absorción registra la absorbancia del material ya que obedece a la Ley de Beer-Lambert, ver Ec. (4.1.2), comparando siempre la intensidad de absorción inicial, $I_0(x = 0)$ con la intensidad de la señal de salida o intensidad del haz transmitido, $I(x)$. Como ya se ha mencionado, la intensidad del haz transmitido $I(x)$ se atenúa en función de la longitud del camino óptico x , ver Ec. (4.1.3).

La **Fig. 4.2.1** muestra un espectrofotómetro de haz simple para el registro de un espectro de absorción. Este espectrofotómetro, como su nombre lo indica, tiene un único medidor que se encarga de medir tanto la intensidad de referencia, I_{ref} , como la intensidad del haz transmitido, $I(x)$, a través de la muestra en función de la longitud de onda dentro de una región espectral específica. Consecuentemente, en el espectrofotómetro de haz simple se requiere de registrar el haz de referencia antes de colocar la muestra para precisar el registro del espectro de absorción y así verificar la Ley de Beer-Lambert. Este es un trabajo laborioso cuando se requiere del registro de varios espectros de absorción.

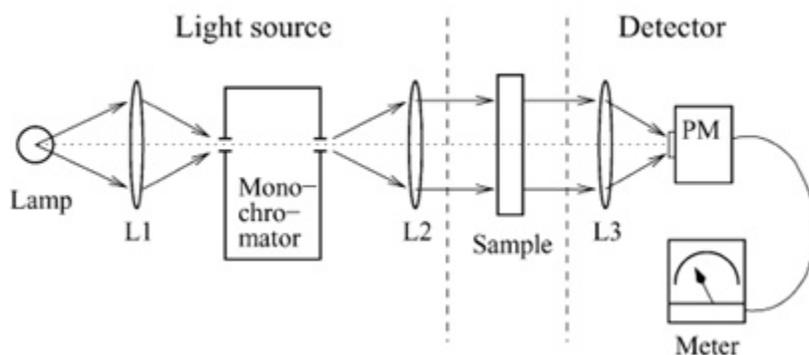


Fig. 4.2.1 Espectrofotómetro de haz simple. Figura tomada de la referencia [2].

Con el fin de minimizar el error generado al registrar la intensidad sin la muestra y después con la muestra, además de optimizar el tiempo de registro, se diseñó el espectrofotómetro de doble haz capaz de registrar la intensidad del haz de referencia, I_{ref} , y el haz que atraviesa a la muestra, $I(x)$, simultánea e independientemente, ver **Fig. 4.2.2**. Este espectrofotómetro es conocido como espectrofotómetro de doble haz. Este tipo de espectrofotómetro permite tal precisión ya que, cuando el haz sale del monocromador antes de dirigirse a la muestra y registrar las intensidades, pasa por una serie de espejos y lentes que “dividen” el haz en dos: una parte se dirige al detector para registrarlo como haz de referencia y la otra parte se enfoca en la muestra para obtener la intensidad inicial $I_0(x = 0)$ e $I(x)$ para verificar la ley de Beer-Lambert.

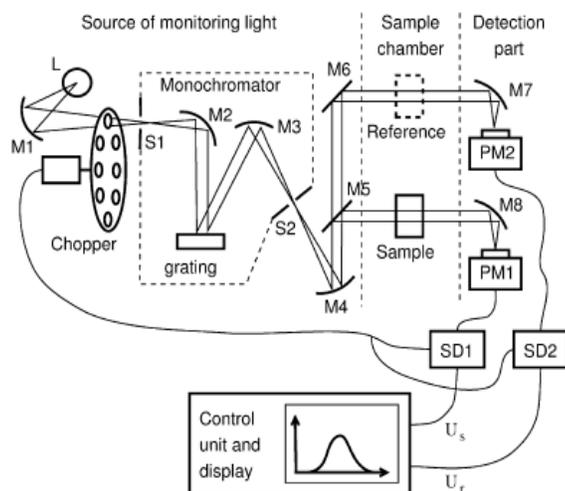


Fig. 4.2.2 Espectrofotómetro de doble haz. Figura tomada de la referencia [2].

El espectrofotómetro que se utilizó en este trabajo para registrar los espectros de absorción del vidrio Al-BTN dopado con Dy^{3+} , es el espectrofotómetro de doble haz Varian modelo Cary 5.0. El equipo consta de dos lámparas como fuentes excitadoras, una lámpara de deuterio y otra de tungsteno-halógeno, que permiten registrar en el rango espectral de 175 hasta 3,300 nm con un paso de captura de 0.01 – 20 nm habilitando una más amplia región

espectral de registro de la radiación absorbida por el material. La programación del paso de captura define precisión, entre más pequeño sea el paso, mayor precisión, pero a cambio, se incrementa el tiempo de registro.

4.3 Espectroscopia de emisión

4.3.1 Técnica

La luminiscencia consiste en tres procesos: absorción, emisión o fluorescencia, y excitación de los iones ópticamente activos generada por interacción con campo de radiación externo. En particular, los procesos de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada son descritos por los coeficientes de Einstein en función de las razones de población [1-2]. La emisión espontánea presenta una distribución aleatoria de decaimientos radiativos, por tanto, los fotones emitidos presentan diferentes fases y direcciones de propagación. En tanto que, en la emisión estimulada, los fotones exhiben misma energía, misma fase y dirección de propagación ya que la población de electrones retenida en un estado excitado relaja simultáneamente (amplificación óptica) por la perturbación de un fotón de la radiación incidente. Esta radiación monocromática, coherente y altamente direccionada, es conocida como luz láser (LASER= Amplification by Stimulated Emission of Radiation). En el caso de iones inorgánicos promotores de acción láser, se encuentran los iones metálicos y los iones de TR^{3+} . En particular, la línea láser de los iones de Dy^{3+} se encuentra en el amarillo a ~ 570 nm, emisión asociada a la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$.

La ocurrencia de una emisión estimulada de los iones de TR^{3+} es un proceso que, en general, puede describirse en tres pasos, ver **Fig. 4.3.1.1**:

1. excitar a los electrones desde el estado basal hacia algún estado excitado de larga vida media⁴,

⁴ Es mejor excitar hacia un estado excitado de más alta energía para lograr que los electrones excitados se estacionen más tiempo en un estado de más larga vida media después de una relajación no radiativa, para evitar un número mayor de emisiones espontáneas desde del estado emisor láser.

2. lo que permite alcanzar una alta inversión de población en ese estado y luego
3. relajar simultáneamente la población hacia estados excitados de menor energía o hacia el estado basal. Tales decaimientos dependen de la probabilidad de emisión radiativa, A (3.4.2.3), definida por el correspondiente coeficiente de Einstein [1-2], y de las relajaciones no radiativas o vibracionales.

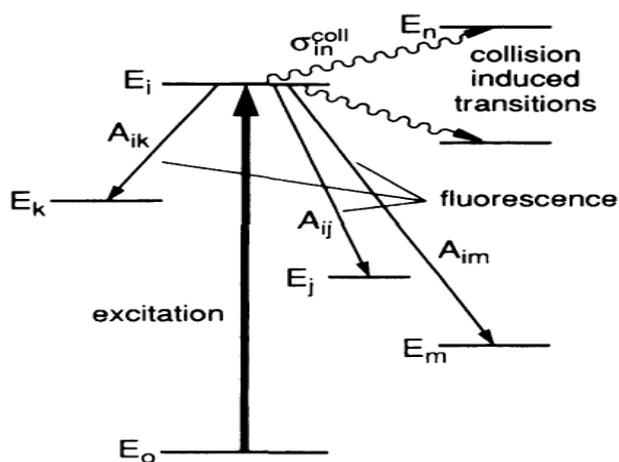


Fig. 4.3.1.1 Esquema de niveles de energía y transiciones involucrados en los procesos de excitación y emisión. Las líneas continuas describen relajaciones radiativas desde un estado inicial (i) hacia los estados finales (k, j, m). Las líneas curvadas indican transiciones no radiativas. Figura tomada de la referencia [6].

4.3.2 Instrumentación

Los espectros de fluorescencia o fosforescencia y excitación, así como el registro de la vida media de niveles electrónicos del ion óptico, preferentemente se realizan con espectroscopia láser. No obstante, el espectrofluorímetro o fluorímetro también permite cuantificar de manera muy eficiente tales mediciones espectroscópicas para algunos iones de TR^{3+} como en el Dy^{3+} , con el uso de lámparas emisoras de luz blanca de diferente potencia que pueden operar en modo continuo o pulsado. El espectrofluorímetro básicamente consiste de cuatro elementos: fuente de excitación, el material ópticamente activo, el sistema de selección

espectral (monocromadores de emisión y de excitación), y el sistema de detección ver **Fig. 4.3.2.1**. La fuente de excitación en la mayoría de los espectrofluorímetros consta de dos lámparas de amplio rango espectral, una de Xe (150-450 W) en el rango UV/Vis (250-800nm), y otra de D₂ (150 W) para longitudes de onda más cortas hasta 140 nm [1]. Cabe señalar que el espectrofluorímetro es un equipo espectroscópico mucho más eficiente que el espectrofotómetro ya que se generan menos señales de fondo al hacer una medición por lo que se le atribuye una mayor fotosensibilidad.

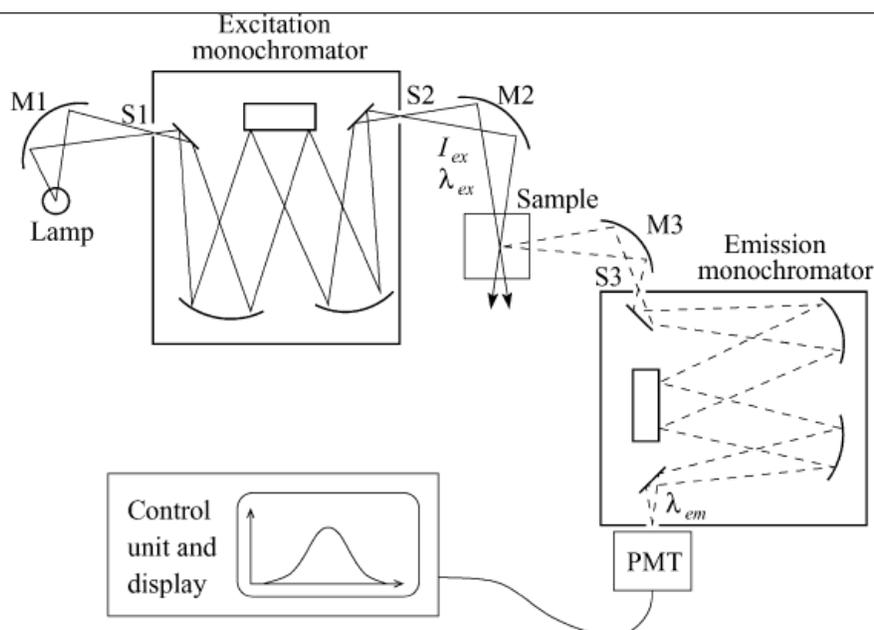


Fig. 4.3.2.1 Diagrama del espectrofluorímetro. Figura tomada de la referencia [2].

Durante el registro de un espectro de emisión en el espectrofluorímetro, el monocromador de excitación fija una longitud de onda y la radiación que emite el ion de TR³⁺ es recolectada dentro de un rango espectral seleccionado en el monocromador de emisión. Este último dispositivo está conectado a un fotomultiplicador (PMT: photomultiplier tube) que amplifica la señal electrónica capaz de desplegar el espectro de emisión en pantalla digital.

4.4 Vidas medias.

4.4.1 Técnica

La intensidad (fuerza) de una transición óptica la define las propiedades estructurales de la matriz donde se aloja el ion de TR^{3+} impulsada fundamentalmente por dipolo eléctrico. Por una parte, la sección eficaz de absorción de los estados excitados es la probabilidad de ocurrencia de la transición. En tanto que, la vida media del nivel excitado determina el grado de inversión de población alcanzado y, por tanto, el grado de amplificación óptica. El estado excitado capaz de generar actividad láser del ion de TR^{3+} es aquél de más larga vida media o más metaestable porque permite que los electrones excitados permanezcan más tiempo en ese estado logrando así, una mayor inversión de población y, por tanto, una gran amplificación óptica.

Como ya se ha mencionado en la sección previa, el espectrofluorímetro puede registrar la vida media de los niveles Stark de los iones de TR^{3+} con el uso del modo pulsado de sus lámparas y el método del histograma. Este método consiste en enviar pulsos de energía resonantes con algún nivel excitado del ion de TR^{3+} y así generar un histograma de los tiempos de decaimiento de los electrones. Específicamente, el dispositivo de excitación genera un pulso, que dura, en promedio para los iones, alrededor de un picosegundo y que pasa a través de una lente la cual divide en dos al pulso de excitación. Una parte del haz se dirige hacia un fotodiodo que registra el pulso de comienzo, y la otra parte del haz se dirige hacia la muestra. La respuesta de la emisión de la muestra es dirigida hacia un monocromador el cual selecciona el rango espectral de registro para que después sean recolectados los fotones de emisión por un fotomultiplicador (PM: photomultiplier). El PM debe configurarse en modo de conteo de fotones, cada fotón registrado por el PM es convertido en un pulso eléctrico en la salida. Las salidas del fotodiodo (pulso de comienzo) y del PM se dirigen hacia un dispositivo discriminador de fracción constante (CFD: constant fraction discriminator) el cual calcula el tiempo entre la señal de entrada y la señal de salida. A su vez, las salidas de los CFD son enlazadas al convertidor análogo de amplitud a tiempo (TAC: time-to-amplitude-converter). Este dispositivo es el controlador de voltaje creciente lineal que funciona por los pulsos generados por los CFD del fotodiodo y del PM. La señal proveniente del fotodiodo comienza la operación del TAC, así la salida de voltaje del TAC

comienza a aumentar hasta que el pulso proveniente del PM (pulso de paro) llega al TAC, ver **Fig. 4.4.1.1**.

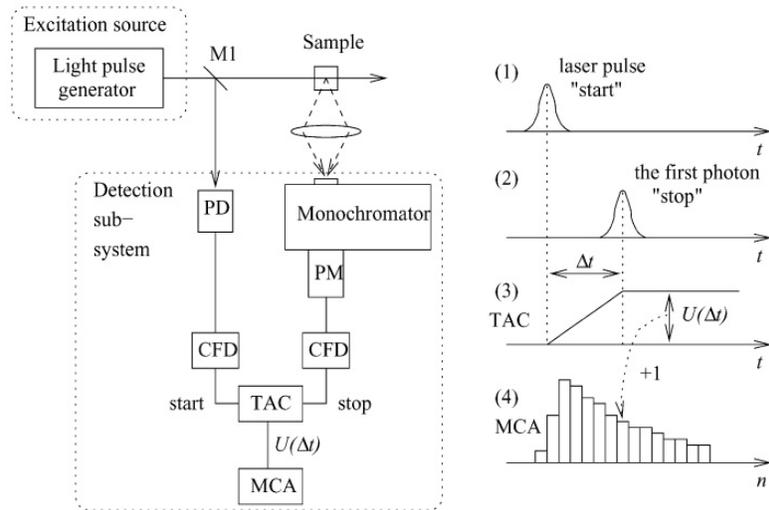


Fig. 4.4.1.1 Diagrama del dispositivo para obtener los tiempos de vida media y representación gráfica.
 Figura tomada de la referencia [2]

Referencias

- [1] C. Ronda (2007), *Luminiscense: From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Darmstadt, Germany.
- [2] Nikolai V. Tkachenko (2006), *Optical Spectroscopy Methods and Instrumentations*, Elsevier, 1st. ed. Amsterdam, Netherlands,
- [3] H. Abramczyk (2005), *Introduction to Laser Spectroscopy*, Elsevier, 1st. ed. Łódź, Poland,
- [4] P. Hanninen, H. Harma, *Lanthanide Luminiscence: Phothophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer Science and Business Media, Heidelberg, Germany.
- [5] B. G. Wybourne, L. Smentek (2007), *Optical Spectroscopy of Lanthanides Magnetic and Hyperfine Interactions*, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, EUA.
- [6] W. Demtroder (1996), *Laser Spectroscopy Basic Concepts and Instrumentations*, 2nd. ed., Springer, Heidelberg, Germany.

Capítulo 5 Resultados, conclusiones y perspectivas

Introducción

Las principales propiedades radiativas de los iones de Dy^{3+} (1% molar) inmersos en la matriz borotelurita-sodio-aluminio (Al-BTN) se determinaron del análisis de los principales parámetros espectroscópicos obtenidos con los parámetros de intensidad, Ω_t con $t = 2, 4, 6$, de acuerdo con la metodología Judd-Ofelt (JO). De aquí en adelante se nombrará el vidrio en estudio como Al-BTN: Dy^{3+} . Con especial interés en aquéllas que definen la probabilidad de acción láser de los iones de Dy^{3+} a ~ 570 nm correspondiente a la emisión amarilla asociada a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$. Los resultados son comparados con otros reportados en la literatura para vidrios dopados con Dy^{3+} que muestran gran amplificación óptica de banda ancha y alta eficiencia láser en el amarillo. Las conclusiones del análisis realizado y perspectivas de investigación se muestran al final del capítulo.

El trabajo desarrollado para la caracterización del comportamiento radiativo de los iones de Dy^{3+} en la matriz Al-BTN se basó en el siguiente supuesto de investigación:

Hipótesis

La transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ de los iones de Dy^{3+} debido a sus propiedades espectroscópicas, puede ser emisión estimulada en el amarillo ~ 570 nm.

5.1 Desarrollo experimental

El procesamiento del vidrio Al-BTN: Dy^{3+} (1% molar) fue realizado por el Dr. Luis Mariscal Becerra en el Departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) campus Zacatenco de la Ciudad de México. Para la síntesis del vidrio por el método de enfriamiento de mezclado fundido a atmósfera ambiental, se usaron como reactivos iniciales $60\text{B}_2\text{O}_3 + 22\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{TeO}_2 + 10\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\text{Dy}_2\text{O}_3$ (% molar) con una pureza del 99.99%. Los reactivos se pesaron y se colocaron en un crisol de platino para ser fundidos a 800 °C durante dos horas, después se

dejó enfriar la mezcla sobre una placa de acero inoxidable hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, el vidrio fue envejecido a 300 °C durante 24 horas para obtener estabilidad estructural y térmica. Finalmente, el vidrio Al-BTN:Dy³⁺ (1% molar) fue cortado y pulido con calidad óptica. La concentración final de iones de Dy³⁺ fue de 1.293 x 10²⁰ iones/cm³ determinado a partir de los resultados de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS: Energy Dispersion Spectroscopy) en el CICATA campus Legaria del Instituto Politécnico Nacional bajo la asesoría del Dr. Miguel Ángel Hernández Frutis, y de la densidad del material obtenida por principio de Arquímedes usando agua como líquido de inmersión. El índice de refracción de la muestra Al-BTN:Dy³⁺ fue de 1.45 el cual se obtuvo utilizando un equipo Metricon 2010 basado en el acoplamiento de prismas con excitación de la muestra a 633 nm en el CINVESTAV campus Zacatenco. El espectro de absorción óptica se registró utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary 5.0 de doble haz. La fluorescencia del vidrio Al-BTN:Dy³⁺ y la vida media del nivel con posibilidad de actividad láser del ion Dy³⁺ (⁴F_{9/2}) fueron registradas utilizando un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 equipado con una lámpara de Xe a 450W para detección de estados estacionarios, y una lámpara de Xe pulsada para modelos pulsados. Los tiempos de decaimiento desde el nivel ⁴F_{9/2}, se registraron en el modo de fosforescencia con un tiempo de retardo de 0.01 ms después de un pulso de excitación de 3 μs de anchura media en una ventana de muestreo de 5ms. Todas las mediciones de luminiscencia fueron realizadas a temperatura ambiente en el Laboratorio de Luminiscencia del Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa con la colaboración del Dr. Ulises Caldiño García.

5.2 Absorción

El espectro de absorción del vidrio Al-BTN:Dy³⁺ desplegándose en el rango espectral desde 400 nm a 1800 nm, se muestra en la **Fig. 5.2.1**. Siete bandas son identificadas correspondientes a las transiciones desde el estado basal ⁶H_{15/2} hacia los estados excitados ⁶H_{11/2}, ⁶H_{9/2} + ⁶F_{11/2}, ⁶H_{7/2} + ⁶F_{9/2}, ⁶H_{5/2} + ⁶F_{7/2}, ⁶F_{5/2}, ⁶F_{3/2} + ⁶F_{1/2} y ⁴I_{15/2} de los iones de Dy³⁺. Cuatro bandas se observan en la región del cercano infrarrojo (CIR): ⁶H_{15/2} → ⁶H_{11/2}, ⁶H_{9/2} + ⁶F_{11/2}, ⁶H_{7/2} + ⁶F_{9/2} y ⁶H_{5/2} + ⁶F_{7/2} centradas a 1665 nm, 1262 nm, 1062 nm y 888 nm,

respectivamente. Dos bandas fueron observadas en la región visible asociadas a las transiciones ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ y ${}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$ centradas a 795 nm y 746 nm. Finalmente, se registró una séptima banda en la región próxima al ultravioleta (PUV) centrada a 451 nm y atribuida a la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. En esa figura también se puede apreciar que el borde de absorción comienza a partir de ~ 1000 nm hacia la región del ultravioleta (UV). La banda correspondiente a la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$ se destaca por su más alta intensidad en buen acuerdo con el carácter hipersensible de la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ de los iones de Dy^{3+} siendo consistente con el más alto valor del elemento de matriz ($\|U^2\|^2 = 0.9349$ [1]) para esa transición. La hipersensibilidad de dicha transición indica una fuerte interacción con el entorno químico (grupo de ligandos).

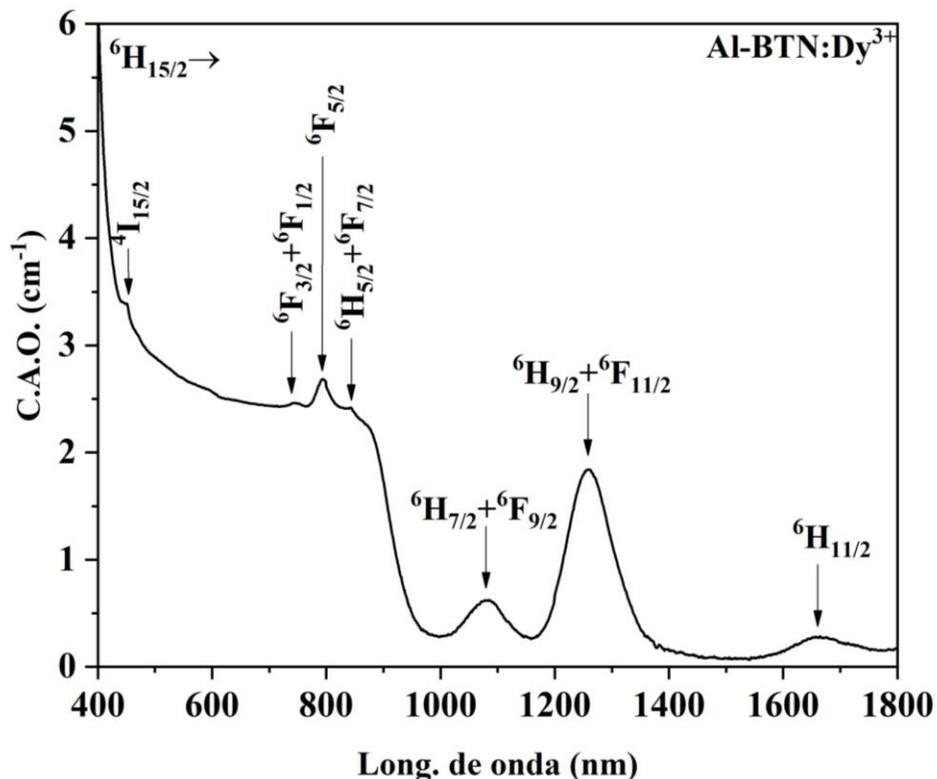


Fig. 5.2.1 Espectro de absorción del vidrio Al-BTN:Dy³⁺.

5.3 Análisis Judd-Ofelt

Los parámetros Judd-Ofelt (JO), Ω_2 , Ω_4 , y Ω_6 , de los iones de Dy^{3+} inmersos en el vidrio Al-BTN fueron determinados a partir de un ajuste por mínimos cuadrados entre las intensidades experimentales (S_{exp}) obtenidas a partir de un análisis sistemático de su espectro de absorción, ver **Fig. 5.2.1**, y de los cuadrados de los elementos de matriz doblemente reducidos, $\|U^{(t)}\|^2$ reportados por Jayasankar [1]. Los errores asociados a los parámetros JO resultaron ser tres órdenes de magnitud menores y fueron calculados usando los residuales entre las intensidades de absorción experimentales (S_{exp}) y las calculadas (S_{cal}), refiriendo excelente confiabilidad a los valores Ω_2 , Ω_4 , y Ω_6 . Una vez determinadas las fuerzas del oscilador experimentales (f_{exp}) con los parámetros JO (Ω_t con $t = 2, 4$ y 6) el índice de refracción (n) y la concentración de iones (N), se obtuvieron los parámetros radiativos de absorción por dipolo eléctrico: intensidades calculadas (S_{cal}) y fuerzas del oscilador calculadas (f_{cal}). Ninguna transición de absorción mostró contribución por dipolo magnético de acuerdo con las Reglas de Selección reportadas en las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) de la referencia [2].

Los parámetros JO mostraron la tendencia $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$. Dado que el parámetro Ω_2 presenta el máximo valor de entre los tres parámetros JO, los sitios presentan una significativa pérdida de centrosimetría y la naturaleza de los enlaces Dy-O es preferentemente covalente. El valor intermedio del parámetro Ω_6 indica una adecuada mezcla de estados de diferente paridad y moderado acoplamiento ion-red. Los parámetros JO y demás parámetros radiativos de absorción son mostrados en la **Tabla 5.3.1**.

Tabla 5.3.1 Parámetros radiativos de absorción: longitudes de onda baricentro (λ_b^{abs} , nm), energía de transición (E , cm^{-1}), intensidades de absorción experimentales (S_{exp} , $\times 10^{-20} cm^2$) y calculadas (S_{cal} , $\times 10^{-20} cm^2$), fuerzas del oscilador dipolar experimentales (f_{exp} , $\times 10^{-6} cm^2$) y calculadas (f_{cal} , $\times 10^{-6} cm^2$) de las transiciones observadas en el espectro de absorción del vidrio Al-BTN: Dy^{3+} junto con los residuales ($\times 10^{-20} cm^2$) y el rms del ajuste JO. Se muestran también los parámetros JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) acompañados de sus respectivos errores experimentales.

Transición	λ_b^{abs}	E	S_{exp}	S_{cal}	f_{exp}	f_{calc}	Residuales
${}^6H_{15/2} \rightarrow$							
${}^6H_{11/2}$	1666	6002	2.159	2.323	1.133	1.219	0.162
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	1265	7905	1.219	1.217	8.426	8.414	0.016
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	1081	9250	2.250	2.286	1.820	1.850	0.036
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	890	11235	1.644	1.478	1.615	1.452	0.166
${}^6F_{5/2}$	795	12578	0.673	0.645	0.740	0.709	0.027
${}^6F_{1/2}, {}^6F_{3/2}$	747	13386	0.101	0.114	0.118	0.133	0.013
Desviación rms ($\times 10^{-8}$)		± 8.522					
Parámetros JO ($\times 10^{-20} cm^2$)							
Ω_2		11.29 ± 0.025					
Ω_4		1.02 ± 0.057					
Ω_6		1.86 ± 0.067					

5.4 Emisión

El espectro de emisión de los iones de Dy^{3+} en la matriz Al-BTN, se obtuvo excitando a los iones hacia los estados traslapados ${}^4K_{17/2} + {}^4I_{13/2} + {}^4F_{7/2}$ desde el estado basal ${}^6H_{15/2}$ a 386 nm, ver **Fig. 5.4.1**. El espectro de emisión se despliega desde 425 nm hasta 775 nm. Se observaron cinco bandas centradas en 453 nm, 481 nm, 574 nm, 664 nm y 754 nm asociadas a las transiciones: ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$, respectivamente, las cuales fueron identificadas por comparación de energías con las reportadas en [1]. La banda de emisión asociada a la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ se despliega dentro del rango espectral del PUV siendo apenas perceptible, mientras que tres de las bandas observadas corresponden a la región visible: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (azul), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (amarillo), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (rojo), y una más de muy baja intensidad, se registró en la región CIR ${}^4F_{9/2}$

→ ${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$. La banda centrada a 574 nm presenta la mayor intensidad de emisión infiriéndose que es la transición con mayor probabilidad láser de los iones de Dy^{3+} .

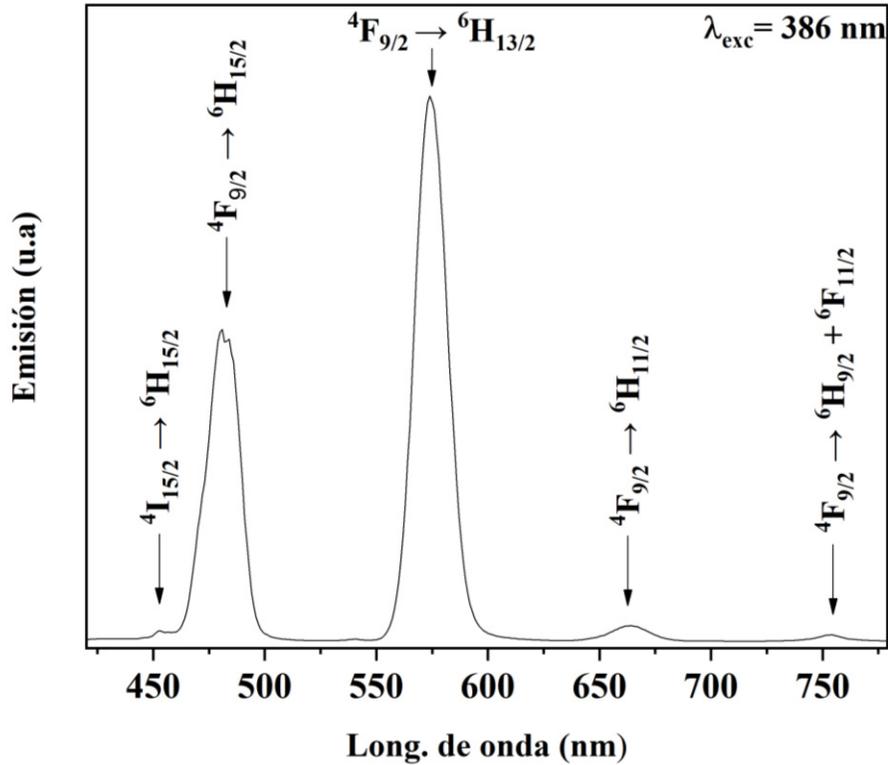


Fig. 5.4.1 Espectro de emisión de la matriz Al-BTN:Dy³⁺ (1% molar).

Un esquema de los niveles Stark y transiciones de los iones de Dy^{3+} , es mostrado en la Fig. 5.4.2. con el objetivo de proporcionar claridad a la dinámica de las transiciones observadas en los espectros de excitación y fluorescencia. Una vez excitados los iones de Dy^{3+} hacia los estados excitados traslapados ${}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$, se presenta un decaimiento multifonónico hacia el nivel ${}^4\text{I}_{15/2}$ desde donde se observa una muy débil emisión cian-azul hacia el estado basal, ${}^6\text{H}_{15/2}$, ver Fig. 5.4.1. Inmediatamente, un rápido decaimiento no radiativo se genera desde el nivel ${}^4\text{I}_{15/2}$ hacia el nivel ${}^4\text{F}_{9/2}$ desde donde se producen las emisiones: azul (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$), amarillo (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$), roja (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$) y CIR (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$). Por condiciones de resonancia existe la posibilidad de que la transición de decaimiento en el CIR (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$) induzca dos reabsorciones internas por relajación cruzada: ${}^6\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$ y ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$. Finalmente, es preciso mencionar que, de acuerdo

al esquema de niveles y transiciones, **Fig. 5.4.2**, el sistema Al-BTN:Dy³⁺ podría constituir un sistema láser de cuatro pasos si se bombeara a los iones de Dy³⁺ directamente hacia el estado excitado ⁴I_{15/2}.

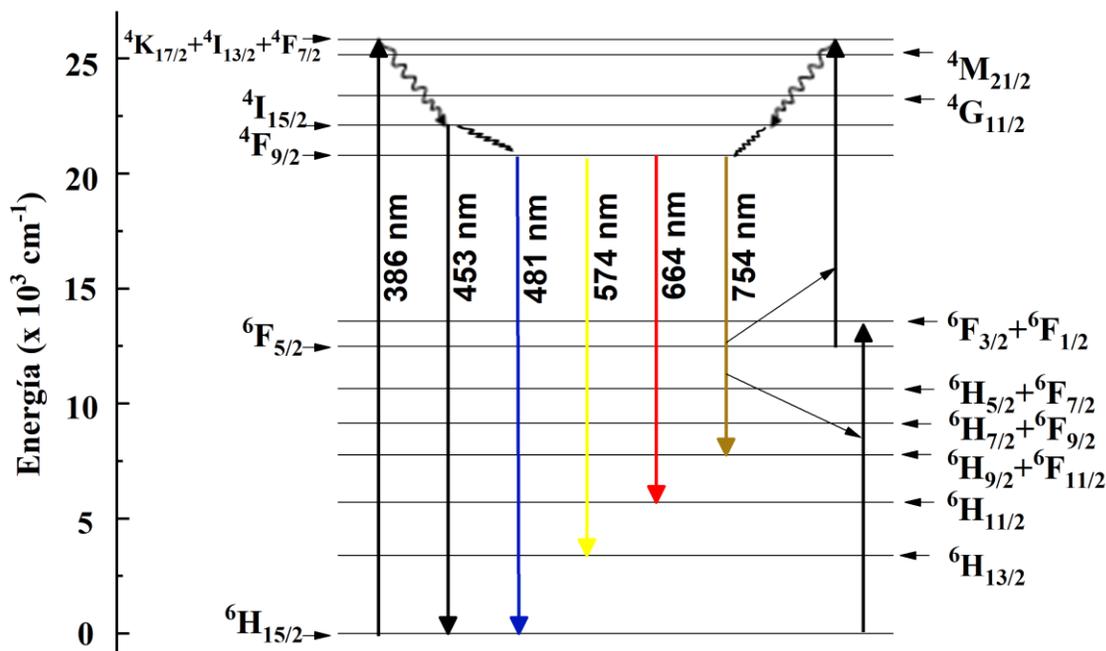


Fig. 5.4.2 Esquema de niveles Stark y transiciones: excitación (\uparrow), emisión (\downarrow), decaimiento no radiativo (\sim) y reabsorción por relajación cruzada (\rightleftarrows) del sistema Al-BTN:Dy³⁺.

Con los parámetros JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , las longitudes de onda de las transiciones de absorción y emisión observadas, y los elementos de matriz $\|U^{(t)}\|^2$ [1], fueron obtenidos los principales parámetros espectroscópicos de fluorescencia que caracterizan el comportamiento radiativo de los iones de Dy³⁺ en el vidrio Al-BTN, los cuales se reportan en la **tabla 5.4.1**. Todas las transiciones se asumen como radiativas de acuerdo a la teoría JO.

Tabla 5.4.1 Principales parámetros espectroscópicos de emisión de los iones de Dy^{3+} en el vidrio Al-BTN: longitudes de onda pico de emisión (λ_e^b , nm), probabilidad de transición radiativa por contribuciones dipolar eléctrica (A_{de} , s^{-1}), dipolar magnética (A_{dm} , s^{-1}) y total ($A = A_{de} + A_{dm}$, s^{-1}), distribución de fluorescencia radiativa (β_R , %), vida media radiativa (τ_{rad} , μ_s) de los niveles considerados junto con la vida media experimental (τ_{exp} , μ_s) del nivel ${}^4F_{9/2}$ y eficiencia cuántica de la transición láser ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (η , %).

Transition	λ_e^b	A_{de}	A_{dm}	A	β_R	τ_R
${}^6H_{13/2} \rightarrow$ ${}^6H_{15/2}$	2949	11	12	24	1.00	40646
${}^6H_{11/2} \rightarrow$ ${}^6H_{15/2}$ ${}^6H_{13/2}$	1750 4307	33 3	7	33 10	0.76 0.24	22814
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2} \rightarrow$ ${}^6H_{15/2}$ ${}^6H_{13/2}$ ${}^6H_{11/2}$	1287 2355 4871	974 80 8	6	974 80 15	0.90 0.08 0.02	933
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2} \rightarrow$ ${}^6H_{15/2}$ ${}^6H_{13/2}$ ${}^6H_{11/2}$ ${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	1093 1778 3056 7251	321 327 32 2	3	321 327 32 5	0.47 0.47 0.05 0.01	1452
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2} \rightarrow$ ${}^6H_{15/2}$ ${}^6H_{13/2}$ ${}^6H_{11/2}$ ${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$ ${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	938 1401 2091 3461 8174	486 53 181 33 2	2	486 53 181 33 4	0.64 0.07 0.24 0.04 0.01	1317
${}^6F_{5/2} \rightarrow$ ${}^6H_{15/2}$ ${}^6H_{13/2}$ ${}^6H_{11/2}$ ${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$ ${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$ ${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	800 1114 1510 2115 2986 5440	195 83 21 68 18 1	4	195 83 21 68 18 5	0.50 0.21 0.06 0.17 0.05 0.01	2534
${}^6F_{1/2,3/2} \rightarrow$ ${}^6H_{15/2}$ ${}^6H_{13/2}$ ${}^6H_{11/2}$ ${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	736 994 1297 1720	155 510 229 111		155 510 229 111	0.13 0.42 0.19 0.09	827

${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	2255	144	144	0.12	
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	3421	55	55	0.04	
${}^6\text{F}_{5/2}$	14641	0.06	0.29	0.36	0.0003
					τ_{rad} τ_{exp} η
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$					1498 429 29
${}^6\text{H}_{15/2}$	481	76	76	0.11	
${}^6\text{H}_{13/2}$	575	488	488	0.74	
${}^6\text{H}_{11/2}$	663	53	53	0.08	
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	754	26	26	0.04	
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	834	12	12	0.02	
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	954	3	3	0.00	
${}^6\text{F}_{5/2}$	1156	6	6	0.01	
${}^6\text{F}_{1/2,3/2}$	1322	0.06	0.06	0.00	
${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$					5169
${}^6\text{H}_{15/2}$	452	132	132	0.68	
${}^6\text{H}_{13/2}$	540	30	30	0.16	
${}^6\text{H}_{11/2}$	616	16	16	0.08	
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	698	11	11	0.06	
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	772	4	4	0.02	
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	874	0.04	0.04	0.00	
${}^6\text{F}_{5/2}$	1041	0.12	0.12	0.00	
${}^6\text{F}_{1/2,3/2}$	1173	0.03	0.03	0.00	
${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow$					3303
${}^6\text{H}_{15/2}$	428	153	153	0.51	
${}^6\text{H}_{13/2}$	503	36	36	0.12	
${}^6\text{H}_{11/2}$	571	2	2	0.01	
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	640	63	63	0.21	
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	702	22	22	0.07	
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	785	21	21	0.07	
${}^6\text{F}_{5/2}$	918	0.1	0.1	0.00	
${}^6\text{F}_{1/2,3/2}$	1020	0.29	0.29	0.00	
${}^4\text{F}_{9/2}$	4456	5	5	0.02	
${}^4\text{I}_{15/2}$	7782	0.56	0.56	0.00	
${}^4\text{M}_{21/2} \rightarrow$					2685
${}^6\text{H}_{15/2}$	397	114	114	0.31	
${}^6\text{H}_{13/2}$	462	5	5	0.01	
${}^6\text{H}_{11/2}$	518	23	23	0.06	
${}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{F}_{11/2}$	287	192	192	0.52	
${}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{F}_{9/2}$	624	31	31	0.08	
${}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{F}_{7/2}$	689	0	0	0.00	
${}^6\text{F}_{5/2}$	789	0	0	0.00	
${}^6\text{F}_{1/2,3/2}$	863	0	0	0.00	
${}^4\text{F}_{9/2}$	2484	5	5	0.01	

${}^4I_{15/2}$	3262	2		2	0.01
${}^6G_{11/2}$	5615	0.3		0.3	0.00
${}^4I_{13/2}, {}^4F_{7/2}, {}^4K_{17/2} \rightarrow$					171
${}^6H_{15/2}$	387	909		909	0.16
${}^6H_{13/2}$	448	254		254	0.04
${}^6H_{11/2}$	501	1150		1150	0.20
${}^6H_{9/2}, {}^6F_{11/2}$	554	2043		2043	0.35
${}^6H_{7/2}, {}^6F_{9/2}$	599	1104		1104	0.19
${}^6H_{5/2}, {}^6F_{7/2}$	659	178		178	0.03
${}^6F_{5/2}$	754	56		56	0.01
${}^6F_{1/2,3/2}$	816	45		45	0.01
${}^4F_{9/2}$	2135	51	14	65	0.01
${}^4I_{15/2}$	2685	6	12	18	0.00
${}^6G_{11/2}$	4099	10		10	0.00
${}^4M_{21/2}$	15182	0.15		0.15	0.00

De acuerdo con la **Tabla 5.4.1**, los niveles Stark ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^4I_{15/2}$ y ${}^4G_{11/2}$ presentan las vidas medias radiativas más grandes de 40,646; 22,814; 2,534; 5,169 y 3,303 μ_s , respectivamente, y valores más altos de distribución de fluorescencia (β_R) de acuerdo con el formalismo JO que considera que todas las transiciones son radiativas, no obstante, ninguna emisión fue observada desde estos niveles. Como se puede apreciar en la **Fig. 5.4.2**, el intervalo de energía entre el nivel ${}^4F_{9/2}$ hacia el nivel ${}^6F_{1/2,3/2}$ es grande, sin embargo, no se registró fluorescencia por lo que se trata de una transición no radiativa. En consecuencia, cualquier transición de menor energía a aquélla de la transición ${}^4F_{9/2} \rightsquigarrow {}^6F_{3/2,1/2}$ ($\sim 7\,564\text{ cm}^{-1}$) es no radiativa. Tal situación confirma el decaimiento multifonónico desde los estados excitados traslapados ${}^4K_{17/2} + {}^4I_{13/2} + {}^4F_{7/2}$ hacia el nivel ${}^4I_{15/2}$. Por tanto, los niveles ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^4I_{15/2}$ y ${}^4G_{11/2}$ se encuentran termalizados con energías de transición secuencial menores a $7,564\text{ cm}^{-1}$. En tanto que, la transición no radiativa ${}^4I_{15/2} \rightsquigarrow {}^4F_{9/2}$ favorece la generación de las emisiones en el visible: azul (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$), amarilla (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), roja (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$) y la CIR (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$). De la **Tabla 5.4.1**, la más alta distribución de fluorescencia se reporta para la emisión amarilla a 575 nm ($\beta_{rad} = 74\%$) correspondiente a la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$. Por tanto, la única transición con posibilidad de actividad láser del ion Dy^{3+} , es la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ aún con una vida media del nivel ${}^4F_{9/2}$ (1,498 μ_s) menor a aquéllas determinadas para los niveles ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^4I_{15/2}$ y ${}^4G_{11/2}$.

5.5 Línea láser 4F9/2 → 6H13/2

Los parámetros espectroscópicos de la línea láser de los iones de Dy³⁺ (⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}) inmersos en la matriz Al-BTN son comparados en la **Tabla 5.5.1** con aquéllos reportados para otros vidrios con concentraciones similares del ion óptico y con un adecuado rendimiento cuántico.

Se obtuvieron altos valores del parámetro Ω_2 para los vidrios TSWD8 [5], Mg [6] y Al-BTN:Dy³⁺ respecto al resto de los reportados, revelando alta asimetría de los sitios de Dy³⁺. El muy alto valor del parámetro Ω_2 ($11.29 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) para el vidrio Al-BTN:Dy³⁺ indica un alto grado de asimetría del campo ligando alrededor de los iones de Dy³⁺ y dominio de covalencia en los enlaces Dy-O. Este alto valor de Ω_2 respecto a los otros parámetros JO, se puede atribuir a la presencia de aniones de baja electronegatividad como el O²⁻ (3.44), que promueven una polarizabilidad moderada y, con ello, el carácter covalente de los enlaces Dy-O [2, 7].

Tabla 5.5.1 Parámetros espectroscópicos de la transición láser ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}, longitud de onda (λ , nm), energía (E , cm⁻¹), distribución de fluorescencia (β_R , %), vida media (τ_{rad} , μs) y experimental (τ_{exp} , μs), eficiencia cuántica (η , %), parámetros JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, x 10⁻²⁰ cm²), y su tendencia.

Vidrios activados con Dy ³⁺	λ	E	β	τ_{rad}	τ_{exp}	η	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Tendencia
Al-BTN:Dy ³⁺	575	17391	74	1498	429	29	11.29	1.02	1.86	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
GeBaGa [3]	573	17452	72	656*	348	53	8.73	1.44	1.33	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
BBaGa [3]	573	17452	69	1095*	515	47	5.92	1.18	1.81	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
AEBT [4]	575	17391	61	287	245	85	4.97	2.96	1.57	$\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$
TSWD8 [5]	574	17421	58	310	120	39	12.09	2.55	3.27	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
Mg [6]	573	17452*	79	1750	840	62	11.02	0.20	2.25	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$

*Valores calculados a partir de los datos reportados en la fuente.

A pesar de la distribución de fluorescencia de la transición láser ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} (74%) para el vidrio Al-BTN:Dy³⁺, el valor más alto de la vida media radiativa del nivel ⁴F_{9/2} (1,498 μs) respecto a la vida media experimental (429 μs), resultó en una importante disminución de la eficiencia cuántica (29%) de la emisión láser. Esta significativa disminución de la eficiencia

cuántica en el vidrio Al-BTN:Dy³⁺ se debe, por una parte, a una alta producción de fonones en la matriz Al-BTN por fuerte acoplamiento ion-red de acuerdo con el valor intermedio del parámetro Ω_6 como muestra la tendencia resultante ($\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$) que también verifican los vidrios reportados en las referencias [4], [6] y [7]. De acuerdo con la **Fig. 5.4.2**, existe una competencia entre las transiciones debidas a relajación cruzada entre la transición ${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^4K_{17/2} + {}^4I_{13/2} + {}^4F_{7/2}$ que puebla el nivel emisor láser ${}^4F_{9/2}$, y la transición ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2} + {}^6F_{1/2}$ que puede mitigar la emisión estimulada en el amarillo. Las vidas medias radiativa y experimental de los vidrios Mg [6] y aquéllas del presente trabajo, difieren por un orden de magnitud, sin embargo, a pesar de la semejanza de resultados, la eficiencia cuántica del vidrio Mg [6] (62%) es mayor que la correspondiente a la del vidrio analizado en el presente trabajo (29%) debido muy probablemente, a que la relajación cruzada ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2} + {}^6F_{1/2}$ que desfavorece las emisiones en el visible está siendo dominante como pudo suceder con el vidrio TSWD8 [5]. Por otra parte, el más fuerte acoplamiento ion-red en el vidrio Al-BTN:Dy³⁺, contribuyó a una mayor producción de fonones que, finalmente aniquilaron la fluorescencia de los iones de Dy³⁺, situación posiblemente asociada con la presencia de una mayor cantidad de hidroxilos y agua en la matriz Al-BTN que, como se sabe, exhiben una mayor energía vibracional en sus enlaces. Desafortunadamente, Ω_4 no informa de una propiedad estructural específica de forma aislada por lo que no es posible definir una conclusión respecto a este parámetro JO.

5.6 Conclusiones y perspectivas

5.6.1 Conclusiones

1. La matriz Al-BTN promovió un alto grado de asimetría en los sitios de Dy³⁺ atribuida al alto valor del parámetro Ω_2 revelando un buen desdoblamiento de niveles Stark.
2. La generación de enlaces covalentes Dy-O, indicada por el más alto valor del parámetro Ω_2 , verifica una baja electronegatividad del anión O²⁻ respecto a los demás iones presentes en la matriz, situación que indujo muy probablemente, una polarizabilidad moderada.

3. El fuerte acoplamiento ion-red en el vidrio Al-BTN:Dy³⁺ indicado por el valor intermedio del parámetro Ω_6 , revela una mayor mezcla de estados de paridad opuesta evidenciando también, una mayor producción de fonones por la presencia de grupos hidroxilos y agua que contribuyó a la aniquilación de la fluorescencia de los iones de Dy³⁺. Se infiere de dicha situación que, el vidrio Al-BTN:Dy³⁺ no alcanzó una buena estabilidad estructural después del envejecimiento.
4. La mayor probabilidad de ocurrencia de la transición ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$ respecto a la transición ${}^6\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$, ambas por relajación cruzada, pudo contribuir al empobrecimiento de la emisión estimulada en el amarillo a ~ 570 nm.
5. En conclusión, la matriz Al-BTN no presentó las propiedades estructurales que favorecieran la fluorescencia de los iones de Dy³⁺ para aplicación láser en el amarillo debido a una polarización moderada, mayor producción de fonones en la matriz Al-BTN, y a transición por relajación cruzada que induce despoblación del nivel emisor láser ${}^4\text{F}_{9/2}$.

5.6.2 Perspectivas

En un futuro trabajo se buscaría principalmente, procesar una matriz con baja producción de fonones mediante la selección de componentes y su participación molar. Una propuesta concreta sería incrementar la concentración de aluminio y disminuir la concentración de boro.

Por otra parte, sabemos que la participación de iones de mayor radio, incrementan la asimetría en el vidrio para un mejor desdoblamiento Stark al mismo tiempo que se promueve la covalencia de los enlaces Dy-O. En adición, se podrían procesar una serie de vidrios donde se varíe la concentración de iones de Dy³⁺. Con dichas propuestas es posible determinar cuál es la concentración de iones de Dy³⁺ y de componentes que mejoren la eficiencia cuántica de la transición láser (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) en el amarillo (~ 570 nm).

Referencias

- [1] C.K. Jayasankar y E. Rukmini, *Spectroscopic investigations of Dy³⁺ ions in borosulphate glasses*, Physica B, 240 (1997) 237-288.
- [2] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, *Spectra Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, and Yb³⁺*, The Journal of Chemical Physics, 42 (1965) 3797.
- [3] B.T. Huy, N.T. Min-Ho, J. Lim, Y. Lee, N.T. Thani, V.X. Quang, T.T. Hoai, N.A. Hong, *Application of Judd-Ofelt Theorys to Dy³⁺ Doped Flouroborate/Shulphate Glasses*, Journal of the Korean Physical Society, 59 (2011) 3300-3307.
- [4] Wojciech A. Pisarski, *Judd-Ofelt Analysis and Emission Properties of Dy³⁺ Ions in Borogermanate Glasses*, Materials, 15 (2022), 9042
- [5] K. Siva Rama Krishna Reddy, K. Swapna, S. Mahamuda, M. Venkateswarlu, A. S. Rao y G. Vijaya Prakash, *Investigation on structural and luminescence features of Dy³⁺ ions doped alkaline-earth boro tellurite glasses for optoelectronic devices*, Optical Materials, 85 (2018) 200-210.
- [6] V. Himamaheswara Rao, P. Syam Prasad, M. Mohan Babu, P. Venkateswara Rao, T. Santyanarayana, L. F. Santos y N. Veeraiah, *Spectroscopic studies of Dy³⁺ ion doped tellurite glasses for solid state lasers and white LEDs*, Spectrochimica Acta Parte A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 173 (2017), 857-864.
- [7] Naick, B.N., Damodaraiah, S., Prasad, V.R., Lakshmi, R.P.V. and Ratnakaram, Y.C. *Judd-Ofelt analysis and luminescence studies on Dy³⁺ doped different phosphate glasses for white light emitting material applications*, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 192 (2019) 162874.
- [8] C. Calahoo and L. Wondraczec, *Ionic Glases: Structure, properties and Classification*, Journal of Non-Crystalline Solids: X, 8 (2020) 100054.

ANEXO I

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 experimentales, f_{exp} (1.7), de cada una de las bandas de absorción del ión de TR³⁺ observadas 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_{cal} es proporcional a los elementos de matriz doblemente reducidos:

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

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:

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

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 a determinar:

$$y = a_2 \Omega_2 + a_4 \Omega_4 + a_6 \Omega_6 \dots \dots \dots (A3)$$

siendo a_2, a_4, a_6 los coeficientes de los parámetros de intensidad, Ω_t con $t = 2,4,6$, donde los subíndices sirven de elementos de identificación.

Como se sabe, la desviación, δ_i , entre los datos registrados experimentalmente, Y , y los valores esperados de la recta definida por (A3), y_i , puede ser obtenida con la siguiente relacion:

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

Si el número de parejas para cada evento i es $N = \sum_{i=1}^N (y_i, x_i) = 3$, $f_{cal} \rightarrow y_i$, $f_{exp} \rightarrow Y_i$, $x_i \rightarrow \Omega_t$ con $t = 2,4,6$, y $a_i \rightarrow \|U^{(t)}\|^2$, entonces los parámetros $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ pueden ser obtenidos por el método de mínimos cuadrados. Por ejemplo, para una transición de absorción i observada, la expresión (A4) se traduce como:

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

cuyo cuadrado es:

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

La suma de los cuadrados de las desviaciones individuales $[\delta_i]^2$ entre los datos esperados o calculados, f_{cal} , y los observados, f_{exp} , es:

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

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 :

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

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

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

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

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

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

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

Una vez determinados los parámetros de intensidad JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , es posible calcular las intensidades de las transiciones de absorción por dipolo eléctrico, f_{cal} (1.6).

La calidad del ajuste la evalúa el *rms*:

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

donde las desviaciones entre f_{cal} y f_{exp} son $\delta_i = |f_{cal} - f_{exp}|$ (cantidades residuales), No. niveles representa el número de bandas de absorción observadas mientras que No. parámetros JO son siempre tres: $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$. No obstante, también es posible considerar el total de bandas observadas en la expresión (A9).

En tanto que, el error experimental asociado a los parámetros $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, se determina directamente repitiendo el ajuste JO entre las cantidades residuales ($\Delta_i = |f_{cal} - f_{exp}|$) para cada transición observada de idéntica manera a (A8):

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

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

$$\Omega_2 \sum_{i=1}^N U_{2i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_4 \sum_{i=1}^N U_{4i}^2 U_{6i}^2 + \Omega_6 \sum_{i=1}^N U_{6i}^4 = \sum_{i=1}^N \Delta_i U_{6i}^2 \dots (A10)$$

En el caso de realizar el ajuste JO usando las intensidades experimentales, S_{exp} (1.3), y los elementos de matriz doblemente reducidos, $|\langle A|U^t|B\rangle|^2$, el sistema de ecuaciones (A8) se traduce en:

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

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

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

El error experimental asociado a los parámetros Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , se determina haciendo el ajuste JO con los residuales entre S_{cal} y S_{exp} ($\Delta_i = |S_{cal} - S_{exp}|$) para cada transición de idéntica manera a (A10):